Свиридовские чтения

В. В. Свиридов
(1931—2002)

Можно выделить четыре основных направления деятельности академика В. В. Свиридова: ученый, педагог, организатор, создатель крупнейшей научной школы в Республике Беларусь.

Весці НАН Беларусі.
Серыя хімічных навук.
2003. № 1. С. 121.

BELARUSIAN STATE UNIVERSITY
RESEARCH INSTITUTE
FOR PHYSICAL CHEMICAL PROBLEMS
CHEMICAL FACULTY
INORGANIC CHEMISTRY CHAIR

SVIRIDOV READINGS

A COLLECTION OF PAPERS

Issue 11

MINSK
BSU
2015

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

СБОРНИК СТАТЕЙ
Выпуск 11

МИНСК
БГУ
2015

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:
доктор химических наук, академик НАН Беларуси,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;
доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси,
профессор *С. К. Рахманов*;
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*;
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11 / редкол. : О. А. Ивашкевич (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2015. — 319 с. : ил.
ISBN 978-985-566-165-9.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в вузах. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым, а также направлениями работы развивающихся на базе института научных школ.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-566-165-9

© БГУ, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник статей «Свиридовские чтения», выпуск 11, включает статьи химиков – ученых и педагогов из научных учреждений и учебных заведений ряда стран. Он состоит из трех разделов и содержит статьи по химии гетерогенных и наноструктурных систем на основе неорганических соединений, химии молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам методики преподавания химии в вузах, включая задачи реформирования химического образования, организации учебного процесса, использования современных образовательных технологий и обсуждение содержания курсов химических дисциплин.

Объединение в одном сборнике научно-исследовательских и научно-методических работ представляется целесообразным, поскольку уровень научных исследований определяется квалификацией выполняющих их ученых, которая в свою очередь зависит от уровня подготовки, глубины знаний, умений и творческого потенциала специалистов, выпускаемых вузами.

Взаимодействие и сотрудничество ученых академических и отраслевых научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений и преподавателей высшей школы как в науке, так и в сфере образования поддерживал и укреплял известный белорусский ученый-химик и педагог, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, создатель крупной школы в области неорганической химии и химии твердого тела Вадим Васильевич Свиридов (1931–2002). Под его руководством защитили диссертации более 70 кандидатов и 6 докторов химических наук. Более 35 лет В. В. Свиридов возглавлял кафедру неорганической химии химического факультета БГУ, был одним из создателей НИИ физико-химических проблем БГУ и его директором (1979–1993), входил в состав двух научных советов Академии наук СССР, был заместителем председателя совета Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь, председателем трех советов по защите диссертаций, членом редакционных коллегий нескольких журналов и главным редактором журнала «Хімія: праблемы выкладання», членом экспертного совета ВАК Беларуси. По его инициативе было создано и около десяти лет успешно работало научно-методическое объединение преподавателей общей и неорганической химии вузов республики.

Представленные в сборнике статьи являются продолжением направлений научно-исследовательской и научно-методической деятельности В. В. Свиридова и коллективов, которые он возглавлял.

Тематика научных статей отражает современные и важные проблемы химии твердотельных неорганических, металлоорганических и органических соединений, наиболее востребованных в разных отраслях промышленности. В сборнике широко представлены современные методы неорганического и органического синтеза: золь-гель технологии, высокотемпературный и электрохимический синтез, получение разнообразных комплексных соединений и т. д. Важно подчеркнуть нашедшие отражение в многочисленных статьях проблемы управления структурой продуктов синтеза, определяющей их свойства. В числе таких продуктов рассмотрены наночастицы металлов и их оксидов, многокомпонентные системы оксидов, тонкопленочные материалы на основе металлов, оксидов и халькогенидов, металлокомплексы. По этим причинам сборник представляет большой интерес для материаловедов.

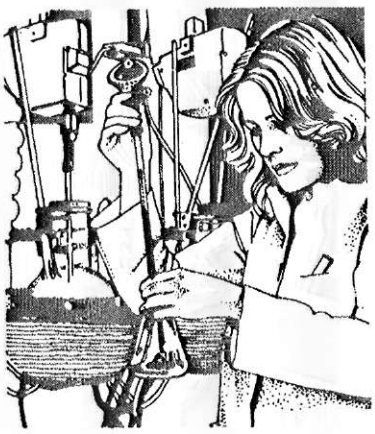
Обращает на себя внимание прослеживаемый в статьях факт интеграции разных химических дисциплин, что обеспечивает синтез новых по составу и структуре материалов, а также дает возможность использовать разнообразные методы исследования из арсенала ряда химических наук (неорганическая, физическая, аналитическая, квантовая, органическая химия, электро- и нанохимия, химия твердого тела, биохимия и др.).

В разделе по организации учебного процесса и преподаванию химии в высшей школе обсуждается роль химии в современном обществе, содержание химического образования в вузах, проблемы непрерывного химического образования в системе «средняя школа – вуз – послеуниверситетское образование», процессы модернизации системы образования в высшей и средней школе, проблемы повышения качества подготовки специалистов-химиков (ученых, учителей и преподавателей, инженеров), обладающих багажом глубоких знаний, навыков, умений и способных к самообразованию, к принятию нетрадиционных и ответственных решений.

Сборник представляет интерес для ученых-химиков, преподавателей разных химических дисциплин, студентов старших курсов, магистрантов и аспирантов, а также для инженеров – разработчиков новых материалов и технологий.

I

ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ



УДК 640.123, 640.145

**Н. Е. АКУЛИЧ, Н. П. ИВАНОВА,
И. И. КУРИЛО, И. М. ЖАРСКИЙ**

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВАНАДАТОВ ВИСМУТА И КАЛЬЦИЯ

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Сольвотермическим методом и спеканием порошков оксидов металлов синтезированы ванадаты $BiVO_4$, $Ca_4V_2O_9$ и $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$. Дисперсность синтезированного пигмента $BiVO_4$ составляет 10–0,5 мкм$^{-1}$, маслоемкость первого рода – 14 г/100 г. Определена эффективная энергия активации процесса растворения стали 08кп в суспензии пигмента ванадата висмута, значения которой составляют 18–48 кДж/моль, что характерно для диффузионной кинетики с замедленной стадией отвода катионов железа от металлической поверхности. Значения pH водных суспензий пигментов $BiVO_4$, $Ca_4V_2O_9$ и $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ находятся в пределах 5,6–11,8, что обеспечивает устойчивость углеродистой стали к коррозии. При введении порошков пигментов в количестве 5 г/дм^3 в 3 % раствор хлорида натрия ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 9 раз в суспензии пигмента $Ca_4V_2O_9$, в 11 раз в суспензии пигмента $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ и в 83 раза в суспензии пигмента $BiVO_4$.

Metal vanadates $BiVO_4$, $Ca_4V_2O_9$ and $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ have been synthesized by solvotermical method and sintering of metal oxide powders. Dispersity of synthesized pigment $BiVO_4$ equals to 10–0,5 μm^{-1}, an oil absorption of the first kind makes 14 g/100 g. The effective activation energy of the process of carbon steel anode oxidation in suspension of bismuth vanadate pigment has been determined, the values of which consists of 18–48 kJ/mol, that is typical to diffusion kinetics with slow step of iron cations removal from the metal surface. The pH values of aqueous suspensions of pigments are in the region ab 5,6–11,8 that provides stability of carbon steel. The introduction of $Ca_4V_2O_9$, $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ and $ViVO_4$ pigment powders in concentration of 5 g/dm^3 into 3 % sodium chloride solution decreases the corrosion current in 9, 11 and 83 times, respectively.

Ключевые слова: ванадат висмута; пигмент; суспензия; ток коррозии; энергия активации.

Keywords: bismuth vanadate; pigment; suspension; corrosion current; activation energy.

Атмосферной коррозии подвержены все металлоконструкции, эксплуатируемые на открытом воздухе: трубопроводы и емкостное оборудование надземного расположения, металлические части строений, опор, мостов, эстакад и портовых сооружений. Защита от коррозии – основное условие увеличения срока службы металлических конструкций.

Из применяемых на практике методов защиты от атмосферной коррозии наиболее распространено и достаточно эффективно нанесение защитных лакокрасочных материалов. В состав лакокрасочного покрытия входят пленкообразующие вещества, наполнители, пигменты, пластификаторы, растворители, катализаторы. Покрытия такого рода не только хорошо защищают от коррозии металлические конструкции и изделия в различных атмосферах, но благодаря наличию пигментов придают им декоративный вид [1].

В настоящее время в связи со сложившимися экологическими требованиями приоритетным направлением является разработка и производство нетоксичных и менее токсичных антикоррозионных пигментов. В качестве новых пигментов предлагается использовать ортованадаты таких металлов, как висмут, кальций, цинк и другие [2, 3], ввиду их лучших экологических характеристик по сравнению с хроматными пигментами, такими как хромат кальция $CaCrO_4$, хромат бария $BaCrO_4$, хромат стронция $SrCrO_4$, хроматы цинка ($ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$, $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$) и хромат свинца $PbCrO_4 \cdot PbO$. Отсутствие в литературе сведений по электрохимическому поведению углеродистой стали при наличии в коррозионной среде ванадатов металлов свидетельствует об актуальности проводимых исследований.

Целью работы является синтез и исследование влияния ингибирующих свойств ванадатов висмута и кальция на процесс анодного окисления углеродистой стали в 3 % растворе NaCl.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пигмент $BiVO_4$ синтезировали по методике сольвотермического метода путем смешивания растворов ортованадата натрия и подкисленного раствора нитрата висмута с последующим выщелачиванием осадка и его прокаливанием при температуре 500 °С в течение 1 ч [4]; пигмент $Ca_4V_2O_9$ получали спеканием порошков оксидов кальция и ванадия при 1300 °С в течение 10 мин [5]; смешанный пигмент $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ в соотношении 1 : 4 получали сольвотермическим методом из водных растворов ортованадата натрия, сульфата кальция и нитрата висмута с последующим прокаливанием при 70 °С в течение 1 ч.

Маслоемкость первого рода, определяемую по минимальному количеству масла (в г или $см^3$), требующемуся для смачивания 100 г пигмента и получения густой пасты, определяли по ГОСТ 21119.8–75.

Исследование дисперсности полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analysette 22. Диапазон измерения прибора составляет 0,1–602,5 мкм.

Дисперсность синтезированного пигмента рассчитывали по формуле

$$D = 1/r, \quad (1)$$

где r – линейный размер частиц пигмента в преобладающей фракции.

Цвет синтезированных порошков определяли по каталогу RAL [6].

Значение pH водной суспензии пигментов находили по ГОСТ 21119.3–91 из результатов двух определений при комнатной температуре.

Определение энергии активации анодного процесса растворения углеродистой стали в суспензии пигментов проводили температурно-кинетическим методом [7]. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые записывали на потенциостате ISP-PRO в комплекте с компьютером при температуре (T) 20; 40; 50; 60 °С в суспензии $BiVO_4$ с концентрацией пигмента 3 г/дм^3 в 3 % растворе NaCl при перемешивании. Вспомогательным электродом служил платиновый, электродом сравнения – хлорсеребряный. Затем поляризационные кривые представляли в координатах $\lg i - 1/T$ при различных значениях перенапряжения η. Угловые коэффициенты полученных прямых, равные $A/2{,}3R$, позволяют рассчитать значения энергии активации.

Для оценки ингибирующих свойств синтезированных пигментов использовали электрохимический метод. Катодные и анодные поляризационные кривые, отражающие поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп площадью 1 см^2 в перемешиваемой суспензии пигмента в 3 % растворе NaCl, записывали с использованием потенциостата марки ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Потенциостатические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. После погружения образца в исследуемый раствор определяли величину равновесного потенциала в течение 5–10 мин. Затем через каждые 10 мВ до поляризации ± 100 мВ и через каждые 50 мВ до ± 700мВ измеряли значение тока с выдержкой 1 мин. Измерения проводили при температуре 15–22 °С. Поляризационные кривые построены по трем параллельным опытам в шкале стандартного водородного электрода.

Токи коррозии углеродистой стали 08кп в суспензии пигмента определяли графически методом экстраполяции прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, построенных в тафелевских координатах [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный порошок ванадата висмута имеет ярко-желтую окраску. Номер цвета по каталогу RAL для пигмента $BiVO_4$ 1021 (rape yellow), для пигмента $Ca_4V_2O_9$ – 9016 (traffic white), для пигмента $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ в соотношении 1 : 4 – 2013 (perl orange) [6].

Частицы синтезированного ванадата висмута имеют форму, близкую к сферической. Размер зерен в преобладающей фракции (57 %) составляет 0,1– 2,0 мкм, дисперсность пигмента $BiVO_4$ – 10–0,5 мкм$^{-1}$.

Значения эффективной энергии активации анодного процесса растворения стали 08кп в 3 % NaCl и в суспензии пигмента $BiVO_4$, прокаленного при 500 °С, с концентрацией 3 г/дм^3 приведены на рис. 1. Значения эффективной энергии активации анодного окисления углеродистой стали в 3 % NaCl, лежащие в интервале 40–78 кДж/моль, указывают на замедленную электрохимическую стадию растворения железа [7].

Эффективная энергия активации анодного процесса растворения стали 08кп в суспензии пигмента $BiVO_4$ в области перенапряжений 100–300 мВ несколько ниже и находится в пределах 25–48 кДж/моль (рис. 1, кривая *2*), что позволяет предположить, что анодная реакция контролируется стадией разряда ионов. В области перенапряжений 300–400 мВ эффективная энергия активации углеродистой стали в суспензии пигмента находится в пределах 18–26 кДж/моль, что характерно для диффузионной кинетики с замедлением стадии отвода катионов железа от поверхности и может косвенно указывать на адсорбцию пигмента на стали.

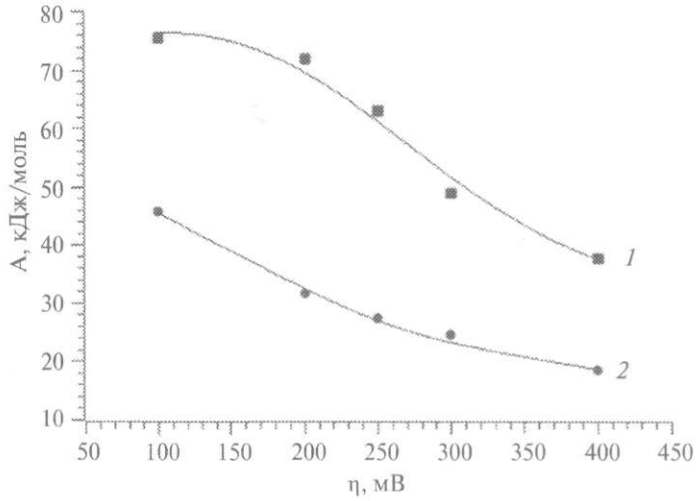


Рис. 1. Зависимость эффективной энергии активации (А) анодного процесса растворения углеродистой стали 08кп от перенапряжения (η):
1 – в 3 % NaCl; *2* – в суспензии пигмента $BiVO_4$ (3 г/дм^3)

Катодные и анодные потенциостатические кривые стали 08кп в суспензии при перемешивании представлены на рис. 2–4. Плотность тока коррозии стали 08кп в 3 % NaCl (рис. 2, кривые *1*, *1′*) составляет 2,51 мА/см^2.

Анодные и катодные поляризационные кривые углеродистой стали в суспензиях с исследуемыми пигментами сдвигаются в область меньших токов (см. рис. 3, 4). Ток коррозии углеродистой стали в суспензии $Ca_4V_2O_9$ в 3 % растворе NaCl составляет 0,28 мА/см^2 (рис. 2, кривые *3*, *3′*,), для пигмента $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ – 0,23 мА/см^2 (рис. 2, кривые *4*, *4′*). С введением $BiVO_4$,

прокаленного при 500 °С, ток коррозии стали уменьшается до 0,03 мА/см^2 (рис. 2, кривые *2*, *2′*). Однако пассивации углеродистой стали в исследуемых растворах не происходит.

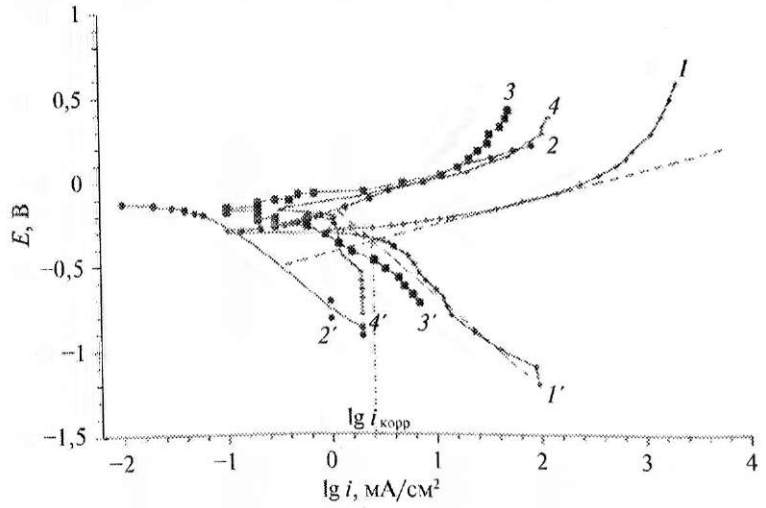


Рис. 2. Поляризационные кривые, иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 % растворе NaCl, содержащем 5 г/дм^3 пигмента:
1, *1′* – пигмент отсутствует; *2*, *2′* – суспензия $BiVO_4$; *3*, *3′* – суспензия $Ca_4V_2O_9$; *4*, *4′* – суспензия $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$

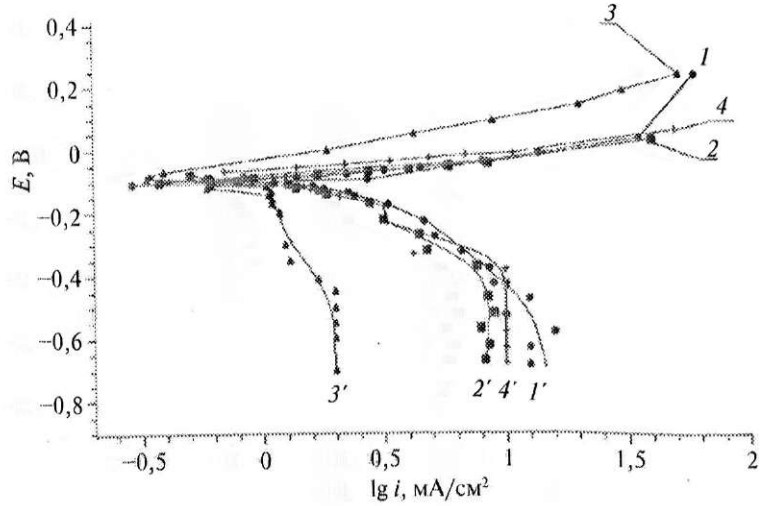


Рис. 3. Поляризационные кривые,
иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 % растворе NaCl,
содержащем пигмент $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ с концентрацией, г/дм^3:
1, *1′* – 1; *2*, *2′* – 2; *3*, *3′* – 3; *4*, *4′* – 5

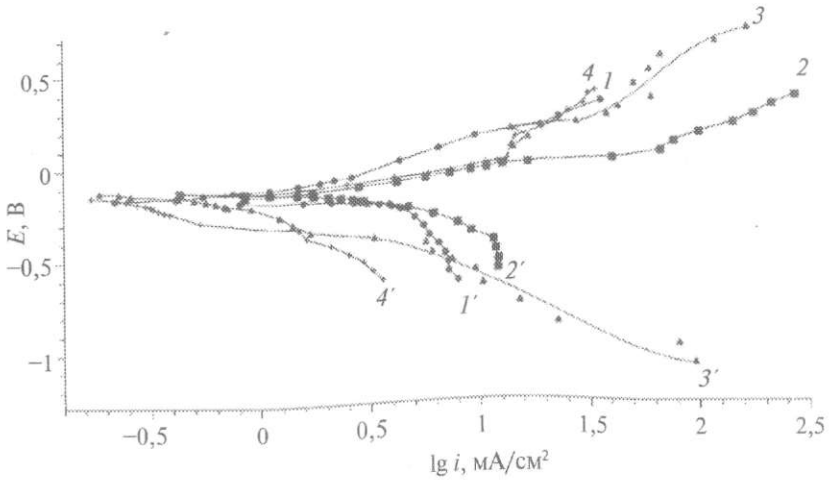


Рис. 4. Поляризационные кривые,
иллюстрирующие поведение электрода из стали в 3 % растворе NaCl,
содержащем пигмент $BiVO_4$ с концентрацией, г/дм^3:
1, 1′ – 1; *2, 2′* – 2; *3, 3′* – 3; *4, 4′* – 5

На рис. 5 и в таблице представлены зависимости токов коррозии углеродистой стали в суспензиях, содержащих ванадаты висмута и кальция, от их концентраций.

Токи коррозии углеродистой стали 08кп и значение pH суспензии в зависимости от вида и концентрации пигмента

Пигмент в 3 % растворе NaCl	Концентрация пигмента в 3 % растворе NaCl, г/дм^3	Значение pH	Температура, °C	Плотность тока коррозии $i_{корр.}$, мА/см^2
–	–	6,4	20	2,51
$BiVO_4$	1	5,6	22	1,39
	2	6,2	22	0,96
	3	6,4	21,5	0,07
	5	7,4	21,5	0,03
$Ca_4V_2O_9$	1	10,7	15	0,53
	2	10,9	15	0,50
	3	11,5	16	0,32
	5	11,8	16	0,28
$Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$	1	7,0	17	0,37
	2	6,7	16	0,33
	3	6,4	17	0,29
	5	6,3	19	0,23

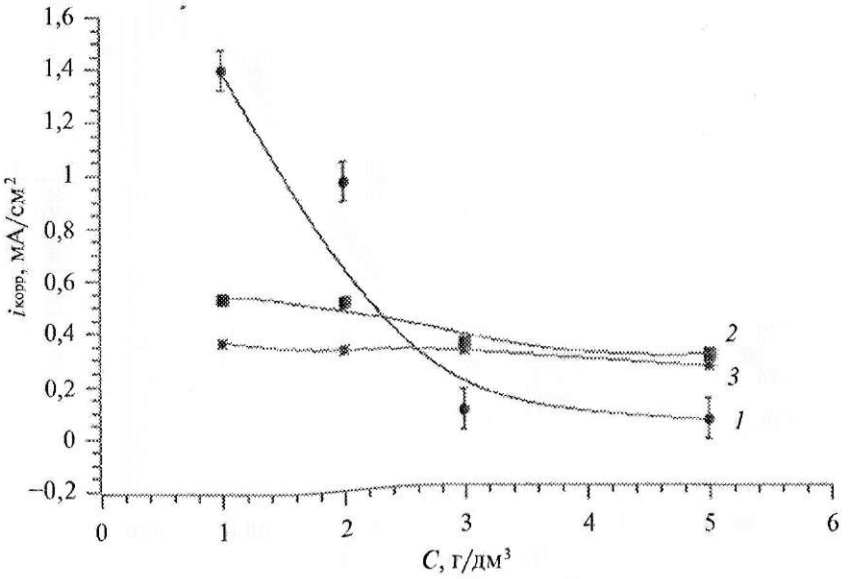


Рис. 5. Зависимость плотности тока коррозии углеродистой стали 08кп от содержания пигмента в суспензии: *1* – $BiVO_4$; *2* – $Ca_4V_2O_9$; *3* – $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$

Значения pH водных суспензий с пигментом $BiVO_4$ находятся в интервале 5,6–7,4, для суспензии с пигментом $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ – 6,3–7,0. Водный раствор ванадата кальция имеет щелочную реакцию: pH находится в пределах 10,7–11,8, что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

В растворах суспензий при концентрациях пигментов $Ca_4V_2O_9$ и $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ 1–2 г/дм^3 плотность тока коррозии углеродистой стали 08кп ниже чем в случае ванадата висмута в качестве пигмента (рис. 5, табл.).

С ростом концентрации $BiVO_4$ в 3 % растворе NaCl от 1 до 3 г/дм^3 наблюдается ярко выраженная тенденция к снижению плотности тока коррозии углеродистой стали. В диапазоне концентраций 3–5 г/дм^3 происходит плавное уменьшение токов коррозии. При добавлении в раствор NaCl 5 г/дм^3 $BiVO_4$ ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 83 раза.

Наибольшие ингибирующие свойства проявляет ванадат висмута при его концентрации 3–5 г/дм^3 в 3 % растворе NaCl, что объясняется его высокой дисперсностью (10–0,5 мкм$^{-1}$) и, по-видимому, хорошей адсорбционной способностью, обеспечивающей большее экранирование поверхности стального электрода.

Маслоемкость первого рода синтезированного ванадата висмута составляет 14 г/100 г, что характерно для большинства пигментов, применяемых в ла-

кокрасочной промышленности. Низкая маслоемкость и высокая дисперсность пигментов дают возможность применять их для очень твердых покрытий и тонких лакокрасочных пленок.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ингибирующее действие синтезированных пигментов $Ca_4V_2O_9$, $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ и $BiVO_4$ по отношению к процессу растворения углеродистой стали 08кп в 3 % NaCl значительно проявляется при их концентрации 3–5 г/дм^3. При концентрации порошка 5 г/дм^3 ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 9 раз в суспензии $Ca_4V_2O_9$, в 11 раз в суспензии $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ и в 83 раза в суспензии $BiVO_4$.

2. Определена эффективная энергия активации анодного процесса растворения углеродистой стали в суспензии пигмента $BiVO_4$, значения которой находятся в пределах 18–48 кДж/моль, что косвенно подтверждает адсорбцию пигмента на металлической поверхности и указывает на замедленную стадию отвода катионов железа.

3. Показано, что синтезированные сольвотермическим способом ванадат висмута и смешанный ванадат кальция-висмута могут быть использованы в качестве антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности ввиду их высоких антикоррозионных свойств и низкой маслоемкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А.* Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М. : Химия, 1987.

2. *Vermoortele F., Buyse E. J.* Auf Bismut basierende Pigmente und Verfahren zu deren Herstellung / DE69915490T2. 2005.

3. *Акулич Н. Е., Иванова Н. П., Курило И. И.* Исследования коррозионной стойкости системы углеродистая сталь – алкидное лакокрасочное покрытие с ванадиевыми пигментами // Теория и практика современных электрохимических производств : сб. тез. докл. СПб., 2014. С.184–185.

4. *Опимах О. В., Курило И. И., Жарский И. М.* Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвотермическом синтезе // Неорганич. материалы. 2014. Т. 50, № 4. С. 448–452.

5. *Фотиев В. А., Чешницкий С. М., Вазуев Г. В.* : пат. 1186573 СССР ; дата публ. : 23.10.1985.

6. RAL color catalog online chart // [Электронный ресурс]. 2015. URL : http://www.ralcolor.com/ (дата обращения : 15.01.2015).

7. *Жарский И. М., Смоляг Н. Л., Черник А. А.* Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов спец. 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств». Минск : БГТУ, 2010.

8. *Семенова И. В., Хорошилов А. В., Флорианович Г. М.* Коррозия и защита от коррозии / под ред. И. В. Семеновой. М. : Физматлит, 2006.

Поступила в редакцию 15.12.2014

УДК 541.13

Е. Н. АНИСКЕВИЧ[1], П. В. ЧУЛКИН[1], Г. А. РАГОЙША[2], Е. А. СТРЕЛЬЦОВ[1]

ЗАВИСИМОСТЬ ПОДПОТЕНЦИАЛЬНОГО СДВИГА КАТОДНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ТЕЛЛУР ОТ ЭНЕРГИИ ГИББСА ОБРАЗОВАНИЯ ТЕЛЛУРИДОВ

[1] *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2] *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Методами циклической вольтамперометрии и потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии исследованы процессы подпотенциального катодного осаждения Pb, Bi, In, Sn, Zn, Cd и Cu на поверхность пленочных поликристаллических Te-электродов, электрохимически сформированных на поликристаллической Au-подложке. Установлена линейная корреляция между величиной подпотенциального сдвига катодного осаждения и энергией Гиббса образования соответствующих теллуридов. В исследованных процессах в отличие от подпотенциального осаждения металлов на металлы не наблюдается корреляция величины подпотенциального сдвига с разностью работ выхода электрона из подложки и осаждаемого металла.

Underpotential deposition of Pb, Bi, In, Sn, Zn, Cd and Cu on polycrystalline Te film electrodes formed by cathodic deposition on polycrystalline Au substrate has been investigated by cyclic voltammetry and potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. A linear correlation has been observed between the underpotential shift of the cathodic deposition and Gibbs energy of formation of the corresponding metal telluride. Contrary to the case of metal underpotential deposition on foreign metal substrates, no correlation was observed between the underpotential shifts and differences of work functions of the substrate and the deposited metal.

Ключевые слова: UPD; подпотенциальное осаждение; подпотенциальный сдвиг; теллуриды металлов; энергия Гиббса образования; работа выхода электрона; циклическая вольтамперометрия; ПДЭИС.

Keywords: UPD; underpotential deposition; underpotential shift; metal tellurides; free energy of formation; work function; cyclic voltammetry; PDEIS.

Электрохимическое осаждение атомных слоев менее благородных металлов на подложки из более благородных металлов известно достаточно давно [1]. Эффект, известный как подпотенциальное осаждение (underpotential deposition – UPD), наблюдается при потенциалах, превышающих равновесный потенциал

$E_{Me^{z+}/Me^{0}}$ и характеризуется образованием полных или незавершенных монослоев. Причины повышенного интереса к исследованию процессов UPD связаны с рядом факторов. Понимание механизма и кинетических особенностей начальных стадий электрокристаллизации металлов важно для регулирования микроструктуры и свойств гальванических покрытий [2]. Электроды, модифицированные адатомами, обладают уникальными электрокаталитическими свойствами, а также высокой селективностью и устойчивостью к каталитическим ядам [3]. Явление UPD используется для поверхностного мониторинга кристаллографических граней монокристаллов металлов [4], а также при электрохимическом синтезе тонких пленок и наноструктур полупроводниковых халькогенидов [5].

Как показано в [6], между подпотенциальным сдвигом (ΔE_{UPD}) и разностью работ выхода электрона из металла-подложки и осаждаемого металла (ΔW_e) существует прямо пропорциональная зависимость с коэффициентом, равным 0,5:

$$\Delta E_{UPD} = \alpha \Delta W_e, \text{ где } \alpha = 0{,}5 \text{ В/эВ}. \quad (1)$$

Формула (1) теоретически обосновывается тем, что подпотенциальный сдвиг связан с разностью электроотрицательностей по Полингу (χ) субстрата и осаждаемого металла, а электроотрицательность зависит от работы выхода электрона:

$$\chi = 0{,}5\Delta W_e - \text{const}. \quad (2)$$

Разность электроотрицательностей адатома металла (Me_{ad}) и инородного металла подложки приводит к формированию поверхностных диполей. В результате адатомы металла имеют небольшой положительный заряд, зависящий от природы подложки, степени заполнения ее поверхности и наличия в растворе специфически адсорбирующихся ионов. По сути дела, причиной UPD является образование более прочных полярных связей Me_{ad} с подложкой по сравнению с неполярными связями $Me_{ad} - Me_{тв}$.

В процессах UPD, в которых возрастает роль ковалентного взаимодействия адатомов с поверхностью подложки, соотношение (1) перестает выполняться [7]. Примером таких систем являются адатомы металлов, электрохимически осаждаемые на теллур.

В данной работе проведено исследование процессов UPD *p*- и *d*-металлов (Pb, Bi, In, Sn, Zn, Cd, Cu) на поликристаллический Te методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии (ПДЭИС). Цель работы заключалась в выявлении корреляций между величиной ΔE_{UPD} и такой термодинамической функцией состояния, как энергия Гиббса образования соответствующего теллурида металла $\Delta_f G^0$ (Me_xTe_y). Предложена также методика определения величины ΔE_{UPD}, основанная на комплексном использовании ряда характеристик процесса (токов окисления и восстановления атомных слоев и сопротивления переноса заряда).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочего электрода, на котором исследовали UPD металлов, был использован золотой электрод (пластинка 3 × 4 мм), покрытый пленкой теллура. Теллур катодно осаждали на золотую подложку из $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора Te(IV) в 0,1 М HNO_3 при потенциале –0,2 В, относительно Ag|AgCl в насыщенном растворе KCl. Электрохимическое осаждение металлов Pb, Cd, Zn, Bi, In и Cu проводили из 0,01 М растворов нитратов соответствующих металлов в 0,1 М HNO_3. Вследствие малой устойчивости солей Sn(II) в окислительной среде и высокой склонности к гидролизу для осаждения олова использовали насыщенный свежеприготовленный раствор $SnSO_4$ ($7{,}4 \cdot 10^{-3}$ М) в 0,1 М $HClO_4$. После проведения каждого эксперимента Te удаляли с поверхности Au последовательным выдерживанием электрода в кипящих концентрированной HNO_3, концентрированном растворе H_2SO_4 и H_2O_2 с последующим прокаливанием в воздушно-пропановом пламени. В каждом эксперименте использовали свежеосажденный Te. Методом рентгенофазового анализа было показано, что при осаждении по приведенной выше методике образуется поликристаллическая пленка Te.

Циклические вольтамперограммы получали с использованием потенциостата Gamry G300. Спектры ПДЭИС получали и анализировали с использованием разработанных в НИИ ФХП БГУ спектрометра и программы-анализатора [8–10]. В экспериментах использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку с рабочим Te-электродом, платиновым вспомогательным электродом и Ag|AgCl|KCl(нас.)-электродом в качестве электрода сравнения. Все потенциалы в данной статье приведены относительно потенциала указанного электрода. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с в вольтамперометрических исследованиях и 1,2 мВ/с при получении спектров ПДЭИС.

Квазиравновесные потенциалы UPD (E_{UPD}) определяли двумя способами: из вольтамперограммы и из зависимости сопротивления переноса заряда от потенциала. E_{UPD} устанавливали из вольтамперограмм как потенциал, соответствующий точке максимального сближения ветвей вольтамперограммы в катодном и анодном скане (рис. 1, *а*). Из зависимости $R_{ct}^{-1}(E)$ значение E_{UPD} определяли как потенциал, соответствующий равенству сопротивления переноса заряда (R_{ct}) в катодном и анодном скане (рис. 2). Зависимости $R_{ct}(E)$ получали методом ПДЭИС. Метод ПДЭИС и методика получения из спектра ПДЭИС значений параметров электрохимической системы, аналогичной исследуемым в данной работе, рассмотрены в работах [8, 9]. Величину подпотенциального сдвига ΔE_{UPD} рассчитывали по формуле (3), при этом значение равновесного потенциала $E(Me^{z+}/Me_{тв})$ определяли по уравнению Нернста с учетом концентрации ионов металла в растворе:

$$\Delta E_{UPD} = E_{UPD} - E(Me^{z+}/Me_{тв}). \quad (3)$$

С учетом заметной необратимости электрохимического осаждения металлов на теллур, связанной с процессами UPD металла на формирующиеся

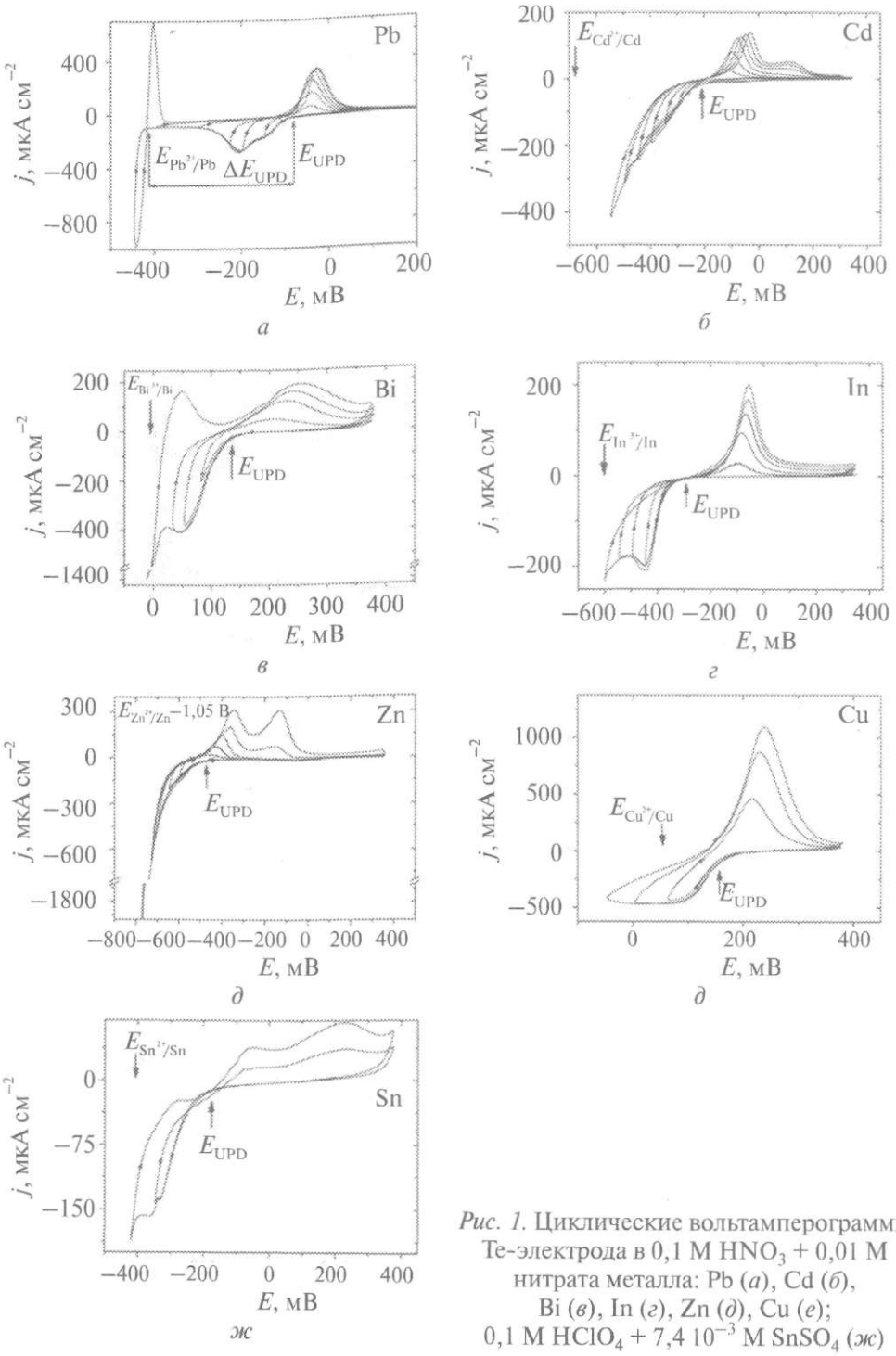


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Te-электрода в 0,1 М HNO_3 + 0,01 М нитрата металла: Pb (*а*), Cd (*б*), Bi (*в*), In (*г*), Zn (*д*), Cu (*е*); 0,1 М $HClO_4$ + 7,4 10^{-3} М $SnSO_4$ (*ж*)

зародыши фазы соответствующего теллурида [8] и диффузией металла в глубь массивной пленки теллура, определение E_{UPD} проводили как из первого цикла вольтамперограммы, полученной на свежеосажденном Te, так и из цикла, соответствующего стационарному состоянию, достигаемому при многократном циклическом восстановлении ионов металла и последующем окислении адатомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы Te-электрода в растворах солей разных металлов (Pb, Cd, Bi, In, Zn, Sn, Cu), в 0,1 М растворах кислот при разных величинах интервала сканирования потенциала. Уменьшение потенциала левой границы сканирования в пределах области UPD приводит к увеличению анодного тока, характеризующего анодное окисление адатомов металла, осажденных в условиях UPD. На вольтамперограмме, соответствующей электрохимическому восстановлению и последующему окислению Pb (см. рис. 1, *а*), хорошо различаются пики, соответствующие процессу UPD и осаждению массивного Pb.

Значение равновесного потенциала E_{UPD}, характеризующего катодное осаждение и анодное окисление осажденных в условиях UPD адатомов металла на поверхности Te-электрода, оценивали из вольтамперограмм, полученных в интервале, не перекрывающемся с областью потенциалов выделения массивного металла, с целью исключения влияния катодно осажденной фазы металла на электрохимические отклики, характеризующие UPD (рис. 2).

График типичной зависимости обратной величины сопротивления переноса заряда от потенциала при катодном осаждении адатомов металла на поверхность Te-электрода и их последующем анодном окислении представлен в верхней части рис. 2. В нижней части того же рисунка представлены первый и стационарный циклы вольтамперограмм, характеризующих те же процессы.

Как видно из рис. 2, наличие необратимой составляющей в циклических процессах осаждения и окисления адатомов вносит некоторую неясность в определение величины E_{UPD} из вольтамперограмм, поэтому мы дополнительно оценивали E_{UPD} по потенциалу минимума R_{ct}^{-1} между катодным и анодным пиками (см. верхнюю часть рис. 2).

На рис. 3 ординаты точек соответствуют рассчитанным по формуле (3) значениям ΔE_{UPD}, нормированным на число электронов, участвующих в образовании одной формульной единицы Me_xTe_y в термодинамическом цикле (рис. 4), соответствующем образованию теллурида металла, а координаты по оси абсцисс – величине энергии Гиббса образования соответствующего теллурида металла. Из рис. 3 можно сделать вывод о наличии линейной корреляции между величинами ординат и абсцисс указанных на нем точек.

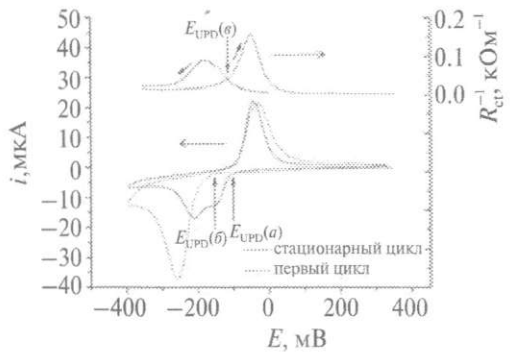


Рис. 2. Типичные потенциодинамические зависимости величины R_{ct}^{-1} (верхняя часть рисунка) и величины тока (нижняя часть рисунка) в процессе UPD (показаны на примере характеристик UPD Pb на Te). Буквы *а*–*в* в индексах величин E_{UPD} соответствуют различным способам определения

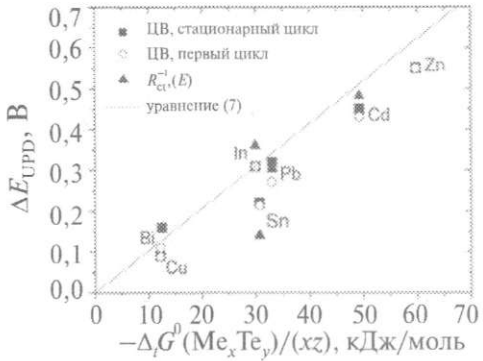


Рис. 3. ΔE_{UPD}, определенные разными способами в зависимости от энергии Гиббса образования теллурида металла. Значения $\Delta_f G^0$ приведены согласно [11] (PbTe, CdTe, ZnTe, Bi_2Te_3), [12] (In_2Te_3), [13] (SnTe), [14] (CuTe)

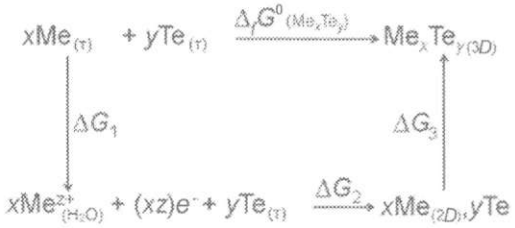


Рис. 4. Термодинамический цикл, соответствующий образованию теллурида металла при электрохимическом осаждении металла на теллур

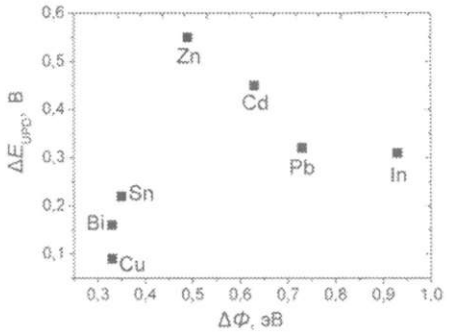


Рис. 5. Зависимость ΔE_{UPD} от работы выхода металла. Значения $\Delta\Phi$ приведены согласно [15]

На рис. 5 значения величин ΔE_{UPD}, соответствующих рассмотренным выше процессам UPD, показаны в зависимости от разности работ выхода электрона теллура и осаждаемого металла. Как видно из этого рисунка, между этими характеристиками нет линейной корреляции в случае UPD металлов на Te.

В рамках термодинамического подхода образование теллурида металла может рассматриваться как процесс, включающий три стадии (см. рис. 4). Сначала металл окисляется с образованием гидратированных ионов металла.

Энергии Гиббса данного процесса (ΔG_1) соответствует потенциал $E(\mathrm{Me}^{z+}/\mathrm{Me})$. Затем ионы металла восстанавливаются с образованием монослоя металла на поверхности теллура. Энергии ΔG_2 соответствует потенциал E_{UPD}, положение которого на оси потенциала в процессе UPD показано на рис. 1, *а* и рис. 2. На последней стадии двумерный монослой металла на теллуре (2*D*) переходит в массивный (3*D*) теллурид металла (энергия Гиббса этого перехода ΔG_3). Следовательно, энергия Гиббса образования теллурида металла является суммой трех величин:

$$\Delta_f G^0(\mathrm{Me}_x\mathrm{Te}_y) = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3. \quad (4)$$

Выразив значения ΔG_1 и ΔG_2 через значения соответствующих потенциалов, получим:

$$\Delta_f G^0(\mathrm{Me}_x\mathrm{Te}_y) = -xzF\,(E_{\mathrm{UPD}} - E(\mathrm{Me}^{z+}/\mathrm{Me})) + \Delta G_3. \quad (5)$$

Разность потенциалов в скобках – значение подпотенциального сдвига ΔE_{UPD} (см. рис. 1, *а*). В результате подстановки ΔE_{UPD} в уравнение (5) и последующего преобразования получим уравнение (6), связывающее ΔE_{UPD} и значение энергии Гиббса образования теллурида металла.

$$\Delta E_{\mathrm{UPD}} = -\frac{\Delta_f G^0(\mathrm{Me}_x\mathrm{Te}_y)}{xzF} + \frac{\Delta G^3}{xzF}. \quad (6)$$

Исключение второго слагаемого из правой части уравнения (6) приводит к уравнению (7), описывающему прямую линию, проходящую через начало координат на рис. 3.

$$\Delta E_{\mathrm{UPD}} = -\Delta_f G^0(\mathrm{Me}_x\mathrm{Te}_y) / xzF. \quad (7)$$

Возможной причиной отклонения значения ΔE_{UPD} от линейной зависимости (7) (см. рис. 3) является энергия Гиббса третьей стадии формирования теллурида металла (см. рис. 4). Величина ΔG_3 характеризует разность энергий Гиббса массивного теллурида металла и двумерной системы адатомов металла на теллуре.

Как видно из рис. 3, отклонение экспериментально полученных значений от теоретической линейной зависимости невелико. Наибольшее отклонение наблюдалось в случае Sn, что могло быть вызвано той же причиной, которая определяла и большой разброс данных при нахождении величины E_{UPD} Sn на Te, – влиянием продуктов гидролиза Sn(II) на UPD. В целом термодинамическое состояние монослоя металла на теллуре оказывается близким к массивному теллуриду металла. Линейная зависимость может быть использована для приближенной оценки подпотенциального сдвига из термодинамических данных для тех процессов UPD, которые трудно изучать экспериментально. Например, рассчитанные по формуле (7) значения подпотенциальных сдвигов для UPD никеля и алюминия составляют 0,17 и 0,55 В соответственно. Оба металла очень активны и не образуют химически устойчивых монослоев в кислых водных растворах, однако использование термодинамической корреляции (см. рис. 3) позволяет сравнить их способность к электрохимическому осаждению на теллур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном исследовании подпотенциального осаждения семи металлов на теллур установлена корреляция величины подпотенциального сдвига с энергией Гиббса образования теллурида соответствующего металла. В процессах UPD металлов на теллур, в отличие от UPD металлов на инородные металлы, не наблюдалась корреляция величины подпотенциального сдвига с разностью работ выхода электрона из подложки и осаждаемого металла.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Петрий О. А., Лапа А. С.* Электрохимия адатомных слоев // Итоги науки и техники. Сер. «Электрохимия». 1987. Т. 24. С. 94–153

2. *Budevski E. B., Staikov G. T. Lorenz W. J.* Electrochemical phase formation and growth. Wiley. 2008.

3. *Kokkinidis G.* Underpotential deposition and electrocatalysis // J. Electroanal. Chem. 1986. Vol. 201. P. 217–236.

4. *Herrero E., Buller L., Abruna H. D.* Underpotential deposition at single surfaces of Au, Pt, Ag and other materials // Chem. Rev. 2001. Vol.101, № 7. P. 1897–1930.

5. *Стрельцов Е. А.* Электрохимический синтез халькогенидов и твердых растворов металлов // Вес. АН Беларусі. 2000. Сер. хім. навук. № 4. С. 15–22.

6. *Kolb D. M., Przasnysky M., Gerischer H.* Underpotential deposition of metals and work function differences // J. Electroanal. Chem. 1974. Vol. 54, № 1. P. 25–38.

7. *Streltsov E. A., Osipovich N. P., Ivanou D. K.* Metal underpotential deposition on tellurium and selenium. Electrochemical preparation of metal chalcogenide films and nanostructures // Focus on Surface Science Research / ed. by P. Norris. N. Y. : Nova Science Publishers. 2005. P. 1–69.

8. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., Streltsov E. A.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. Lead underpotential deposition on tellurium // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 565. P. 227–234

9. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // Electrochim Acta. Vol. 50. P. 1553–1563.

10. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry // Solid State Phenom. 2003. Vol. 90–91. P. 103–108.

11. Термические константы веществ. Электронная база данных. ChemNet Russia, Moscow. [Электронный ресурс] http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl

12. *Zlomanov V. P., Sheiman M. S.* Phase diagram and thermodynamic properties of phases in the In-Te system // J. Phase Equil. 2001. Vol. 22. P. 339–344.

13. *Colin R., Drowart J.* Thermodynamic study of tin selenide and tin telluride using a mass spectrometer // Trans. Faraday Soc. 1964. Vol. 60. P. 673–683.

14. *Pashinkin A. S., Fedorov V. A.* Phase equilibria in the Cu–Te system // Int. J. Inorg. Mater. 2003. Vol. 39. P. 539–554.

15. Физические величины. Справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М. : Энергоатомиздат, 1991.

Поступила в редакцию 26.01.2015

УДК 544.653

Е. А. БОНДАРЕНКО[1], П. В. ЧУЛКИН[1], Т. А. АВЧИННИКОВА[1], Е. А. СТРЕЛЬЦОВ[1], Г. А. РАГОЙША[2]

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ОКСИД ОЛОВА(IV) – ОКСИД ГРАФЕНА

[1]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2]*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Разработана методика получения композитных электродов оксид олова(IV) – графен-оксид (ГО). Золь ГО получали двухстадийным окислением графита и наносили на электропроводящую подложку из его смеси с золем оксида олова. При увеличении содержания ГО до 40 % происходило значительное возрастание электроактивной поверхности электрода, а при дальнейшем увеличении – уменьшение. Установлено, что SnO_2 – ГО электроды проявляют высокую электрокаталитическую активность в реакции анодного окисления хлорид-анионов в концентрированных водных растворах хлоридов щелочных металлов, причем в анодной реакции проявляется значительное влияние природы катиона металла. Показано, что катодное восстановление ГО в растворе LiCl в ацетонитриле сопровождается восстановлением ионов Li^+, активирующим реакцию катодного восстановления ГО.

A method of tin oxide(IV) – graphene oxide (GO) composite film electrodes preparation has been developed. GO sol was prepared by a two-stage oxidation of graphite and codeposited with tin(IV) oxide on a conducting substrate by dip coating. GO content increase up to 40 % resulted in the electroactive electrode surface enhancement, but the further increase in GO content caused an inverted effect. The electrodes were characterized by high electrocatalytic activity in anodic oxidation of Cl anions in concentrated aqueous solutions of alkali metal chlorides. A significant effect of the metal cation was observed in the anodic reaction. Graphene oxide cathodic reduction on tin oxide(IV) – GO electrodes in LiCl solution in acetonitrile was accompanied by Li^+ cathodic reduction that activated the cathodic reduction of GO.

Ключевые слова: графен-оксид; оксид олова; хлориды щелочных металлов; анодное окисление; катодное восстановление.

Keywords: graphene oxide; tin oxide; alkali metal chlorides; anodic oxidation; cathodic reduction.

Графен-оксид (ГО), изучавшийся ранее главным образом как промежуточный продукт в процессе получения графена [1], в последние годы привлекает большое внимание исследователей в качестве перспективного

электродного материала [2–5]. Графен-оксид, как и графен, обеспечивает достижение большой активной поверхности электрода благодаря уникальной молекулярной структуре, а наличие на углеродных слоях графен-оксида кислородсодержащих групп (рис. 1, вставка) способствует эффективному взаимодействию ГО с компонентами электродного материала и раствора. ГО-электроды химически устойчивы, но для их практического использования необходимо закрепление ГО на поверхности электрода методами, которые могли бы обеспечить механическую устойчивость с сохранением большой активной поверхности.

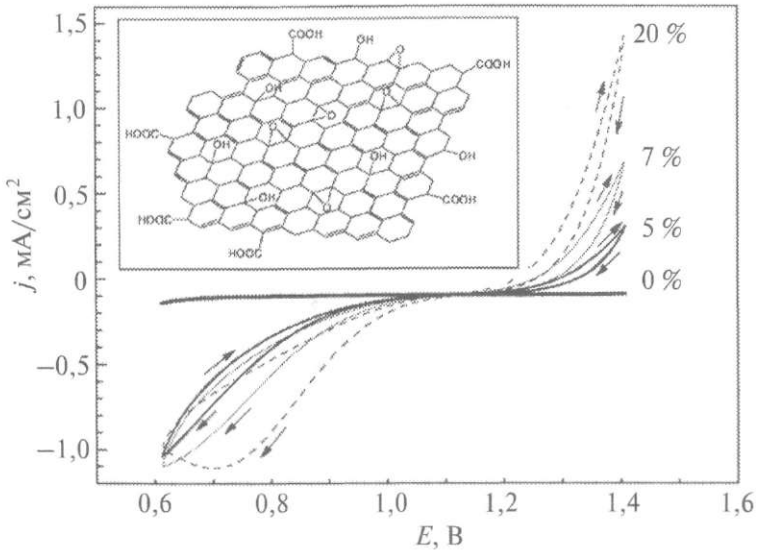


Рис. 1. Циклические потенциодинамические (dE/dt = 20 мВ/с) вольтамперограммы SnO_2–ГО-электродов в 4 М растворе NaCl при разном содержании ГО; на вставке представлена схематическая структурная формула ГО

Цель данной работы заключалась в получении двухкомпонентных электродных материалов, содержащих ГО и оксид олова(IV), а также исследовании их электрокаталитических свойств в анодных и катодных реакциях хлоридов щелочных металлов. Анодное окисление хлорид-анионов представляет интерес в связи с практическими задачами получения хлора и его производных. Этот процесс является примером электрокаталитической анодной реакции, скорость которой на поверхности платинового электрода проявляет высокую селективность к присутствующим в растворе катионам *s*-металлов [6]. В данной работе аналогичный эффект катионов щелочных металлов обнаружен при анодном окислении хлорид-анионов, эффективно катализируемом графен-оксидом, а также установлена возможность взаимно согласованного катодного восстановления ГО и катионов Li^+ на поверхности SnO_2 – ГО-электродов в неводном растворе LiCl.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Золи ГО получали из графита по приведенной ниже методике, разработанной на основе классического метода Хаммерса [7] с добавлением стадии предокисления графита, что необходимо для более глубокого окисления графита и эффективного последующего разделения атомных слоев при ультразвуковом диспергировании оксида графита. Идея стадии предокисления заимствована из работы [8], а условия процедур подобраны методом проб и ошибок. Графитовую пудру (3,0 г), фосфорный ангидрид (2,5 г) и персульфат калия (2,5 г) помещали в стакан объемом 100 $см^3$ и добавляли 12 $см^3$ 98 % серной кислоты. Полученную смесь нагревали при температуре 85–90 °С на масляной бане в течение 5 ч. После термической обработки полученную смесь промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы и подвергали диспергированию ультразвуком в течение 15 мин с последующим центрифугированием и промывкой. К полученному таким образом предокисленному графиту добавляли 120 $см^3$ концентрированной H_2SO_4 (98 %), 4,5 г KNO_3 и 15 г $KMnO_4$ при постоянном перемешивании и охлаждении. Смесь выдерживали в течение 5 дней, затем нагревали при температуре 80 °С в течение 1 ч, охлаждали до 45 °С и постепенно добавляли водный раствор H_2O_2 (30 %) до прекращения выделения газа. Полученную суспензию оставляли на 3 дня для формирования осадка, который отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой. Полученный после высушивания под вакуумом порошок окисленного графита использовали для получения золя ГО путем ультразвуковой обработки 300 мг его суспензии в 15 $см^3$ воды при охлаждении льдом в течение 15 мин, последующего выдерживания при комнатной температуре в течение 3 дней и диализа с однократной сменой воды и повторной ультразвуковой обработки в течение 15 мин на ледяной бане. По окончании диспергирования золь оставляли на несколько дней для пептизации, после чего оставшиеся частицы оксида графита удаляли центрифугированием. Полученный золь темно-коричневого цвета был идентифицирован методом спектроскопии комбинационного рассеяния как золь графен-оксида с учетом спектроскопических данных работы [9]. Концентрация ГО, определенная путем взвешивания высушенного осадка отобранной аликвоты золя, составляла от 6 до 12 $мг/см^3$.

Для приготовления золя SnO_2 использована методика, основанная на гидролизе $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в растворе аммиака и описанная в работе [10]. Для определения концентрации SnO_2 в золе его аликвоту помещали в прокаленный тигель, высушивали и прокаливали при 400 °С. Значения концентрации учитывали при расчете смешиваемых объемов золей SnO_2 и ГО для получения пленок с определенным массовым содержанием компонентов. Композитные пленочные SnO_2 – ГО-электроды получали погружением и последующим медленным вытягиванием из двухкомпонентных золей стекол с электропроводящим ITO (смешанный оксид индия и олова) покрытием, выполнявшим в электродах функцию электропроводящего подслоя. Была получена серия

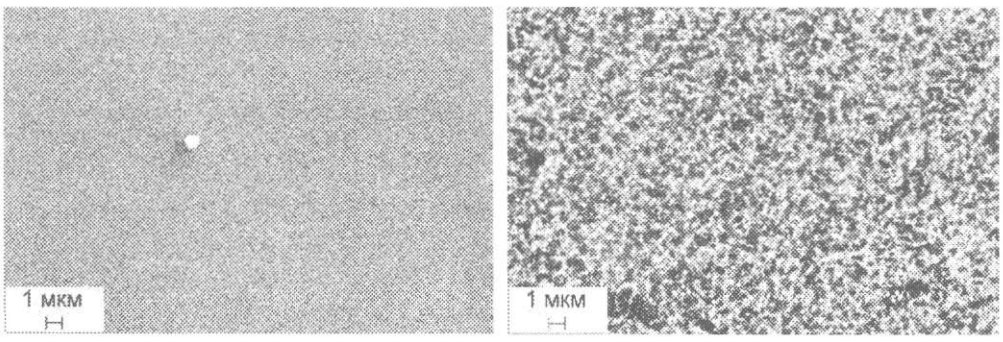
пленочных электродов SnO_2 – ГО с массовой долей ГО от 3 до 100 %. Морфологические особенности поверхности пленок исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420. Толщина пленок по данным электронной микроскопии срезов составляла 300 ± 20 нм.

Пленочные SnO_2 – ГО и SnO_2-электроды использовали в качестве рабочего электрода в трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом и $Ag|AgCl|KCl_{нас}$ электродом сравнения. В качестве электрода сравнения в экспериментах с использованием неводных (ацетонитрильных) растворов применяли Ag|AgCl-электрод, полученный предварительным анодным окислением поверхности Ag-проволоки в водном растворе KCl, помещавшийся непосредственно в рабочий насыщенный ацетонитрильный раствор KCl или LiCl. Вольтамперометрические измерения проводили с использованием потенциостата Gamry G300. Зависимости емкости двойного электрического слоя на поверхности электрода и сопротивления межфазного переноса заряда от величины потенциала получали из спектров потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии (ПДЭИС) по методике, описанной в работе [6]. Спектры ПДЭИС получали и анализировали с использованием спектрометра-анализатора, разработанного в БГУ [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Типичные изображения поверхности электродов, содержащих и не содержащих ГО, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведены на рис. 2.

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы SnO_2 и SnO_2 – ГО-электродов в 4 М растворе NaCl, демонстрирующие рост электрокаталитической активности пленочных SnO_2 электродов в реакции анодного окисления хлорид-анионов при введении графен-оксида в состав пленок.



а *б*

Рис. 2. СЭМ-фотографии поверхности SnO_2 (*а*) и композитного SnO_2 – ГО (80 % ГО по массе) (*б*) электродов

Высокая электрокаталитическая активность композитных материалов в значительной степени обусловлена развитой поверхностью электродов, о которой можно судить по большому увеличению емкости двойного электрического слоя $C_{д.\,с.}$ при введении ГО в состав пленок (рис. 3). Обратная величина сопротивления межфазного переноса заряда R_{ct}^{-1} при введении ГО увеличивается еще в большей степени, чем $C_{д.\,с.}$ (рис. 4), что указывает на большую эффективность ГО как катализатора межфазного переноса заряда в реакции анодного окисления хлорид-анионов.

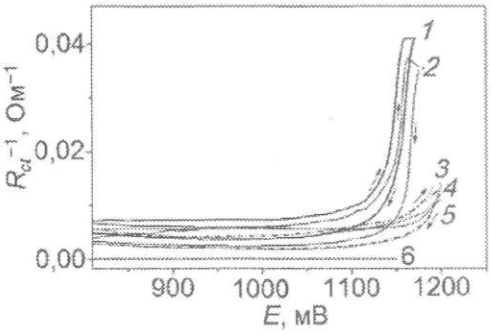


Рис. 3. Емкость двойного электрического слоя $C_{д.с.}$ SnO_2 – ГО-электродов в 3 М растворе NaCl как функция сканируемого потенциала при разном содержании ГО

Интересно отметить, что при анодном окислении хлорид-анионов, катализируемом ГО, как и при их анодном окислении на Pt-катализаторе [6], проявляется значительный эффект катиона щелочного металла. Наименьшая эффективность межфазного переноса заряда наблюдается в растворах хлорида лития, а наибольшая – в растворах хлоридов рубидия и цезия. Проявление сходных эффектов катиона щелочного металла на обоих типах катализаторов свидетельствует в пользу высказанного в работе [6] предположения о связи этих эффектов с характером ионных пар, формирующихся в растворе хлорида щелочного металла и взаимодействующих с разряжающимися на аноде адсорбированными анионами.

Катодное выделение водорода из воды препятствует исследованию эффектов катионов щелочных металлов при катодной поляризации SnO_2 – ГО-электродов в водных растворах хлоридов. Поэтому для изучения особенностей катодного поведения данных материалов мы использовали неводные (ацетонитрильные) растворы хлоридов. Установлена интересная особенность катодного поведения SnO_2 – ГО-электродов в ацетонитрильном растворе хлорида лития, которая заключается в следующем.

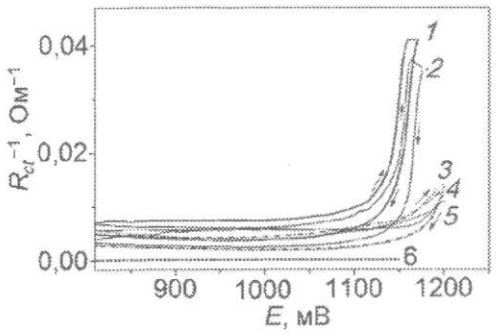


Рис. 4. Обратная величина сопротивления межфазного переноса заряда R_{ct}^{-1} на электродах SnO_2 – ГО, содержащих 40 % ГО (*1–5*) и SnO_2 (*6*) в 3 М растворах хлоридов щелочных металлов как функция сканируемого потенциала:
1 – RbCl, *2* – CsCl, *3* – KCl, *4* – NaCl, *5* – LiCl

На рис. 5 приведены циклические вольтамперограммы SnO_2 и SnO_2 – ГО-электродов в насыщенных ацетонитрильных растворах LiCl и KCl. Электрохимические характеристики обоих типов электродов сильно различаются в растворах обоих хлоридов. Катодная волна в области −3 В в растворе LiCl, особенно сильно выраженная на первых циклах, очевидно, в значительной степени обусловлена процессом внедрения атомов лития в электрод, начинающимся при потенциале, превышающем равновесный потенциал редокс-системы Li^+/Li. Эффект подпотенциального осаждения в данном случае, как и известный эффект подпотенциального осаждения металлов на металлах [12], обусловлен взаимодействием восстанавливаемых атомов металла с материалом электрода.

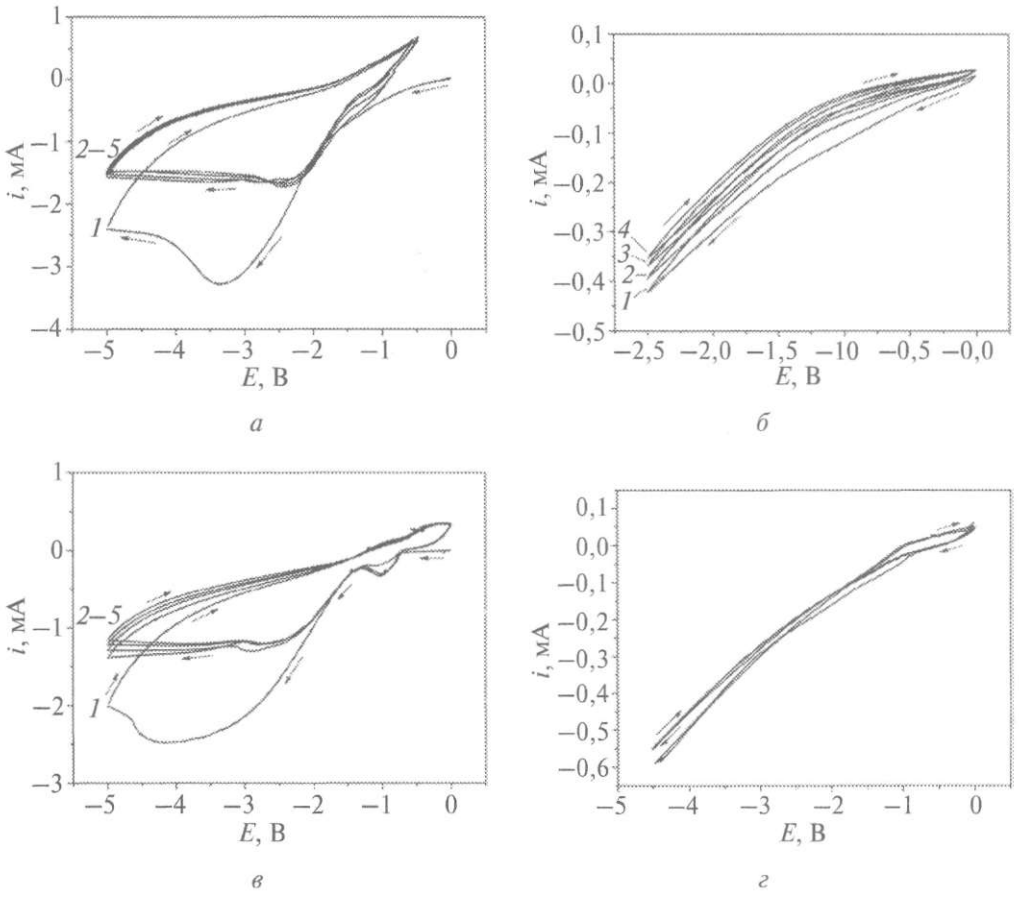


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы электродов, содержащих 0 % ГО (*а, б*) и 40 % ГО (*в, г*) в насыщенных растворах LiCl (*а, в*) и KCl (*б, г*) в ацетонитриле. Номера кривых на графиках соответствуют номеру цикла при последовательном сканировании потенциала. Стрелки обозначают направление сканирования

Восстановление ионов лития стимулирует восстановление ГО. Последний процесс проявляется в области −1 В относительно Ag/AgCl, как и восстановление ГО, наблюдавшееся ранее [13] на поверхности Au-электрода. На рис. 5, *а*, *в* в этой области проявляется характерный пик, которого нет на рис. 5, *б, г*. Восстановление ГО в растворе KCl проявляется лишь в форме гистерезиса без катодного пика. Очевидно, в растворе LiCl катодное восстановление ионов Li^+ протекает не только на участках SnO_2 – ГО-электрода, занятых диоксидом олова, но и на ГО, способствуя катодному восстановлению самого ГО. Роль атомов лития в катодном восстановлении ГО подтверждается тем, что пик восстановления ГО проявляется, начиная со второго цикла, когда электрод уже катодно активирован атомами лития, но отсутствует в первом цикле катодной поляризации электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения композитных SnO_2 – ГО-электродов с высоким содержанием графен-оксида, основанная на двухстадийном окислении графита, выделении ГО из смеси продуктов реакции и его нанесении на электропроводящую подложку совместно с оксидом олова из золя, содержащего оба компонента. Установлена высокая электрокаталитическая активность SnO_2 – ГО-электродов в реакции анодного окисления хлорид-анионов и зависимость этой активности от природы катиона щелочного металла, вводимого в раствор. Выявлена специфика катодного поведения композитных электродов в неводном растворе LiCl, заключающаяся в катодном восстановлении ГО, активируемом продуктом катодного восстановления ионов Li^+.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena / ed. : C. N. R. Rao, A. K. Sood. Wiley, 2013.

2. *Xu X., Huang D., Cao K.* [et al.]. Electrochemically reduced graphene oxide multilayer films as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. P. 1489–1499.

3. *Danilov M. O., Slobodyanyuk I. A, Rusetskii I. A.* [et al.]. Reduced graphene oxide: a promising electrode material for oxygen electrodes // J. Nanostruct. Chem. 2013. Vol. 3, № 49.

4. *Raj M. A., John S. A.* Fabrication of Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films on Glassy Carbon Electrode by Self-Assembly Method and Their Electrocatalytic Application // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 4326–4335.

5. *Baptista-Pires L., Pérez-López B., Mayorga-Martinez C. C.* [et al.]. Electrocatalytic tune of biosensing response through electrostatic or hydrophobic enzyme – graphene oxide interactions // Biosensors & Bioelectronics. 2014. Vol. 61. P. 655–662.

6. *Ragoisha G. A., Auchynnikava T. A., Streltsov E. A., Rabchynski S. M.* Electrochemical impedance of platinum in concentrated chloride solutions under potentiodynamic anodic polarization: Effect of alkali metal cations // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 122. P. 218–223.

7. *Hummers W. S., Offeman R. E.* Preparation of graphitic oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 1339–1339.

8. *Kovtyukhova N. I., Ollivier P. J., Martin B. R.* [et al.]. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 771–778.

9. *Lim J., Choi K., Rani J. R.* [et al.]. Terahertz, optical, and Raman signatures of monolayer graphene behavior in thermally reduced graphene oxide films // JJAP. 2013. Vol. 113. P. 183502 (1–5).

10. *Мальтанова А. М., Воробьева Т. Н., Позняк С. К.* Синтез золей нанокомпозитов на основе SnO_2 – Au и их использование в иммунохимическом анализе *Shigella sonnei* // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2013. Вып. 9. С. 104–113.

11. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. 2005. Vol. 50. P. 1553–1563.

12. *Herrero E., Buller L., Abruna H. D.* Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials // Chem. Rev. 2001. Vol. 101, № 7. P. 1897–1930.

13. *Jeong H., Hwang S., Kim K.* Electrochemical Reduction Potential Shifts of Graphene Oxide Employed in Thrombin Detection // Bull. Korean Chem. Soc. 2014. Vol. 35. P. 1867–1870.

Поступила в редакцию 11.01.2015

УДК 541.49+546.562

Г. И. ГОРБАЦЕВИЧ[1], Т. В. ПЕТРАШЕВСКАЯ[1], Т. В. КОВАЛЬЧУК[1], Н. В. ЛОГИНОВА[1], Н. П. ОСИПОВИЧ[2], И. И. АЗАРКО[1], Г. И. ПОЛОЗОВ[1]

БИОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II) И Zn(II) С ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА

[1] *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2] *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Изучен процесс комплексообразования ионов Cu(II) и Zn(II) с основаниями Манниха в среде «вода – тетрагидрофуран (ТГФ)». Методом потенциометрии установлено, что образуются комплексы с соотношением M : L = 1 : 2, определены их константы устойчивости (β = 11,78–14,26). Показано, что синтезированные комплексы Cu(II) и Zn(II) являются нейтральными, рентгеноаморфными и термически устойчивыми. Их координационные полиэдры имеют состав $[MN_2O_2]$ и плоскоквадратную или тетраэдрическую форму. Установлена высокая антифунгальная активность (*RI* = 100 %) металлокомплексов в отношении плесневых грибов *Alternaria alternata, Fusarium spp., Sclerotinia sclerotiorum*.

The process of complexation of Cu(II) and Zn(II) ions with Mannich bases in water – tetrahydrofuran (THF) was investigated. It was found potentiometrically that complexes with the ratio M : L = 1 : 2, were formed, their stability constants were determined (β = 11,78–14,26). The complexes synthesized were shown to be neutral, amorphous and thermally stable. Their coordination polyhedra have the composition $[MN_2O_2]$ and square-planar or tetrahedral geometry. A high antifungal activity (*RI* = 100 %) of the metal complexes against moulds *Alternaria alternata, Fusarium spp., Sclerotinia sclerotiorum* was established.

Ключевые слова: комплексообразование; ионы Cu(II) и Zn(II); константы устойчивости; антимикробная активность.

Keywords: complexation; Cu(II) and Zn(II) ions; stability constants; antimicrobial activity.

Известно, что координационные соединения Cu(II) и Zn(II) с разнообразными органическими лигандами обладают антиконвульсионной, антипролиферативной, антивоспалительной, антивирусной, антипаразитарной и антимикробной активностью [1]. Кроме того, ионы этих биометаллов способны повышать фармакологический эффект некоторых лекарственных средств за счет комплексообразования и предотвращать их побочное действие (так называемую лигандную патологию). В связи с быстро распространяющейся резистентностью микроорганизмов к широко используемым антибиотикам для

медицинской практики наиболее востребована разработка антимикробных комплексов Cu(II) и Zn(II) [1]. Более высокий антимикробный эффект этих комплексов по сравнению с исходными лигандами реализуется за счет роста липофильности при комплексообразовании, а также влияния ионов металлов на клеточные структуры и процессы [2]. Для создания эффективных антимикробных средств требуется дальнейшее исследование комплексов Cu(II) и Zn(II) с уже известными и новыми лигандами, определение их структурных, термодинамических и фармакологических характеристик. В данной статье рассмотрены особенности синтеза и физико-химические свойства комплексов Cu(II) и Zn(II) с основаниями Манниха, которые по результатам первичного фармакологического скрининга проявили высокую антимикробную активность.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве лигандов для синтеза комплексов Cu(II) и Zn(II) использовали производные оснований Манниха: 3-тетрагидро-1H-1-пирролилметил-5-тритил-1,2-дигидроксибензол (HLI), 3-пиперидино-метил-5-тритил-1,2-дигидроксибензол (HLII), 3-(1-азепанилметил)-5-тритил-1,2-дигидроксибензол (HLIII), 3-морфолинометил-5-тритил-1,2-дигидроксибензол (HLIV), 3-(4-метилпиперазинометил)-5-тритил-1,2-дигидроксибензол (HLV). Комплексообразование ионов Cu(II) и Zn(II) с вышеуказанными лигандами изучали методом pH-метрического титрования в смеси тетрагидрофуран (ТГФ) : вода = = 7 : 3 и атмосфере аргона с использованием иономера И–160МП при постоянной ионной силе. Расчет констант устойчивости образующихся в растворе металлокомплексов осуществляли по методу Бьеррума в программе MathCad [3]. Металлокомплексы синтезировали и выделяли в твердую фазу по ранее разработанной методике [3]. Рентгенофазовый анализ комплексов проводили на приборе ДРОН–2 (CuK_{α}-излучение). ИК-спектры порошков лигандов и комплексов регистрировали на приборе FT–IR Nicolet 380 фирмы Thermo Electron Corporation с использованием Smart Performer в диапазоне 4000–500 $см^{-1}$. Термограммы комплексов записывали на приборе NETZSCH STA 449 C при изменении температуры от 20 до 450 °C со скоростью 5 град/мин. Элементный анализ синтезированных соединений выполняли согласно стандартным методикам [4]. Оптические спектры поглощения растворов лигандов и их комплексов в ацетонитриле записывали на спектрофотометре SPECORD M500 в диапазоне длин волн 220–900 нм с точностью ±2 нм с использованием стандартной (1 см) кюветы. Спектры ЭПР образцов регистрировали на приборе Varian E–112 (*X*-диапазон; 9,3 ГГц) при температуре кипения жидкого азота (77 K) и при комнатной температуре с использованием в качестве стандартов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильный свободный радикал и ион Mn^{2+} в решетке MgO. Коэффициент распределения (P_{ow}) лигандов и комплексов оценивали с использованием метода распределения этих веществ в воде и октаноле-1 [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом потенциометрического титрования в среде «вода – ТГФ» было установлено, что ионы Cu(II) и Zn(II) образуют с соединениями HL^{I} – HL^{V} комплексы состава M(II) : L = 1 : 2, а общие константы устойчивости имеют значения в интервалах lg_{β} = 13,41–14,26 (для комплексов Cu(II)) и lg_{β} = 11,78–13,27 (для комплексов Zn(II)).

Комплексы Cu(II) и Zn(II) с соединениями HL^{I} – HL^{V} практически нерастворимы в воде, мало растворимы в этаноле и ацетоне, легко растворимы в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и тетрагидрофуране. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об аморфном состоянии полученных осадков. Рентгенограмма аморфных образцов имеет характерный вид – широкая линия с угловой шириной 2θ = 10–20°.

Величины молярной электропроводности растворов комплексов в ацетонитриле (56,1–86,2 $W^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$ и 5,4–10,9 $W^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$для комплексов Cu(II) и Zn(II) соответственно) позволяют отнести их к неэлектролитам [6].

Согласно результатам элементного анализа (табл. 1), состав комплексов Cu(II) и Zn(II) соответствует общей формуле ML_2.

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексов Cu(II) и Zn(II) с соединениями HL^{I} – HL^{V}

Комплекс	Брутто-формула	Элементное содержание (вычислено / найдено, %)			
		C	H	N	M
$Cu(L^{I})_2$	$C_{60}H_{56}N_2O_4Cu$	77,29 / 77,15	6,01 / 5,59	3,01 / 2,75	6,82 / 6,99
$Cu(L^{II})_2$	$C_{62}H_{60}N_2O_4Cu$	77,54 / 77,30	6,25 / 5,87	2,92 / 2,74	6,62 / 6,71
$Cu(L^{III})_2$	$C_{64}H_{64}N_2O_4Cu$	77,77 / 78,04	6,48 / 6,65	2,84 / 2,96	6,43 / 6,31
$Cu(L^{IV})_2$	$C_{60}H_{56}N_2O_6Cu$	74,73 / 75,01	5,81 / 5,89	2,91 / 2,94	6,59 / 6,80
$Cu(L^{V})_2$	$C_{62}H_{62}N_4O_4Cu$	75,19 / 74,99	6,27 / 6,19	5,66 / 5,49	6,42 / 6,59
$Zn(L^{I})_2$	$C_{60}H_{56}O_4N_2Zn$	76,92 / 77,11	5,91 / 6,04	2,87 / 2,99	6,82 / 6,99
$Zn(L^{II})_2$	$C_{62}H_{60}O_4N_2Zn$	77,17 / 77,36	6,12 / 6,29	2,80 / 2,91	6,65 / 6,79
$Zn(L^{III})_2$	$C_{64}H_{64}O_4N_2Zn$	77,38 / 77,59	6,41 / 6,51	2,70 / 2,83	6,48 / 6,60
$Zn(L^{IV})_2$	$C_{60}H_{56}O_6N_2Zn$	74,42 / 74,56	5,71 / 5,84	3,03 / 2,89	6,52 / 6,76
$Zn(L^{V})_2$	$C_{62}H_{64}O_4N_4Zn$	74,71 / 74,86	6,33 / 6,48	5,78 / 5,63	6,42 / 6,58

Для комплексов Cu(II) и Zn на кривых ДТА в области температур 60–150 °C не наблюдается эндотермических пиков, что свидетельствует об отсутствии молекул растворителя в их координационной сфере. Комплексы термически устойчивы вплоть до 180–210 °C. Их термическое разложение характеризуется несколькими стадиями, проявляющимися на термограммах в виде эндотермических пиков: частичная деструкция лигандов при температуре 190–320 °C,

полное разложение комплексов при 230–450 °С, окончательное разложение лигандов выше при 450 °С. В результате полного разложения комплексов, согласно данным рентгенофазового анализа, образуются оксиды CuO и ZnO.

Нами были определены коэффициенты распределения соединений HL^{I} – HL^{V} и их комплексов Cu(II) и Zn(II) в системе «октанол – вода». Значения $\lg P_{ow}$ лигандов находятся в интервале 1,2–1,5, в то время как эти величины для комплексов составляют 2,9–3,4, что указывает на рост липофильности соединений при комплексообразовании.

Для определения состава координационных полиэдров комплексов Cu(II) и Zn(II) использовали метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах лигандов присутствуют полосы в области 3432–3392 $см^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп (табл. 2).

Таблица 2

Основные максимумы полос поглощения (ν, $см^{-1}$) в ИК-спектрах соединений HL^{I} – HL^{V} и их металлокомплексов

Соединение	ν(O–H)	ν(C–N)	ν(C=C)	ν(C–O)	ν(Cu–O, Cu–N)
HL^{I}	3392 с	1380 ср 1353 ср 1287 с	1596 ср 1490 с	1244 ср 1116 ср	–
$Zn(L^{I})_2$	3400 сл	1364 ср 1315 сл 1286 с	1594 ср 1479 с	1243 ср 1083 ср	573 ср 555 ср 521 сл
$Cu(L^{I})_2$	3379 ср	1336 сл 1295 ср 1244 с 1191 ср	1556 ср 1466 с	1066 сл	580 ср 529 сл 441 с
HL^{II}	3414 ср	1385 сл 1309 с 1275 ср	1594 ср 1488 с	1152 ср 1118 ср	–
$Zn(L^{II})_2$	3439 ср	1366 сл 1295 ср 1261 сл	1592 ср 1478 с	1102 сл 1067 ср	527 с 506 сл
$Cu(L^{II})_2$	3400 ср	1353 сл 1254 с 1239 с	1555 ср 1466 с	1129 ср 1082 ср	562 ср 524 сл
HL^{III}	3432 ср	1393 сл 1355 сл 1331 сл 1321 ср	1594 ср 1487 с	1140 сл 1120 ср 1077 ср 1036 ср	–
$Zn(L^{III})_2$	3428 ср	1390 сл 1355 сл 1320 сл 1304 ср	1594 ср 1477 с	1140 сл 1120 сл 1067 ср 1034 ср	569 ср

Окончание табл. 2

Соединение	ν(O–H)	ν(C–N)	ν(C=C)	ν(C–O)	ν(Cu–O, Cu–N)
$Cu(L^{III})_2$	3418 ср	1353 сл 1332 сл 1308 сл 1273 сл	1556 ср 1466 с	1129 сл 1083 ср 1059 ср 1018 ср	562 ср
HL^{IV}	3536 сл 3431 ср	1397 ср 1362 сл 1328 ср 1263 с	1595 ср 1488 с	1187 с 1084 ср	–
$Zn(L^{IV})_2$	3460 с	1361 ср 1340 сл 1319 ср 1246 с	1596 с 1490 ср	1121 с 1066 с	520 ср
$Cu(L^{IV})_2$	3473 сл	1361 ср 1336 сл 1280 ср 1240 с	1556 ср 1465 с	1128 с 1066 ср	559 с
HL^{V}	3410 ср	1400 ср 1331 ср 1312 ср	1595 ср 1491 с	1186 ср 1084 ср	–
$Zn(L^{V})_2$	3400 сл	1401 сл 1301 ср 1281 ср	1592 ср 1490 с	1151 ср 1049 ср	581 ср
$Cu(L^{V})_2$	3320 сл	1388 сл 1277 ср 1243 с 1152 ср	1557 ср 1468 с	1130 ср 1059 ср	595 с 575 сл 558 ср

В спектрах комплексов эти полосы смещены в область более низких частот, что позволяет утверждать, что одна из гидроксильных групп участвует в комплексообразовании. Кроме того, линии имеют меньшую интенсивность и несколько сужены по сравнению с сигналами в спектрах лигандов. Это позволяет предположить, что внутримолекулярная водородная связь между гидроксильными группами в комплексах отсутствует и что одна из гидроксильных групп, участвующих в комплексообразовании, депротонирована. Изменение частот колебаний $\nu(C{=}C)_{аром}$ ароматического кольца (1450–1600 $см^{-1}$) в спектрах комплексов подтверждает образование координационных связей между ионом металла и лигандом [7]. В комплексообразовании задействована также третичная аминогруппа лигандов, так как относящиеся к ней полосы (1360–1250 $см^{-1}$) в ИК-спектрах комплексов смещены в область более низких частот. Появление в спектрах комплексов новых полос, относящихся к валентным колебаниям связей M–O и M–N (соответственно в областях 600–500 и 500–400 $см^{-1}$), подтверждает координационное взаимодействие ионов металла с атомами кислорода и азота лигандов [8]. Таким образом, координационные полиэдры исследуемых комплексов имеют состав $[CuN_2O_2]$ и $[ZnN_2O_2]$.

Электронные спектры комплексов Cu(II) с лигандами HL^I – HL^V характеризуются низкоинтенсивными полосами поглощения в области 500–600 нм, характерными для *d–d*-переходов в комплексах с плоскоквадратным хромофором $[CuN_2O_2]$ [9]. Полосы поглощения в спектрах комплексов Zn(II), согласно [7], реализуются для тетраэдрического или близкого к такому типу симметрии окружению иона Zn(II). Состав и геометрия координационных полиэдров были подтверждены данными ЭПР-спектроскопии, которые представлены в табл. 3.

Таблица 3

Основные полосы поглощения металлокомплексов с лигандами HL^I – HL^V

Комплексы	Хромофор	Полосы поглощения, λ_{max}, нм	Форма полиэдра
$Cu(L^I)_2$ – $Cu(L^V)_2$	CuN_2O_2	200, 250, 260–265, 270–280 *sh* (ВПЛ); 390–430 *sh* ($O_{phen} \rightarrow Cu^{II}$ ПЗЛМ); 290–310 *sh* ($N(s) \rightarrow Cu^{II}$ ПЗЛМ); 500–600 (*d–d*)	Плоскоквадратный
$Zn(L^I)_2$ – $Zn(L^V)_2$	ZnN_2O_2	220–247, 275–300 (ВПЛ); 305–340 ($O_{phen} \rightarrow Zn^{II}$ ПЗЛМ, $N(\sigma) \rightarrow Zn^{II}$ ПЗЛМ)	Тетраэдрический

Параметры ЭПР спектров комплексов Cu(II) с лигандами HLI – HLV близки, что свидетельствует об однотипном строении координационных полиэдров независимо от природы заместителей в молекуле оснований Манниха. Величины параметра $G = (g_{\parallel} - 2{,}0023) / (g_{\perp} - 2{,}0023)$ для всех комплексов Cu(II) превышают 4, что указывает на отсутствие обменного взаимодействия между медными центрами, т. е. комплексы являются моноядерными (табл. 4) [10]. Характерная анизотропия *g*-тензора ($g_{\parallel} > g_{\perp} > 2{,}0023$) подтверждает основное состояние $d_{x^2-y^2}$ для иона-комплексообразователя и, следовательно, Cu(II) находится в плоскоквадратном или очень близком к такому типу симметрии окружении, которое образуют O,N-донорные группы лигандов [11]. В отличие от медных комплексов комплексы Zn(II) с лигандами HL^I – HL^V проявляют диамагнитные свойства.

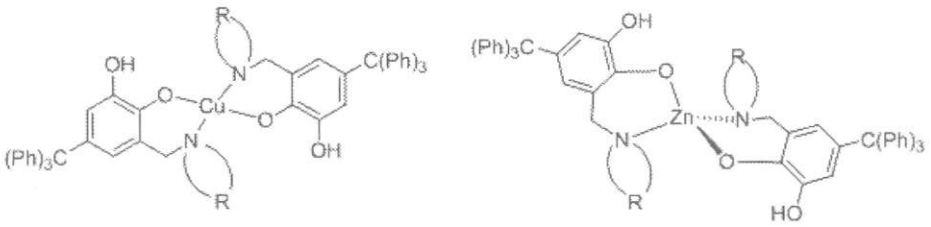
Таблица 4

Основные параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II)

Комплекс	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	G	ΔH
$Cu(L^I)_2$	2,295	2,056	5,45	65
$Cu(L^{II})_2$	2,305	2,058	5,43	70
$Cu(L^{III})_2$	2,300	2,059	5,25	70
$Cu(L^{IV})_2$	2,280	2,058	4,99	75
$Cu(L^V)_2$	2,305	2,059	5,34	55

В спектрах ЭПР синтезированных комплексов отсутствует характерный для феноксильных радикалов узкий синглетный сигнал с *g*-фактором 2,004–2,006, следовательно, лиганды не изменяют свое редокс-состояние при комплексообразовании и выделении комплексов из раствора в твердую фазу [12].

На рисунке приведено схематическое изображение структуры координационных полиэдров комплексов Cu(II) и Zn(II), которая определена на основании спектральных данных.



Схематическое изображение структуры комплексов
Cu(II) и Zn(II) с лигандами HL^{I} – HL^{V}

Согласно данным микробиологического исследования комплексы Cu(II) и Zn(II) проявляют *in vitro* высокий уровень активности в отношении тест-культур плесневых грибов *Alternaria alternata, Fusarium spp., Sclerotinia sclerotiorum* (степень ингибирования радиального роста мицелия *RI* = 80–100 %). Следует отметить, что антифунгальная активность комплексов Zn(II) (*RI* = 100 %) превышает ингибирующее действие антибиотиков нистатина и тербинафина в отношении этих плесневых грибов (*RI* = 40–60 %). Все синтезированные комплексы умеренно активны в отношении тест-культур грамположительных бактерий (*Staphylococcus saprophiticus*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Sarcina lutea*, *Mycobacterium smegmatis*, МИК = 0,013–0,054 мкмоль/см^3). Исходные лиганды, липофильность которых значительно ниже по сравнению с соответствующими комплексами, обладают низкой антимикробной активностью (МИК ≥ 0,1 мкмоль/см^3).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в среде «вода – тетрагидрофуран» образуются комплексы Cu(II) и Zn(II) с основаниями Манниха HL^{I} – HL^{V}, в которых мольное отношение M(II) : L = 1 : 2, а величины общих констант устойчивости соответствуют lg_{β} = 13,41–14,26.

2. Установлено, что синтезированные комплексы Cu(II) и Zn(II) являются нейтральными, рентгеноаморфными и термически устойчивыми.

3. Определены состав и геометрия координационных полиэдров комплексов Cu(II) и Zn(II) с соединениями HL^{I} – HL^{V} (плоскоквадратные $[CuN_2O_2]$ и тетраэдрические $[ZnN_2O_2]$).

4. Установлена высокая антифунгальная активность комплексов Cu(II) и Zn(II) в отношении плесневых грибов *Alternaria alternata, Fusarium spp., Sclerotinia sclerotiorum* (RI = 80–100 %).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine / ed. by M. Gielen, E. R. T. Tiekink. Weinheim : Wiley-VCH, 2005.

2. *Raman N., Muthuraj V., Ravichandran S.* [et al.]. Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity// Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 2003. Vol. 115, № 3. P. 161–167.

3. *Ковальчук Т. В.* Синтез и свойства биоактивных меди(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с производными пространственно экранированных дифенолов и аминофенолов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01. 2007.

4. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М. : Химия, 1975.

5. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* Partition coefficients and their uses // Chem. Rev. 1971. Vol. 71, № 6. P. 525–616.

6. *Geary W. J.* The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds // Coord. Chem. Rev. 1971. Vol. 7. P. 81–122.

7. *Lewandowski W.* The influence of metals on the electronic system of biologically important ligands. Spectroscopic study of benzoates, salicylates, nicotinates and isoorotates // J. Inorg. Biochem. 2005. Vol. 99. P. 1407–1423.

8. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М : Мир, 1991.

9. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений : в 2 т. М. : Мир, 1987.

10. *Hathaway B. J.* The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion // Coord. Chem. Rev. 1970. Vol. 5. P. 143–207.

11. *Ларин Г. М.* Низкосимметричные искажения хелатного узла в комплексах меди(II). Параметры спин-гамильтониана и поворотная изомерия // Координац. химия. 1994. Т. 20, № 12. С. 883–910.

12. *Shultz D. A.* Preparation and Characterization of a Bis-Semiquinone: a Bidentate Dianion Biradical // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. P. 3578–3579.

Поступила в редакцию 01.12.2014

УДК 544.576; 628.31

**А. В. ЗЫГМАНТ, Т. А. САВИЦКАЯ,
Н. Г. ЦЫГАНКОВА, Д. Д. ГРИНШПАН**

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Изучено влияние температуры на эффективность действия соединений алюминия как коагулянтов. В качестве показателя эффективности действия коагулянта выбрана скорость седиментации частиц, образующихся в его водном растворе в результате гидролиза. Показано, что главной характеристикой коагулянта, определяющей его поведение при различных температурах, является относительная основность B (отношение количества ОН-групп в брутто-формуле коагулянта к числу атомов алюминия, умноженному на валентность алюминия). При этом среднеосновные коагулянты ($B = 67$ %) наиболее эффективны при низких (275 и 280 K) и высоких (313 K) температурах, а высокоосновные ($B \cong 80$ %) – при температурах 293–303 K.

In this study, the effect of temperature on aluminum compounds efficiency as coagulants was examined. Alumunium hydroxide is formed in coagulant water solution as the result of hydrolysis process. Hydroxide particles sedimentation rate was chosen as coagulant efficiency parameter. Relative basicity B (the ratio of hydroxyl groups number in the simplest coagulant formula to the quantity of aluminium atoms multiplied by aluminium valency) was found to determine coagulants behavior at different temperatures. Coagulants with medium basicity ($B = 67$ %) were the most effective at low (275 and 280 K) and high (313 K) temperatures, while coagulants with high basicity ($B = 80$–83 %) demonstrated the highest efficiency at temperatures 293–303 K.

Ключевые слова: коагулянты; сульфат алюминия; полигидроксохлориды алюминия; основность; мутность; очистка воды.

Keywords: coagulation; aluminium sulphate; polyhydroxoaluminium chlorides; basicity; turbidity; water treatment.

Коагуляция – один из основных процессов, используемых для очистки природных и сточных вод. В качестве коагулянтов применяют соли металлов, которые подвергаются гидролизу с образованием аморфных осадков малорастворимых гидроксидов [1]. Наиболее часто используют сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 6$–18), а также полигидроксохлориды алюминия, являющиеся продуктами неполного гидролиза хлорида алюминия. Различные марки полигидроксохлоридов отличаются содержанием гидроксильных групп и хлорид-ионов в составе коагулянта. Преимуществами полигидроксохлоридов

являются незначительное снижение pH и щелочности воды в процессе очистки, более полное удаление взвешенных и органических веществ, сокращение расхода коагулянтов [2]. Коагулирующая способность полигидроксохлоридов алюминия меньше зависит от температуры, но они значительно дороже сульфатов алюминия и железа [3].

Проведено большое количество исследований процесса коагуляции соединениями алюминия, однако многие вопросы до сих пор остаются невыясненными: природа активных частиц, роль ионов растворенных солей, в особенности анионов, природа образующихся коагулятов, механизм коагуляции, а также причины уменьшения эффективности действия коагулянтов с понижением температуры [4–7].

Целью данной работы являлось исследование влияния температуры на поведение различных коагулянтов на основе соединений алюминия и определение факторов, обусловливающих это влияние, а также выработка на основании полученных данных практических рекомендаций по проведению процесса коагуляции в промышленных условиях.

В качестве показателя эффективности действия коагулянта была выбрана скорость седиментации частиц гидроксида алюминия, образующегося в водном растворе коагулянта в результате его гидролиза. Такой выбор является обоснованным, поскольку скорость седиментации определяется размером и плотностью частиц, а также вязкостью среды, которая в свою очередь зависит от температуры. Удаление примесей в процессе очистки воды происходит в результате взаимодействия частиц загрязнений с продуктами гидролиза коагулянта, поэтому свойства и размер образующихся при гидролизе частиц определяют эффективность действия коагулянта и всего процесса очистки в целом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для оценки влияния температуры на поведение коагулянтов исследовали изменение мутности их растворов при отстаивании и определяли размеры частиц гидроксида алюминия, образовавшихся при гидролизе коагулянтов. В экспериментах использовали коагулянты с разным химическим составом и различных производителей: сульфат алюминия (Sigma-Aldrich), «Аква-Аурат 30» и «Аква-Аурат 10» (ОАО «Аурат»), «Полвак-68» и Pro-AQUA SB (Пологовский химический завод «Коагулянт»), «Бриллиант 18» и «Бриллиант 50» (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»). В табл. 1 приведены химические формулы, содержание основного вещества и относительная основность использованных коагулянтов. Относительную основность B определяли как отношение количества OH-групп $N(\mathrm{OH})$ в брутто-формуле коагулянта к числу атомов алюминия $N(\mathrm{Al})$, умноженному на валентность алюминия [8]:

$$B = \frac{N(\mathrm{OH})}{3N(\mathrm{Al})} \cdot 100\ \%.$$

Таблица 1

Характеристики исследуемых коагулянтов

Название	Сокращенное название	Формула	Содержание основного вещества (в расчете на Al_2O_3), %	*B* (теоретически рассчитанная), %
Сульфат алюминия	СА	$Al_2(SO_4)^3 \cdot nH_2O$	17 ± 2	–
Аква-Аурат 30	АА30	$Al(OH)Cl_2$	30 ± 3	33
Аква-Аурат 10	АА10	$Al(OH)_2Cl$	10,0 ± 0,6	67
Полвак-68	П68	$Al(OH)_2Cl$	13,0 ± 0,5	67
Pro-AQUA SB	Pro-A	$Al_5(OH)_{12}Cl_3$	13,0 ± 0,5	80
Бриллиант 18	Б18	$Al_2(OH)_5Cl$	20 ± 2	83
Бриллиант 50	Б50	$Al_2(OH)_5Cl$	48 ± 4	83

Эксперимент проводили при температурах 275; 280; 293; 303; 313 K. В сосуд, помещенный в термостат и содержащий 250 $см^3$раствора щелочного реагента (7,5 $мг/дм^3$ $NaHCO_3$) с pH 8,4 ± 0,1, добавляли раствор коагулянта в таком количестве, чтобы его концентрация в конечном растворе во всех случаях составляла 0,6 г $Al_2O_3/дм^3$. Через 1, 5 и 10 мин после введения коагулянта определяли мутность верхнего слоя образовавшейся суспензии. Для этого в кювету с толщиной поглощающего слоя 50 мм вносили хорошо взболтанную исследуемую пробу и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм на фотометре КФК-3-01. Мутность в $мг/дм^3$ определяли по градуировочному графику, построенному путем измерения оптической плотности суспензий формазина с различными концентрациями. Измерение pH проводили с помощью pH-метра Thermo Orion 310.

Размеры частиц гидроксида алюминия, образовавшихся в результате гидролиза коагулянтов, определяли с помощью оптического блока лазерного анализатора дисперсности MasterSizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Великобритания), соединенного посредством перистальтического насоса Masterflex I/P (Millipore, США) с сосудом, снабженным механической мешалкой, в котором проводили процесс гидролиза. На первом этапе проведения эксперимента дистиллированную воду пропускали через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм под давлением 0,1–0,2 МПа. Значение pH системы 8,5 ± 0,1 создавали с помощью $KHCO_3$ (8 $ммоль/дм^3$), для регулирования ионной силы использовали NaCl (8 $ммоль/дм^3$). К полученному раствору добавляли коагулянты СА, Б50, АА30 и АА10 (концентрация коагулянта в конечном растворе составляла 71 мг $Al_2O_3/дм^3$). Систему перемешивали в течение 1,5 мин со скоростью 500 об/мин, затем отключали насос и через 30 мин определяли размеры частиц. Поскольку при этом движения жидкости через измерительную ячейку не осуществлялось, рост частиц происходил в статических условиях.

Значения внешней удельной поверхности $S_{\text{внешн. уд.}}$ рассчитывали на основании данных о распределении частиц по размерам, полученных методом лазерной дифракции. В ходе вычислений полагали, что частицы имеют сферическую форму и не обладают пористой структурой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены значения pH растворов коагулянтов после образования и осаждения гидроксида алюминия. Следствием протекания процесса гидролиза коагулянтов является снижение pH среды, так как гидролиз солей алюминия сопровождается образованием ионов гидроксония. В случае сульфата алюминия наблюдается наибольшее снижение pH, поскольку гидролиз данного коагулянта протекает в 3 стадии, в результате каждой из которых образуются ионы гидроксония. Полигидроксохлориды алюминия уже являются продуктами частичного гидролиза хлорида алюминия, поэтому процесс коагуляции с их участием сопровождается меньшим снижением pH. Различия в степени гидролиза полигидроксохлоридов определяются основностью коагулянтов. Чем выше относительная основность, тем меньшего снижения pH следует ожидать в результате коагуляции. Поэтому определение конечного pH среды может быть использовано в качестве метода оценки основности коагулянтов.

Значение pH при всех температурах устанавливается в течение минуты после начала процесса гидролиза и в дальнейшем практически не изменяется. Следовательно, гидролиз всех исследуемых коагулянтов в указанных условиях протекает быстро и не является лимитирующей стадией процесса, а значит, и уменьшение скорости гидролиза при понижении температуры не может быть основной причиной снижения эффективности процесса коагуляции.

Согласно данным, приведенным на рис. 1, с ростом температуры конечное значение pH для одного и того же коагулянта закономерно уменьшается. Это может быть объяснено как увеличением степени гидролиза коагулянтов, так и изменением ионного произведения воды при росте температуры.

Таблица 2

Средний размер и удельная внешняя поверхность частиц гидроксида алюминия, полученного из различных коагулянтов

Коагулянт	$\langle d \rangle$, мкм	$S_{\text{внешн. уд.}}$, $м^2/кг$
Б50	1500 ± 300	8 ± 2
АА10	1500 ± 300	8 ± 2
АА30	1000 ± 300	11 ± 4
СА	250 ± 40	60 ± 10

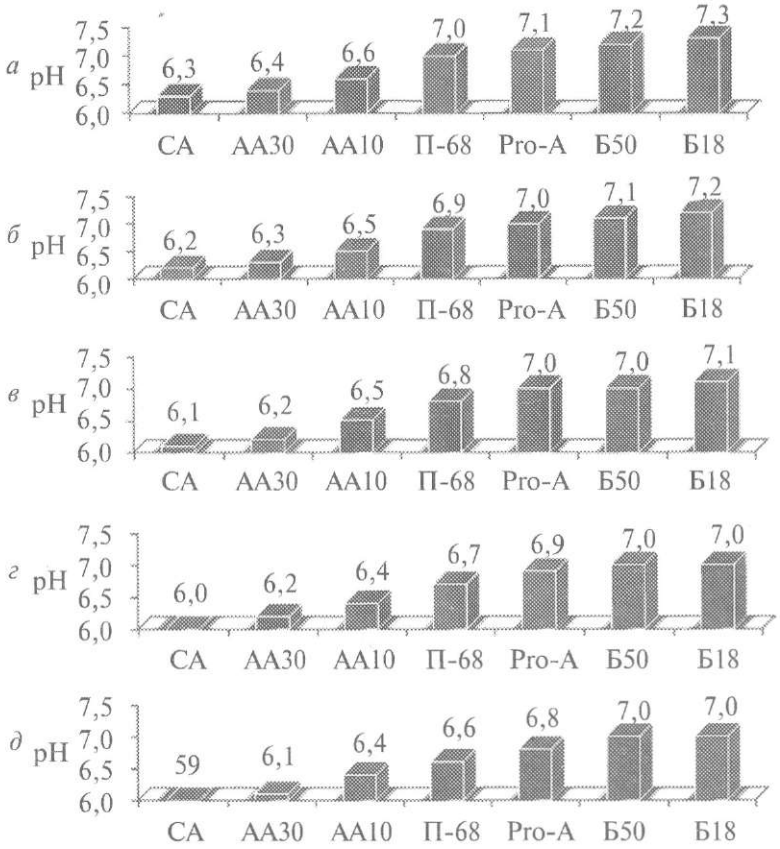


Рис. 1. Значение pH растворов коагулянтов после гидролиза при разных температурах: *а* – 275 K; *б* – 280 K; *в* – 293 K; *г* – 303 K; *д* – 313 K

На рис. 2 представлены зависимости значений мутности дисперсных систем, образующихся в растворах всех исследованных коагулянтов, от времени отстаивания при различных температурах. Как следует из рис. 2, наибольшие величины мутности характерны для коагулянтов СА и АА30. Высокие значения обусловлены образованием большого количества мелких частиц и, как следствие, их большой удельной поверхностью. При гидролизе остальных коагулянтов образуются более крупные частицы гидроксида алюминия, которые характеризуются меньшими значениями удельной поверхности, что отражено в табл. 2.

Из данных рис. 2 также видно, что с течением времени отстаивания мутность систем уменьшается в связи с осаждением образовавшихся частиц гидроксида алюминия. Наиболее интенсивное уменьшение мутности происходит в течение первых 10 мин, после чего существенные изменения мутности не наблюдаются.

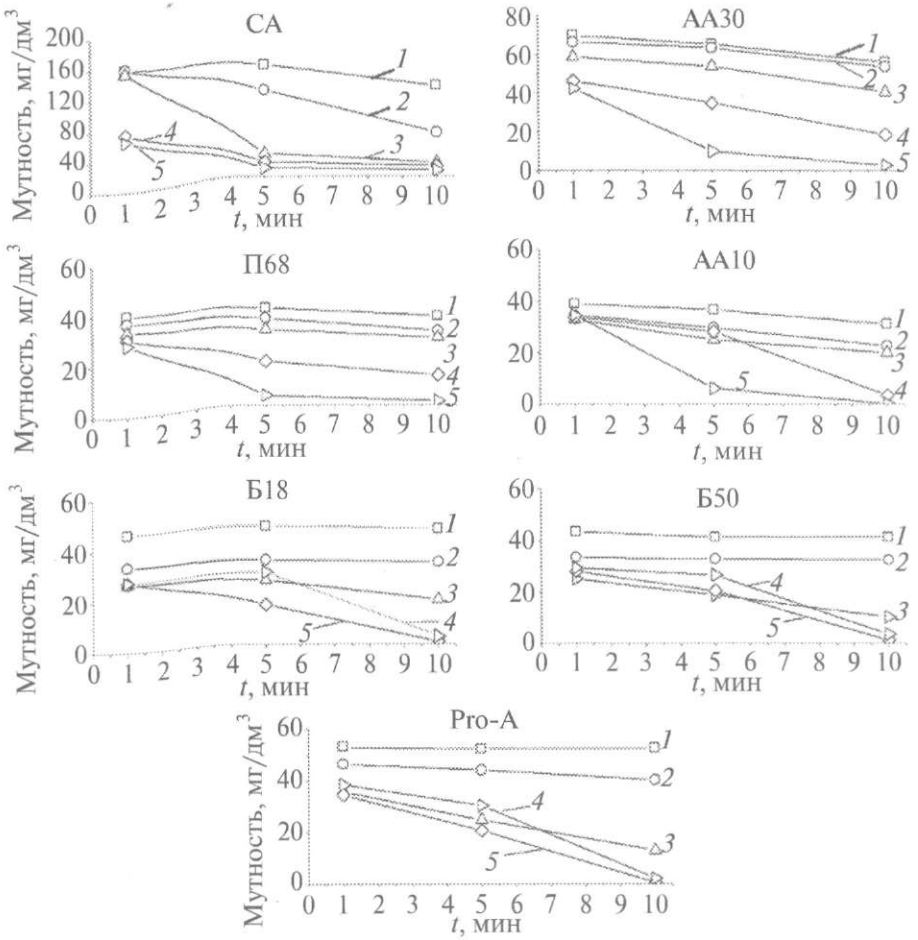


Рис. 2. Зависимость мутности растворов коагулянтов от времени отстаивания при различных температурах: *1* – 275 K; *2* – 280 K; *3* – 293 K; *4* – 303 K; *5* – 313 K

Значение мутности системы после 10 мин отстаивания можно принять в качестве показателя скорости осаждения частиц, характеризующего эффективность действия коагулянта. Чем ниже мутность при $t = 10$ мин, тем выше скорость осаждения частиц и тем эффективнее коагулянт.

В табл. 3 сопоставлены значения мутности при $t = 10$ мин для систем, содержащих различные коагулянты, при температурах 275; 280; 293; 303 и 313 K. Согласно полученным данным при низких температурах (275 и 280 K) наименьшей конечной мутностью обладают растворы полигидроксохлоридов алюминия П68 и АА10 со средней величиной относительной основности ($B = 67$ %). Коагулянты с более высокими значениями основности ($B = 80$–83 %) Pro-A, Б50

и Б18 несколько менее эффективны при данных температурах. При повышении температуры до 293–303 К скорость осаждения частиц гидроксида алюминия, полученного из высокоосновных коагулянтов, больше, чем в случае всех остальных коагулянтов.

Таблица 3

Значения мутности систем, содержащих различные коагулянты, при t = 10 мин и разных температурах

Т, К	Мутность, мг/дм^3						
275	АА10 31,0 ± 0,1	П-68 34,4 ± 0,3	Б50 41,2 ± 0,1	Б18 45,0 ± 0,3	Pro-A 52,9 ± 0,4	АА30 56,1 ± 0,3	СА 116,9 ± 0,3
280	АА10 22,7 ± 0,1	П-68 28,8 ± 0,3	Б18 31,9 ± 0,1	Б50 32,4 ± 0,1	Pro-A 40,4 ± 0,3	АА30 53,6 ± 0,3	СА 53,6 ± 0,3
293	Б50 10,3 ± 0,3	Pro-A 13,1 ± 0,3	Б18 17,3 ± 0,1	АА10 17,4 ± 0,2	П-68 19,9 ± 0,2	АА30 26,0 ± 0,3	СА 40,4 ± 0,2
303	Pro-A 18,7 ± 0,2	Б50 24,8 ± 0,1	Б18 24,9 ± 0,1	АА10 25,2 ± 0,2	П-68 29,3 ± 0,3	СА 29,5 ± 0,3	АА30 53,7 ± 0,3
313	АА10 0,2 ± 0,1	П-68 1,5 ± 0,1	Pro-A 2,2 ± 0,3	АА30 2,7 ± 0,3	Б18 3,2 ± 0,2	Б50 3,6 ± 0,3	СА 7,7 ± 0,3

Согласно рис. 2 наиболее отчетливо разница в поведении коагулянтов видна при 313 К. При этой температуре для высокоосновных коагулянтов Pro-A, Б50 и Б18 наблюдаются высокие значения мутности при t = 5 мин. Они значительно выше, чем при 303 К. При t = 10 мин мутность растворов высокоосновных коагулянтов также выше, чем среднеосновных АА10 и П-68. Это свидетельствует о немонотонной зависимости эффективности действия высокоосновных коагулянтов от температуры.

Применение низкоосновного АА30 и СА во всех случаях приводит к высоким значениям мутности при t = 10 мин из-за низкой скорости осаждения частиц. Однако следует отметить, что эффективность СА значительно увеличивается с повышением температуры.

Из результатов, представленных на рис. 2 и в табл. 3, следует, что коагулянты с близкими значениями относительной основности ведут себя одинаковым образом при варьировании температуры. На рис. 3 приведены зависимости мутности растворов коагулянтов при t = 10 мин от температуры. По виду полученных температурных зависимостей все исследованные коагулянты можно разделить на 4 группы:

1) СА (B = 0 %) характеризуется наиболее резкой зависимостью скорости осаждения гидроксида алюминия от температуры;

2) низкоосновный АА30 (B = 33 %) в сравнении с СА обладает менее резкой температурной зависимостью;

3) среднеосновные П68, АА10 (B = 67 %), для которых характерно более плавное изменение мутности при повышении температуры;

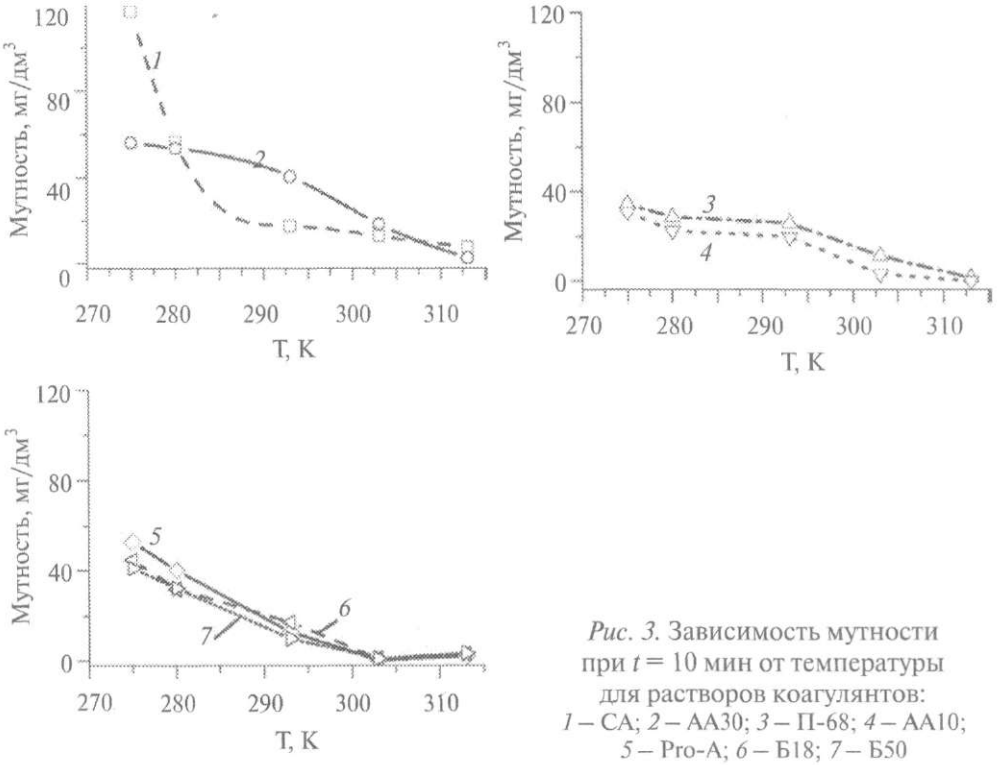


Рис. 3. Зависимость мутности при $t = 10$ мин от температуры для растворов коагулянтов: *1* – СА; *2* – АА30; *3* – П-68; *4* – АА10; *5* – Pro-A; *6* – Б18; *7* – Б50

4) высокоосновные Pro-A, Б18, Б50 ($B = 80$–83 %) характеризуются в данном температурном интервале немонотонной зависимостью эффективности коагулянта от температуры: от 275 до 303 K эффективность увеличивается с ростом температуры, повышение температуры до 313 K приводит к снижению эффективности коагулянта и, соответственно, к увеличению мутности его раствора.

Таким образом, можно заключить, что относительная основность является главным фактором, определяющим эффективность действия коагулянта при различных температурах. Основность в свою очередь проявляется не только в изменении pH, но и в различном содержании моно- и полиядерных комплексов алюминия. Как известно, растворы солей алюминия при pH > 4 имеют неоднородный состав и могут содержать в малых количествах $Al(OH)_3$, моноядерные комплексы $Al[(OH_2)_6]^{3+}$, $[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}$, $[Al(OH)_2(OH_2)_4]^{+}$ и полиядерные комплексы, среди которых одним из наиболее устойчивых и изученных является тридекамер $[Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}]$ (Al_{13}) [2, 4, 9]. Увеличение основности коагулянта приводит, согласно данным ^{27}Al ЯМР, к увеличению содержания Al_{13} [11]. По литературным данным, растворы сульфата алюминия состоят преимущественно из моноядерных комплексов, полигидроксохлориды с основностью 33 % содержат от 20 до 50 % Al_{13}, с основностью 67 % – около 80 % Al_{13} [7, 10]. В высокоосновных полигидроксохлоридах алюминия ($B = 80$ %) содержание Al_{13} может достигать 90 %.

Повышение pH приводит к увеличению доли алюминия, присутствующего в растворе в виде полиядерных комплексов [12]. При достижении pH 6 начинается осаждение аморфного гидроксида алюминия. Показано, что снижение температуры приводит к сдвигу минимума растворимости гидроксида в щелочную область на одну единицу pH, т. е. при 275 K осаждение гидроксида алюминия начинается при pH 7. Таким образом, температура оказывает на процесс коагуляции влияние, сходное с pH.

При температуре выше 283 K моно- и полиядерные комплексы легко превращаются в гидроксид алюминия. При низких температурах 275–280 K данное превращение затруднено, также как и переход метастабильных полиядерных комлексов и их агрегатов в твердую фазу гидроксида. Как следствие, эти процессы происходят при более высоком pH. По этой причине высокоосновные коагулянты уступают среднеосновным по эффективности при низких температурах (275–280 K). В высокоосновных коагулянтах практически весь алюминий присутствует в форме полиядерных комплексов Al_{13}, что приводит к резкому уменьшению количества отдельных активных центров и, соответственно, ухудшению процесса коагуляции. При высоких температурах (293–303 K), когда процесс агрегации Al_{13} и образования из них твердой фазы гидроксида протекает быстро, высокоосновные коагулянты оказываются наиболее эффективными. Однако повышение температуры до 313 K вновь создает препятствия для образования гидроксида алюминия из полиядерных комплексов. Причиной этого является интенсивное тепловое движение при данной температуре.

В соответствии с литературными данными в процессах коагуляции СА полиядерные комплексы не играют значительной роли [11], поэтому он практически сразу превращается в гидроксид алюминия, причем особенно интенсивно при повышенных температурах. Такое поведение характерно и для низкоосновного АА30, в котором содержание полиядерных комплексов алюминия не превышает 50 %.

В растворах среднеосновных коагулянтов присутствует алюминий в составе как моно- (около 20 %), так и полиядерных комплексов (около 80 %). Вероятно, такое соотношение комплексов является оптимальным для образования быстроседиментирующих частиц гидроксида алюминия в широком температурном интервале, поэтому эффективность данного вида коагулянтов наименее подвержена влиянию температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния температуры и времени отстаивания на мутность растворов различных коагулянтов на основе соединений алюминия показало, что основной характеристикой коагулянта, определяющей его поведение при разных температурах, является относительная основность B и соотношение моно- и полиядерных комплексов алюминия. При низких (275 и 280 K) и высоких (313 K) температурах наиболее эффективны среднеосновные коагулянты ($B = 67$ %), высокоосновные коагулянты ($B \cong 80$ %) более эффективны при температурах 293–303 K.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при проведении процесса очистки воды в реальных условиях водоочистной станции в теплое время года, когда температура воды составляет около 293 K, лучше использовать высокоосновные коагулянты ($B \cong 80$ %). Для холодного времени года (температура воды до 280 K) более рациональным является применение среднеосновных коагулянтов ($B \cong 67$ %).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Воронов В. Н., Ларин Б. М., Сенина В. А.* Химико-технологические режимы АЭС с ВВЭР. М. : Издат. дом МЭИ, 2006. С. 151–163.

2. *Meghzili B., Medjram M. S., Zoubida M.* Tests of Coagulation – Flocculation by Aluminium Sulphate and Polycations Al_{13} Treatment Skikda (Algeria) // Eur. J. Sci. Res. 2008. Vol. 23, № 2. P. 268–277.

3. *Exall K. N., Loon G.* W. Effects of raw water conditions on solution-state aluminum speciation during coagulant dilution // Water Research. 2003. Vol. 37. P. 3341–3350.

4. *Gregory J., Duan J.* Hydrolyzing metal salts as coagulants // Pure Appl. Chem. 2001. Vol. 73, № 12. P. 2017–2026.

5. *Sinha Sh., Yoon Y., Amy G.* [et al.]. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes // Chemosphere. 2004. Vol. 57. P. 1115–1122.

6. *Wu X., Ge X., Wang D.* [et al.]. Distinct coagulation mechanism and model between alum and high Al // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. 2007. Vol. 305. P. 89–96.

7. *Yu W., Gregory J., Campos L. C.* Breakage and re-growth of flocs: Effect of additional doses of coagulant species // Water Research. 2011. Vol. 45. P. 6718–6724.

8. *Гетманцев С. В.* Особенности механизма коагуляции и строения полиоксихлорида алюминия. М. : ВСТ, 2003.

9. Неорганическая химия в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М. : Издат. центр «Академия», 2004. Т. 2: Химия непереходных элементов.

10. *Tzoupanos N. D., Zouboulis A. I., Tsoleridis C. A.* A systematic study for the characterization of a novel coagulant (polyaluminium silicate chloride) // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. 2009. Vol. 342. P. 30–39.

11. *Zhang P., Hahn H. H., Hoffmann E.* [et al.]. Influence of some additives to aluminium species distribution in aluminium coagulants // Chemosphere. 2004. Vol. 57. P. 1489–1494.

12. *Feng X., Baojie Zh., Chery L.* Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies // J. Environ. Sci. 2008. Vol. 20. P. 907–914.

Поступила в редакцию 08.01.2015

УДК 544.773.422

**А. И. ИВАНЕЦ,
В. Г. ПРОЗОРОВИЧ, Т. Ф. КУЗНЕЦОВА**

СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ ОКСИДА МАРГАНЦА(IV)

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
Минск, Республика Беларусь*

Методом химической конденсации при восстановлении перманганата калия пероксидом водорода или хлоридом марганца(II) получены гидрозоли оксида марганца(IV) двух типов – со щелочной средой и содержанием MnO_2 0,05 масс. % или с кислой средой и содержанием MnO_2 0,02 масс. % соответственно. Изучены основные коллоидно-химические свойства гидрозолей (оптическая плотность, мутность, pH и ζ-потенциал, размер и форма частиц дисперсной фазы), а также изменение данных свойств в процессе их старения. Показано, что ζ-потенциал золей находится в пределах от −21,9 до −17,5 мВ. Потеря агрегативной устойчивости золей первого и второго типов наступает в течение 4 и 1 суток соответственно. Эта потеря сопровождается увеличением мутности золей от нуля до 7,3 или до 9,7 FTU, а также снижением pH от 10,8 до 8,6 или от 4,4 до 3,9 соответственно.

Hydrosols of manganese(IV) oxide were prepared by chemical condensation in the process of potassium permanganate reduction with hydrogen peroxide or manganese(II) chloride. The first of these hydrosols had an alkaline media and contained 0.05 weight % of MnO_2, the second one was slightly acid and contained 0.02 weight % of MnO_2. Their basic colloidal-chemical properties (absorbance, turbidity, pH and ζ-potential, particle size and shape of the disperse phase particles) and the change of these properties in the process of hydrosols aging had been studied. It was shown that ζ-potential values were in the range from −21.9 to −17.5 mV. The loss of the aggregative stability by sols of the first and of the second type occured within 4 and 1 days respectively. This loss was accompanied by the growth of sols turbidity from nil to 7.3 or 9.7 FTU and pH diminution from 10.8 to 8.6 or from 4.4 to 3.9 correspondingly.

Ключевые слова: оксид марганца(IV); гидрозоли; коллоидно-химические свойства.

Keywords: manganese oxide(IV); hydrosols; colloidal-chemical properties.

Материалы на основе оксида марганца(IV) широко используются в процессах водоочистки в качестве катализаторов, ионообменников и сорбентов [1–4]. Каталитические и сорбционно-селективные свойства данных материалов зависят от фазового состава и параметров пористой структуры полиморфных модификаций оксида марганца [5, 6]. Для производства мембранно-каталитических материалов на основе оксида марганца(IV) наиболее перспективными

являются методы золь-гель технологии с ее возможностью контроля структуры и состава марганцевооксидных покрытий путем изменения условий золе- и гелеобразования [7].

Ранее методом осаждения с использованием золь-гель метода нами были получены марганцевооксидные катализаторы, нанесенные на доломитовую [8–10] и керамическую [11] подложки, показавшие высокую эффективность в процессах очистки воды от соединений двухвалентного железа. Развитие основ золь-гель синтеза таких материалов, равно как и их объемных аналогов, невозможно без знания основных коллоидно-химических свойств золей, таких как электрические и оптические свойства, агрегативная устойчивость, коагуляция и др.

Цель настоящей работы – получение гидрозолей оксида марганца(IV) восстановлением перманганата калия пероксидом водорода или хлоридом марганца(II) и изучение основных коллоидно-химических свойств продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение гидрозолей оксида марганца осуществляли методом химической конденсации в сочетании с окислительно-восстановительными реакциями [12–17]. В качестве источника марганца использовали 0,1 масс. % водный раствор перманганата калия, а восстановителей – водные растворы пероксида водорода (1 масс. %) и хлорида марганца(II) (0,1 масс. %). Выбор в качестве восстановителей пероксида водорода и хлорида марганца(II) был основан на литературных данных [16,17], согласно которым их использование приводит к образованию минимальных количеств побочных продуктов реакции (уравнения реакций 1 и 2), существенно влияющих на стабильность золей и на кристаллическую структуру получаемого оксида марганца.

К 50 см^3 раствора перманганата калия при непрерывном перемешивании по каплям добавляли различные количества растворов H_2O_2 и $MnCl_2$. При этом образовывался гидрозоль темно-вишневой или темно-коричневой окраски. Согласно уравнениям химических реакций, протекающих при получении золей,

$$2KMnO_4 + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 3O_2 + 2H_2O, \quad (1)$$

$$2KMnO_4 + 3MnCl_2 + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 2KCl + 4HCl, \quad (2)$$

образуется золь оксида марганца(IV), структуру мицеллы которого можно представить в виде формулы

$$\{[mMnO_2]\, nMnO_4^-\, (n - z)\, K^+\}^{z-}\, zK^+. \quad (3)$$

Ионы MnO_4^- в данном случае являются потенциалопределяющими. Агрегат $[mMnO_2]$ формирует ядро мицеллы, а его заряд компенсируется некоторым числом противоионов $(n - z)\, K^+$. Эта часть $(n - z)$ противоионов находится в так называемом адсорбционном слое, или в слое жидкости, смачивающем поверхность твердого ядра. Остальная часть x противоионов расположена в жид-

кой фазе в виде диффузного слоя. Ядро вместе с адсорбционным слоем образует коллоидную частицу, которая в отличие от электронейтральной мицеллы в нашем случае заряжена отрицательно.

Для изучения процессов, протекающих при добавлении восстановителей к водному раствору перманганата калия, регистрировали оптические спектры поглощения в видимой области длин волн (400–800 нм), контролируя мутность и pH реакционной смеси. Величину pH при синтезе гидрозолей диоксида марганца измеряли при помощи pH-метра HI 221 (HANNAInstruments). Изучение оптических свойств гидрозолей выполняли на спектрофотометре SP-880 (Metertech Inc.) в видимом диапазоне 400–800 нм. Мутность золей определяли на турбидиметре HI 93703 (HANNA Instruments). Измерение ζ-потенциала проводили на Zeta Phoremetor IV (CAD Instumentation). Форму и размеры частиц оксида марганца(IV) оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV JEOL (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно уравнениям 1 и 2 о степени взаимодействия перманганата калия с восстановителями напрямую можно судить по уменьшению концентрации перманганат-ионов и изменению pH реакционной смеси. На рис. 1 приведены графические данные изменения оптической плотности реакционной смеси при длине волны 550 нм, характеристической для перманганат-ионов, в зависимости от объема растворов восстановителей.

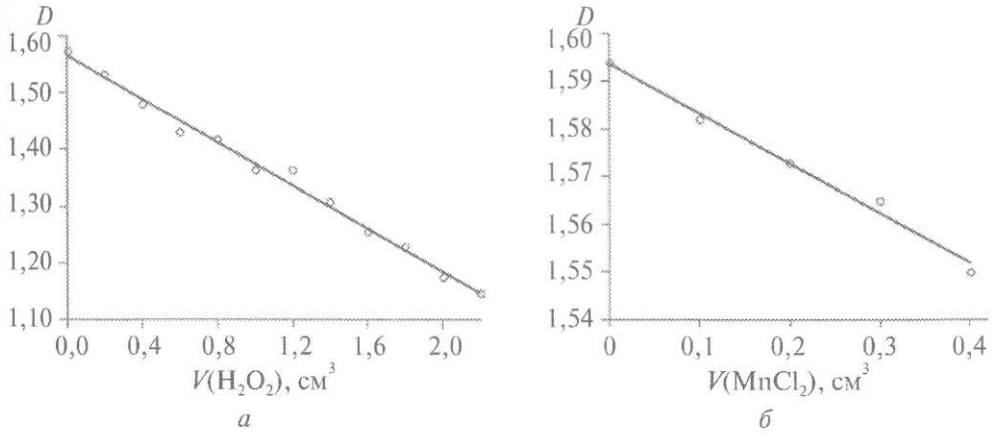


Рис. 1. Изменение оптической плотности реакционной смеси (длина волны 550 нм) при добавлении различных объемов растворов: *а* – H_2O_2; *б* – $MnCl_2$

Из рис. 1, *а* видно, что добавление к раствору перманганата калия от 0,2 до 2,2 $см^3$ раствора пероксида водорода сопровождается линейным снижением оптической плотности в диапазоне 1,6–1,1. Дальнейшее добавление

раствора пероксида водорода приводит к резкому скачку мутности, что свидетельствует о потере агрегативной устойчивости гидрозолей. При этом реальное количество израсходованного пероксида водорода превышает теоретически рассчитанное количество, необходимое для полного восстановления перманганат-ионов, на 25–30 %. По нашему мнению, это обусловлено каталитическим разложением пероксида водорода в присутствии образующегося в ходе реакции оксида марганца(IV).

На рис. 1, *б* видно, что в отличие от реакции с пероксидом водорода при восстановлении перманганата калия хлоридом марганца(II) наблюдается незначительное уменьшение оптической плотности. Добавление больших объемов раствора хлорида марганца(II) приводит к электролитной коагуляции золя под действием двухзарядных ионов Mn^{2+}, что сопровождается резким ростом мутности реакционной смеси и выпадением гелеобразного осадка диоксида марганца. Следует отметить, что вне зависимости от используемого восстановителя оптические спектры реакционной смеси имеют характеристические пики перманганат-ионов. Это свидетельствует об их избытке и косвенно подтверждает факт включения их в состав мицеллы в качестве потенциалопределяющих ионов.

Согласно данным по изменению pH реакционных смесей в ходе восстановления перманганата калия при использовании пероксида водорода происходит ожидаемый рост pH от 5,5 до 10,8 (рис. 2, *а*). В случае использования хлорида марганца(II) наблюдается снижение pH от 5,5 до 4,4 (рис. 2, *б*). Таким образом, синтезированные гидрозоли имеют щелочную (pH 10,8) и кислую (pH 4,4) среду при использовании пероксида водорода и хлорида марганца(II) в качестве восстановителей соответственно.

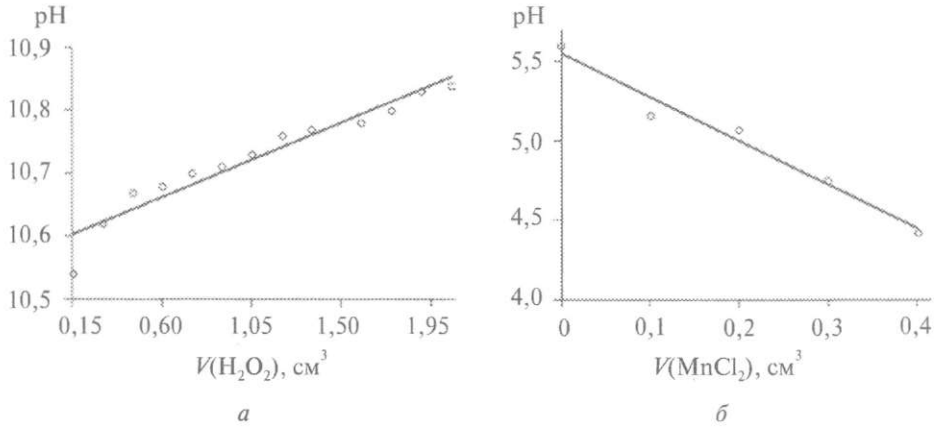


Рис. 2. Изменение pH реакционной смеси при добавлении различных объемов растворов: *а* – H_2O_2; *б* – $MnCl_2$

Измеренные значения ζ-потенциала золей, полученных с использованием максимальных объемов растворов пероксида водорода и хлорида марганца(II), которые не приводят к потере их агрегативной устойчивости, составляют −21,9 и −17,5 мВ соответственно. Отрицательное значение ζ-потенциала подтверждает, что вне зависимости от используемого восстановителя перманганат-ионы являются потенциалопределяющими. Расчетное содержание оксида марганца(IV) в синтезированных гидрозолях составляет 0,05 и 0,02 масс. % при использовании пероксида водорода и хлорида марганца соответственно.

Для практического использования гидрозолей оксида марганца(IV) важно изучить процессы, протекающие при их старении. С использованием турбидиметрического метода установлено, что в результате самопроизвольной коагуляции гидрозоль, полученный с использованием пероксида водорода, теряет агрегативную устойчивость в течение 4 суток. При этом наблюдается рост мутности от 0 до 7,3 FTU. Золь, полученный с использованием хлорида марганца(II), является менее устойчивым и теряет агрегативную устойчивость в течение 1 суток, что сопровождается ростом мутности от 0 до 9,7 FTU.

Обращает на себя внимание характер изменения pH золей при старении (рис. 3). Установлено, что старение золя, полученного с использованием пероксида водорода, сопровождается изменением pH от 10,8 до 8,6 (рис. 3, *а*), что несколько неожиданно и, по нашему мнению, обусловлено замещением потенциалопределяющих перманганат-ионов, концентрация которых в ходе реакции падает, на гидроксидные ионы, концентрация которых в ходе восстановления перманганата калия пероксидом водорода растет. В ходе старения золя, полученного с использованием хлорида марганца(II), наблюдается

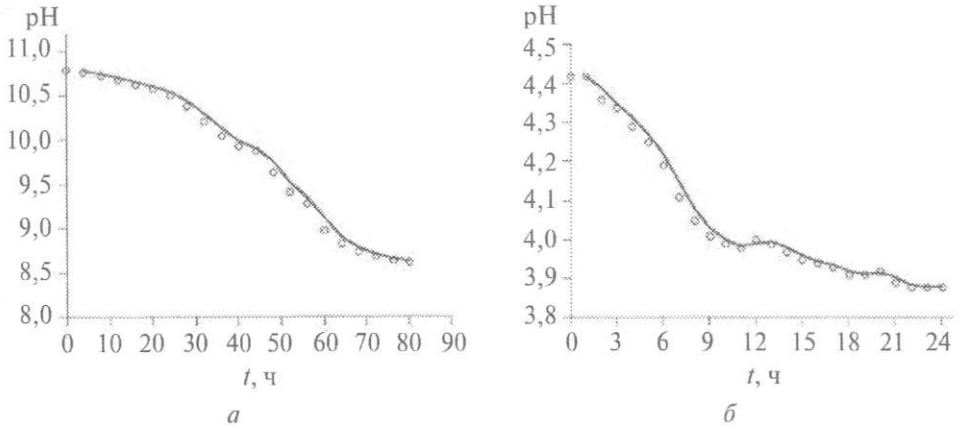
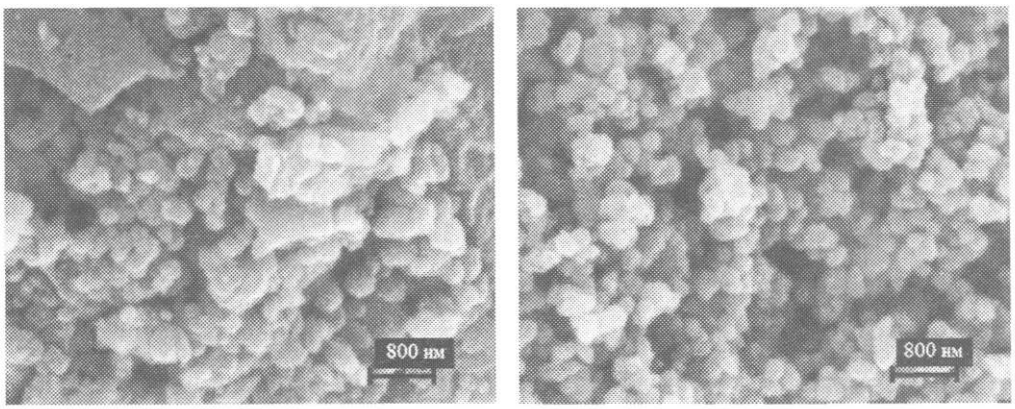
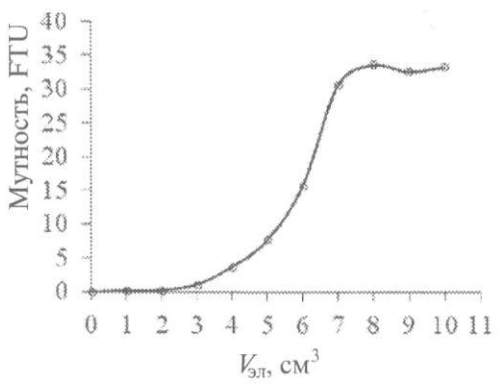


Рис. 3. Зависимость pH гидрозоля оксида марганца от времени старения. Восстановитель: *а* – H_2O_2; *б* – $MnCl_2$

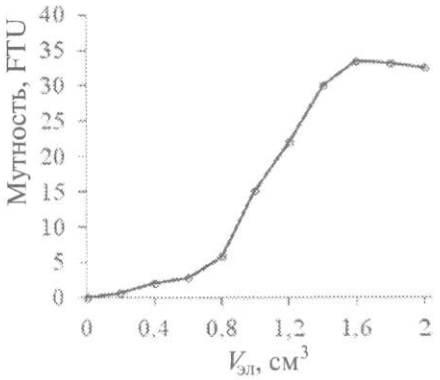


а *б*

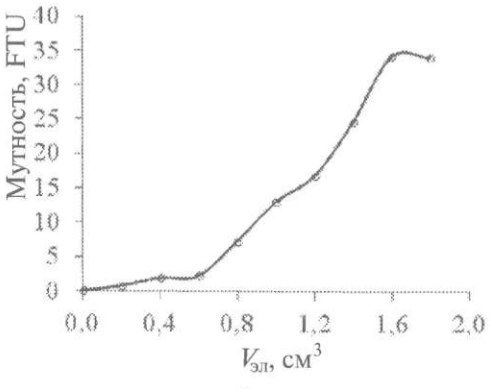
Рис. 4. Микрофотография диоксида марганца, полученного при использовании восстановителя: *а* – H_2O_2; *б* – $MnCl_2$



а



б



в

Рис. 5. Зависимость мутности гидрозоля оксида марганца(IV), полученного восстановлением перманганата калия хлоридом марганца(II), от объема электролита: *а* – 10 см^3 0,05 М раствора KCl; *б*– 2 см^3 0,001М раствора $CaCl_2$; *в* – 1,8 см^3 0,001М раствора $AlCl_3$

дальнейшее снижение pH от 4,4 до 3,9 единиц, по-видимому, обусловленное восстановлением перманганат-ионов двухвалентным марганцем, что приводит к потере агрегативной устойчивости золя.

На рис. 4 приведены электронно-микроскопические снимки образцов оксида марганца(IV), полученных в ходе старения золей, отмытых от электролитов и высушенных при 80 °С. Из представленных снимков видно, что частицы оксида марганца(IV), независимо от выбранного восстановителя, имеют форму, близкую к сферической. При этом образец, полученный с использованием пероксида водорода, представлен агрегатами преимущественно размером 200–400 нм с включением частиц микронного размера. Образец диоксида марганца, полученного с использованием хлорида марганца(II), состоит из однородных более мелких агрегатов размером 100–200 нм.

Учитывая более высокую агрегативную устойчивость и концентрацию золя оксида марганца(IV), полученного с использованием пероксида водорода, была проведена оценка его агрегативной устойчивости в присутствии электролитов KCl, $CaCl_2$ и $AlCl_3$ (рис. 5).

На основании данных рис. 5 рассчитаны значения порогов коагуляции гидрозолей диоксида марганца, которые составили $6{,}9 \cdot 10^{-3}$; $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ и $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 для KCl, $CaCl_2$ и $AlCl_3$ соответственно. Соотношение данных величин для одно-, двух- и трехзарядных катионов составляет 223 : 1 : 1, что не соответствует правилу Шульца – Гарди. Данный результат может быть обусловлен гидролизом ионов алюминия в щелочной среде (pH 10,8) гидрозоля оксида марганца(IV).

ВЫВОДЫ

Методом химической конденсации при восстановлении перманганата калия пероксидом водорода или хлоридом марганца(II) получены гидрозоли оксида марганца(IV) с содержанием MnO_2 0,05 масс. %, pH 10,8, ζ-потенциалом −21,9 мВ, а также с содержанием MnO_2 0,02 масс. %, pH 4,4, ζ-потенциалом −17,5 мВ соответственно.

Установлено, что гидрозоль, полученный восстановлением перманганата калия пероксидом водорода, теряет агрегативную устойчивость в течение 4 суток, что сопровождается увеличением мутности от 0 до 7,3 FTU и снижением pH от 10,8 до 8,6 единиц, обусловленным замещением потенциалопределяющих перманганат-ионов гидроксид-ионами. Гидрозоль, полученный восстановлением перманганата калия хлоридом марганца(II), теряет агрегативную устойчивость в течение 1 суток, что также сопровождается увеличением мутности от 0 до 9,7 FTU и снижением pH от 4,4 до 3,9 единиц.

Образцы оксида марганца(IV), полученные в ходе старения отмытых от электролитов золей и высушенные при 80 °С, имеют глобулярную структу-

ру и состоят из агрегатов размером 200–400 нм с включением частиц микронного размера или из однородных более мелких агрегатов размером 100–200 нм при использовании пероксида водорода или хлорида марганца(II) соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Dyer A., Pillinger M., Harjula R.* [et al.]. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides // J. Mat. Chem. 2000. Vol. 10. P. 1867–1874.

2. *Саенко Е. В., Колышкина А. С., Вольхин В. В.* Динамика трехкомпонентного обмена на катионите со структурой литий-марганцевой шпинели // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 2. С. 315–319.

3. *Genuino H. C., Njagia E. C., Benbowa E. M.* [et al.]. Enhancement of the photodegradation of N-nitrosodimethylamine in water using amorphous and platinum manganese oxide catalysts // J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry. 2011. Vol. 217, Iss. 2–3. P. 284–292.

4. *Li J., Li L., Cheng W.* [et al.]. Controlled synthesis of diverse manganese oxide-based catalysts for complete oxidation of toluene and carbon monoxide // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 244. P. 59–67.

5. *Suib S. L.* Porous metals and metal oxides // Molec. Sci. and Chem. Eng. 2013. Vol. 5. P. 151–168.

6. *Munichandraiah N., Devaraj S.* Electrochemical supercapacitor studies of nanostructured {alpha}-MnO_2 synthesized by microemulsion method and the effect of annealing // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, Iss. 2. P. 80–88.

7. *Shpeizer B. G., Bakhmoutov V. I., Zhang P.* [et al.]. Transition metal–alumina/silica supermicroporous composites with tunable porosity // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects. 2010. Vol. 357, Iss. 1–3. P. 105–115.

8. *Иванец А. И., Ратько А. И., Кузнецова Т. Ф.* [и др.]. Влияние термообработки на физико-химические свойства Cu- и Mn-содержащих оксидных катализаторов // Неорганич. материалы. 2012. Т. 48, № 9. С. 1028–1033.

9. *Иванец А. И., Кузнецова Т. Ф., Азарова Т. А.* [и др.]. Синтез и свойства Mn-оксидных катализаторов, нанесенных на доломитовую подложку // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 6. С. 920–926.

10. *Иванец А. И., Воронец Е. А.* Влияние природы Mn-оксидных прекурсоров на физико-химические свойства нанесенных катализаторов // Вес. НАН Беларусi. Сер. хiм. навук. 2014. № 3. С. 4147.

11. *Иванец А. И., Кузнецова Т. Ф., Воронец Е. А.* Окисление двухвалентного железа в воде на марганцево- и медьоксидных катализаторах // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2012. Вып. 8. С. 30–36.

12. *Ching S., Roark J. L.* Sol-gel route to the tunneled manganese oxide cryptomelane // Chem. of Materials. 1997. Vol. 9. P. 750–754.

13. *Bello-Teodoro S., Pérez-Garibay R., Uribe-Salas A.* The controlled oxidative precipitation of manganese oxides from Mn(II) leach liquors using SO_2 / air gas mixtures // Minerals Engineering. 2011. Vol. 24, Iss. 15. P. 1658–1663.

14. *Händel M., Rennert T., Totsche K. U.* Synthesis of cryptomelane- and birnessite-type manganese oxides at ambient pressure and temperature // J. Colloid and Interf. Sci. 2013. Vol. 405. P. 44–50.

15. *Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И.* [и др.]. Высокоэффективные оксидномарганцевые катализаторы реакции окисления CO// Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. С. 1452–1455.

16. *Aminul Islam Md., Muhibur Rahman M.* Soluble colloidal manganese dioxide: formation, identification and prospects of application // Коллоидный журн. 2013. Т. 75, № 5. С. 591–595.

17. *Xu M., Wang H., Lei D.* [et al.]. Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior and mechanism // J. Environmental Sci. 2013. Vol. 25, Iss. 3. P. 479–486.

Поступила в редакцию 01.12.2014

УДК 544.31; 544.27; 544.22

Г. Я. КАБО, А. В. БЛОХИН, Е. В. ПАВЛЕЧКО, О. В. ВОЙТКЕВИЧ, Т. Н. ЛЕВИЦКАЯ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ КОНИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК И ГРАФИТА

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Представлены результаты исследования физико-химических свойств многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), произведенных фирмой Vision Development (Japan) газофазным каталитическим пиролизом углеводородов. Проведены измерения теплоемкости образцов МУНТ в интервале 5–370 K и найдены их энергии сгорания. Определены важнейшие термодинамические характеристики (стандартные энтальпии сгорания и образования, теплоемкости, энтропия, энергия Гиббса образования) изученных нанотрубок в расчете на чистый (не содержащий Ni) образец. Доказано, что термодинамически МУНТ подобны графиту. Проведена экстраполяция теплоемкости МУНТ до 2000 K. Выполнен термодинамический анализ реакций синтеза графита и МУНТ пиролизом углеродсодержащих газов CO и C_nH_{2n}.

The results of the investigation of physico-chemical properties for stacked-cup multiwall carbon nanotubes (MCNT) supplied by Vision Development (Japan) and synthesized by the gas-phase catalytic pyrolysis of hydrocarbons are presented. The heat capacities of MCNT samples in the temperature range of (5 to 370) K have been measured and their energies of combustion have been determined. The most important thermodynamic parameters (standard enthalpies of combustion and formation, heat capaities, entropy, Gibbs energy of formation) of pure (without Ni content) stacked-cup multiwall carbon nanotubes (MCNT) were evaluated. It was shown that MCNT and graphite are thermodynamically similar. The extrapolation of the heat capacity of MCNT was carried out up to $T = 2000$ K. Thermodynamic analysis of reactions for the synthesis of graphite and MCNT by pyrolysis of carbon-containing gases CO and C_nH_{2n} was performed.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; термодинамические свойства; энергия сгорания; энергия Гиббса образования; теплоемкость.

Keywords: carbon nanotubes; thermodynamic properties; energy of combustion; Gibbs energy of formation; heat capacity.

Исследование термодинамических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) чрезвычайно важно для характеристики энергетических состояний углерода в этих материалах, расчета равновесий в процессах их синтеза, функционализации, сорбции, растворения и т. п.

Измерение термодинамических свойств нанотрубок затруднено вследствие некоторых объективных обстоятельств. Структура и свойства нанотрубок существенно зависят от условий их синтеза и очистки: УНТ могут включать в

качестве примесей различные фазы наноуглерода, остатки катализаторов, сорбированную воду и газы. Такие примеси особенно сильно влияют на энтальпии сгорания УНТ, а внесение корректирующих поправок требует достаточно сложных анализов, включая характеристику эволюции примесей при сгорании в калориметрической бомбе.

В нашей статье представлены результаты экспериментальных исследований теплоемкости, энтальпий сгорания образцов многослойных нанотрубок (МУНТ), полученных по отработанной технологии в больших количествах фирмой Vision Development (Japan). Сопоставлены результаты измерений теплоемкости и вычисленных значений энтропии, энтальпии сгорания различных образцов нанотрубок и модификаций углерода. Обоснована методика экстраполяции термодинамических величин МУНТ до 2000 K. Пиролитические методы получения УНТ имеют большую промышленную перспективу [1] и поэтому проанализированы равновесия реакций $CO \rightarrow C_{графит} + CO_2$, $C_3H_6 \rightarrow$ $\rightarrow C_{графит} + CH_4 + C_2H_4 + C_2H_6 + H_2$ и сопоставлены энергии Гиббса образования графита, нанотрубок и фуллеренов C_{60} и C_{70}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец МУНТ, произведенный фирмой Vision Development (Japan) газофазным каталитическим пиролизом углеводородов по методике, описанной Ткачевым и сотрудниками [2], имел следующие характеристики: внешний диаметр (10–80) нм; средний внешний диаметр ~50 нм; средняя длина $\leq (1–2) \cdot 10^{-6}$ м; удельная поверхность ~100 $м^2 \cdot кг^{-1}$; массовая доля золы $8{,}8 \cdot 10^{-3}$; термическая стабильность до 973 K.

Подготовка МУНТ для определения энтальпий сгорания состояла в термической обработке при 130 °C и 200 °C в сушильном шкафу на воздухе и при 200 °C в вакуумированной ($P \sim 100$ Па) колбе объемом 20 $см^3$. Термостатированные образцы охлаждали в эксикаторе над P_2O_5. Содержание остаточного катализатора (оксида металла) по результатам сжигания в калориметрической бомбе в среднем составило $0{,}88 \pm 0{,}07$ %, что соответствует наличию 0,69 % металлического никеля в исходных МУНТ. Массы твердого остатка (NiO) после сгорания образцов МУНТ определяли в каждом опыте по разности масс платинового тигля до и после сжигания. Установлено, что в магнитном поле (неодимовый постоянный магнит) магнитной сепарации частиц МУНТ не происходит, т. е. все изученные нанотрубки, вероятно, содержат кластеры никеля внутри нанотрубок.

Энергии сгорания образцов МУНТ определены в автоматизированном калориметре сгорания [3] со стационарной самоуплотняющейся бомбой (объемом 326 $см^3$). Энергетический эквивалент калориметра $\varepsilon_{calor} = (14605 \pm 3)$ Дж $\cdot г^{-1}$ определен в 5 опытах по сжиганию бензойной кислоты класса К-2 с массовой долей основного вещества не менее 99,99 %. Образцы МУНТ, подготовленные по описанной методике, помещали в сухой камере в пакетики из полиэтиленовой пленки толщиной 80 мкм, которые потом запаивали. Энергия сгорания полиэтилена определена в 8 опытах по сжиганию

и составила $\Delta_c u^\circ = -(46338 \pm 10)$ Дж · г$^{-1}$. Взвешивание образцов МУНТ и полиэтиленовых пакетов проводили с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г. Количество теплоты, выделившейся при сгорании полиэтиленовых пакетиков, находили по их массе и энергии сгорания. Полученные таким образом значения энергии сгорания образцов МУНТ были пересчитаны на чистый (без катализатора) образец с учетом содержания металлических частиц Ni и энергии их окисления в калориметрических опытах до NiO.

Измерение теплоемкости МУНТ в интервале 5–370 K выполнено в автоматизированном вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10, изготовленном АОЗТ «Термис» (Москва) [4]. Конструкция калориметра, методика измерений и результаты проверки надежности работы калориметра описаны нами ранее [5]. Теплоемкости чистого (без остаточного катализатора) образца МУНТ найдены как разности между теплоемкостями исследованного образца и содержащегося в нем никеля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определенная величина энергии сгорания МУНТ составила $\Delta_c u_{298}$(МУНТ) $= -(32342 \pm 13)$ Дж · г$^{-1}$. Относительная погрешность этой величины существенно выше значения, полученного нами ранее в калибровочных опытах по бензойной кислоте. Существует, по крайней мере, две причины относительно плохой воспроизводимости калориметрических опытов:

1) неравномерное распределение остатков катализатора в МУНТ;

2) различие масс O_2, N_2, H_2O, сорбированных образцами МУНТ.

Среднее значение энергии сгорания нанотрубок в пересчете на чистый образец оказалось очень близким к соответствующему значению для графита (табл. 1), различие их энтальпий сгорания составляет всего лишь ~170 Дж · г$^{-1}$ (примерно 0,5 %).

Как следует из табл. 1, графит и МУНТ являются термохимически существенно более устойчивыми (примерно на 3 кДж · г$^{-1}$) формами углерода, чем фуллерены C_{60} и C_{70}.

Таблица 1

Энергии сгорания углеродных материалов

Соединение	Графит	МУНТ*	C_{60}	C_{70}
$-\Delta_c u_{298}$, Дж · г$^{-1}$	32764 ± 4 [6]	32595 ± 13	36017 ± 17 [7]	35802 ± 26 [7]

* В расчете на чистый образец.

Ранее нами было показано [8], что физическая плотность МУНТ, определенная в воде, толуоле и $[C_4mim]PF_6$ (2210 ± 22) кг · м$^{-3}$, очень мало отличается от плотности гексагонального графита 2260 кг · м$^{-3}$, так же как и расстояния между слоями (0,36 и 0,3635 нм соответственно). Таким образом, можно констатировать существование как геометрического, так и термохимического соответствия МУНТ и графита.

Температурная зависимость экспериментальной теплоемкости МУНТ (за вычетом теплоемкости никеля в количестве 0,69 %) представлена на рис. 1.

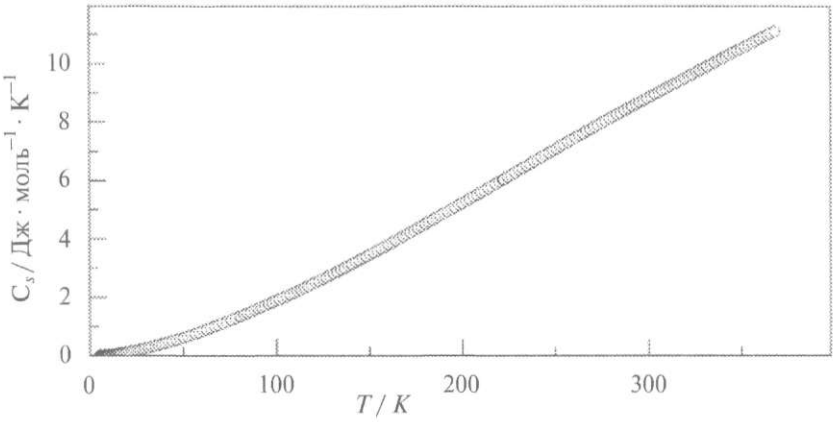


Рис. 1. Теплоемкости МУНТ в расчете на чистый образец

На рис. 2 представлены относительные различия теплоемкостей графита, фуллеренов C_{60} и C_{70} и МУНТ в расчете на один моль атомов углерода в интервале 300–1000 K. Следует отметить, что в интервале 300–350 K теплоемкости этих веществ очень близки (в пределах ±3 %) даже вблизи областей фазовых переходов C_{60} (T_{tr} = 260,7 K) и C_{70} (T_{tr} = 277,4 K и 340 K). Учитывая это обстоятельство, было принято, что теплоемкость МУНТ в интервале 400–1000 K примерно равна среднему значению теплоемкости графита, фуллеренов C_{60} и C_{70}:

$$C_P(\text{МУНТ}) = \frac{1}{3}\left\{C_P(\text{графит}) + \frac{1}{60}\,C_P(C_{60}) + \frac{1}{70}\,C_P(C_{70})\right\}. \qquad (1)$$

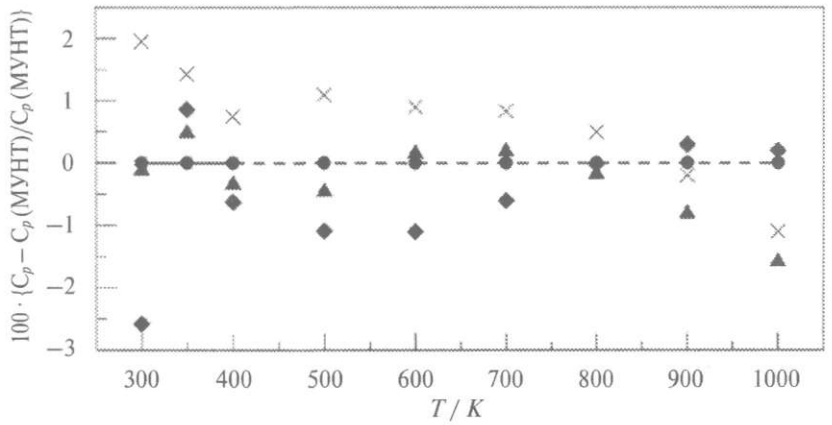


Рис. 2. Теплоемкость углеродных материалов:
(•) – МУНТ в расчете на чистый образец; (♦) – графит [6];
(▲) – фуллерен C_{60} [7]; (×) – фуллерен C_{70} [7]

Теплоемкости фуллеренов C_{60} и C_{70} известны только до 1000 K [7]. Принимая во внимание тот факт, что в интервале 400–1000 K теплоемкости (в расчете на 1 моль атомов углерода) графита, фуллеренов C_{60} и C_{70} согласуются в пределах ± 1 % (рис. 2), оправданно допустить, что при температурах выше 1000 K теплоемкости МУНТ и графита будут практически одинаковы. По нашим оценкам, погрешность полученных таким образом теплоемкостей МУНТ в интервале 400–2000 K не превышает ± 2 %.

Термодинамические свойства МУНТ в интервале 0–2000 K, рассчитанные по экспериментальным (5–370 K) и экстраполированным величинам теплоемкости (400–2000 K), приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические функции МУНТ

T, K	C_P°	$\frac{\Delta_0^T H^\circ}{T}$	$\Delta_0^T S^\circ$	$-\frac{G^\circ(T)-H^\circ(0)}{T}$	$-\Delta_f H^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$
	Дж · моль$^{-1}$ · K^{-1}				кДж · моль$^{-1}$	
0	0	0	0	0	2,091	2,091
50	0,6159	0,2214	0,3386	0,1172	2,089	2,093
100	1,886	0,7237	1,1379	0,4142	2,079	2,097
150	3,457	1,364	2,189	0,8248	2,067	2,109
200	5,228	2,107	3,424	1,317	2,056	2,125
250	7,072	2,915	4,788	1,873	2,049	2,136
298,15	8,775	3,725	6,181	2,455	2,032	2,163
300	8,838	3,757	6,235	2,479	2,031	2,164
400*	12,05	5,439	9,229	3,790	2,021	2,210
500*	14,70	7,035	12,21	5,178	2,010	2,259
600*	16,79	8,494	15,09	6,591	1,991	2,309
700*	18,42	9,800	17,80	8,001	1,976	2,364
800*	19,70	10,96	20,35	9,387	1,970	2,420
1000*	21,70	12,92	24,97	12,05	1,980	2,532
1200*	23,01	14,50	29,05	14,55	1,980	2,639
1400*	23,71	15,77	32,66	16,89	1,980	2,751
1600*	24,11	16,79	35,85	19,06	1,980	2,863
1800*	24,50	17,63	38,71	21,09	1,980	2,972
2000*	24,88	18,33	41,32	22,98	1,980	3,084

* Температуры, при которых значения термодинамических функций получены на основании экстраполированных значений теплоемкости.

В табл. 3 сопоставлены термодинамические свойства различных кристаллических модификаций углерода при 298,15 и 1000 K. Фуллерены C_{60} и C_{70} термодинамически (по величине стандартной энергии Гиббса образования) существенно менее стабильны, чем графит (табл. 3) вследствие их термохимической неустойчивости (большие по величине и положительные значения стандартных энтальпий образования).

Существенное практическое значение имеет термодинамическое обоснование благоприятных условий синтеза МУНТ. Ранее в [10] показано, что термодинамическая неустойчивость кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} относительно графита сохраняется до 3000 K и давления $2 \cdot 10^5$ бар. Однако в газовой фазе равновесная ситуация графит $\leftrightarrow$ фуллерены C_{60}, C_{70} меняется радикально вследствие больших различий в энтальпиях сублимации этих компонентов. Поэтому успешные синтезы фуллеренов C_{60} и C_{70} реализуются через высокотемпературную (выше 3000 K) сублимацию углерода.

Таблица 3

Термодинамические свойства различных кристаллических модификаций углерода в расчете на 1 моль атомов C

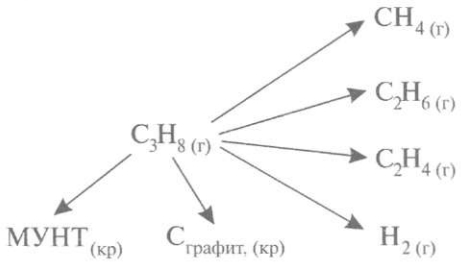
Углерод	T, K	$C_p^\circ(T)$	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$	$\Delta_f S^\circ(T)$	$\Delta_f H^\circ(T)$	$\Delta_f G^\circ(T)^{**}$
		Дж · (моль ат. C)$^{-1}$ · K^{-1}			кДж · (моль ат. C)$^{-1}$	
Графит [6]	298,15	8,517	5,740	0	0	0
	1000	21,61	24,42	0	0	0
МУНТ*	298,15	8,775	6,181	0,441	−2,03	−2,16
	1000	21,50	24,97	0,55	−1,98	−2,53
Фуллерен C_{60} [7]	298,15	8,760	7,118	1,378	39,10	38,69
	1000	21,35	25,87	1,45	39,12	37,67
Фуллерен C_{70} [7]	298,15	8,937	6,467	0,727	36,50	36,28
	1000	21,46	25,41	0,99	36,62	35,63

* С учетом 0,69 % Ni.

** Для реакции $C_{(\text{графит})} \rightarrow C_{(\text{МУНТ})} + \frac{1}{60}C_{60} + \frac{1}{70}C_{70}$.

Поскольку термодинамическая стабильность МУНТ в области низких и умеренных температур значительно выше, чем у фуллеренов C_{60} и C_{70} (табл. 3), представляет интерес определение равновесных выходов МУНТ в процессах термических превращений различных углеродсодержащих материалов. Синтез УНТ осуществляется каталитическим пиролизом углеродсодержащих газов (CO, CO_2, CH_4, C_3H_8, C_4H_{10} и т. п.) и не требует высоких температур (~1000 K), достаточных для испарения графита. Часто используют Ni-катализатор, а процесс проводят при температурах около 970 K. Таким образом получаются УНТ с 98 % выходом практически без примесей других форм углерода [11]. Синтезированные УНТ содержат кластеры Ni во внутреннем пространстве нанотрубок и относятся к магнитомягким материалам с намагниченностью 0,1–1,0 СГСМ · г$^{-1}$ [11].

На рис. 3 представлены равновесные составы продуктов пиролиза пропана в интервале 500–2000 K, рассчитанные в приближении идеальных газов и в соответствии со схемой



(2)

Установлено, что при пиролизе как пропана, так и других углеводородов C_nH_{2n+2} при $T \geq 1300$ K ($P = 1$ бар) основными компонентами равновесных смесей являются H_2 (~82 моль · кг$^{-1}$) и твердые графит и МУНТ (~65 моль · кг$^{-1}$).

Поскольку графит и МУНТ термодинамически почти равноценны, то в практически реализуемых синтезах МУНТ (пиролизом углеводородов) соотношение графит : УНТ в твердых продуктах пиролиза будет существенно зависеть от кинетических факторов, в значительной мере определяемых катализатором.

Для синтеза МУНТ перспективно использование также реакции конверсии

$$2CO_{(газ)} \leftrightarrows CO_{2(газ)} + C_{(графит)}\ (C_{(МУНТ)}). \qquad (3)$$

Несмотря на значительную убыль энтропии в этой реакции

$$\Delta_r S^\circ_{298} = -175{,}8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

ее равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования продуктов в интервале 298–900 K вследствие существенно большей термохимической устойчивости CO_2:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -172{,}5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

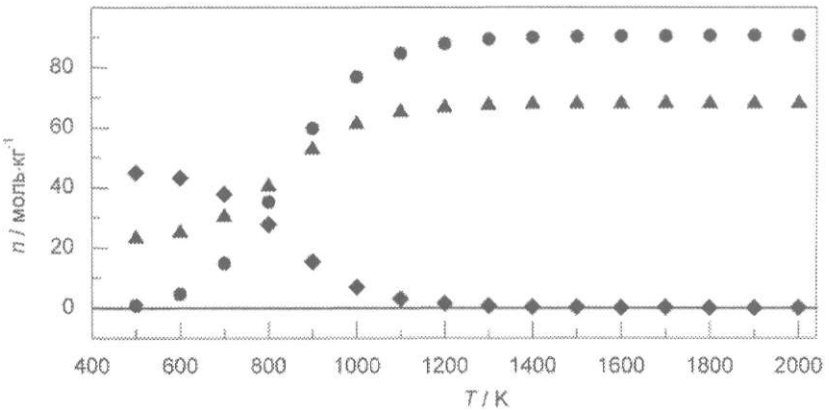


Рис. 3. Равновесные составы продуктов пиролиза пропана при давлении 1 бар: (•) – H_2; (♦) – CH_4; (▲) – МУНТ

Таким образом, высокий молярный выход углерода в этой реакции возможен при самых низких температурах, определяемых лишь снятием кинетических ограничений для реакции (3).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Раков Э. Г.* Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 937–973.

2. *Ткачев А. Г., Мищенко С. В., Артемов В. Н.* [и др.]. Углеродные наноматериалы «Таунит»: исследование, производство, применение // Нанотехника. 2006. Т. 6. С. 17–21.

3. *Kabo G. J., Blokhin A. V., Kabo A. G.* Investigation of thermodynamic properties of organic substances // Chemical problems of the development of new materials and technologies : сб. ст. Минск : БГУ, 2003. Вып. 1. С. 176–192.

4. *Pavese F., Malishev V. M.* Routine measurements of specific heat capacity and thermal conductivity of high-Tc superconducting materials in the range 4–300 K using modular equipment // Advances in cryogenic engineering. Plenum. 1994. Vol. 40. P. 119–124.

5. *Blokhin A. V., Kabo G. J., Paulechka Y. U.* Thermodynamic properties of $[C_6mim][NTf_2]$ in the condensed state // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51. P. 1377–1388.

6. *Chase M. W.* NIST JANAF Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Gaithersburg : M.D. 1998.

7. *Дикий В. В., Кабо Г. Я.* Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 2. С. 107–117.

8. *Shevelyova M. P., Paulechka Y. U., Kabo G. J.* [et al.]. Physicochemical properties of imidazolium-based ionic nanofluids: density, heat capacity, and enthalpy of formation // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 9. P. 4782–4790.

9. *Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А.* [и др.]. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справ. изд. : в 4 т. М. : Наука, 1979. Т. II, кн. 2.

10. *Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я.* Фуллерены. М. : Экзамен, 2005.

11. *Томишко М. М., Домичева О. В., Алексеев А. М.* [и др.]. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 5. С. 39–43.

Поступила в редакцию 15.12.2014

УДК 541.182

Т. Ф. КУЗНЕЦОВА,
С. И. ЕРЕМЕНКО

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Al_2O_3 : SiO_2 ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ НА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОМ ТЕМПЛАТЕ

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
Минск, Беларусь

Осуществлен синтез мезопористого алюмосиликата с различным соотношением Al_2O_3 : SiO_2 путем осаждения гидроксидов на супрамолекулярном цетилпиридиниевом темплате. Образцы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и ФТ ИК-спектроскопии. Показано изменение площади поверхности, объема и *DFT*-распределения мезопор в зависимости от соотношения Al_2O_3 : SiO_2. Доказано формирование алюмосиликатной мезофазы с трехмерной кубической биконтинуальной пористой структурой типа *MCM*-48, однородной мезопористостью и текстурными характеристиками, присущими хорошо организованной сотовой структуре, при соотношении Al_2O_3 : SiO_2 (%), равном 25 : 75.

Mesoporous aluminosilicates were synthesized using precipitation of hydroxides on the supramolecular cetylpyridinium template and characterized by methods of low-temperature N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and FT IR-spectroscopy. Change in surface area, volume and *DFT* mesopore size distribution in dependence on Al_2O_3 : SiO_2 ratio has been shown. The formation of an aluminosilicate mesophase with the three-dimensional bicontinuous cubic pore system of the *MCM*-48 type, uniform mesoporosity and textural characteristics inherent in well organized cellular structure has been revealed.

Ключевые слова: микро- и мезопористые алюмосиликаты; темплатный синтез; изотермы адсорбции-десорбции азота; распределение пор по размерам.

Keywords: micro- and mesoporous aluminosilicates; template synthesis; nitrogen adsorption-desorption isotherms; pore size distribution.

Цеолиты, или пористые алюмосиликаты, в которых заряд анионного каркаса сбалансирован катионами, расположенными внутри полостей и каналов, не заполняя их, успешно используют для решения проблем катализа и сепарации. Обнаруживающие достаточную стабильность и мономодальное распределение пор в области размеров 0,4–1,0 нм цеолиты востребованы в

мембранных и сенсорных технологиях, очистке и осушке газов и жидкостей, в хроматографии, адсорбции и т. д. [1–4]. Однако низкая технологичность и малая способность цеолитных или иных микропористых кристаллических материалов к переработке, проблемы с регенерацией и изменением свойств в процессе использования побуждают исследователей к изучению жидкофазных способов получения их объемных мезопористых аналогов. Создание вторичных мезопор в каркасной структуре цеолита, равно как и синтез однородно мезопористого материала, особенно важны для тех химических производств, где катализатор работает при низких температурах реакции или необходимы умеренные температуры регенерации [4]. Наличие мезопор увеличивает доступ больших молекул реагентов во внешние открытые поры цеолита, что эквивалентно увеличению его внешней поверхности. Системы, содержащие и микро-, и мезопоры, относят к многомерным нанопористым структурам [5].

Для синтеза цеолитов заданного структурного типа и однородно мезопористых кремнеземов обычно используют темплатные материалы, обусловливающие требуемое распределение пор по размерам. В качестве темплатных агентов выступают не только катионы щелочных металлов, но и большие ионы четвертичного аммония [6–10]. Благодаря темплатным синтезам с целью расширения номенклатуры алюмосиликатных цеолитов типа *ZSM* (сокращенно от *Zeolite Socony Mobil*) в лабораториях американской компании Exxon Mobil Corporation стали доступными интересные мезопористые материалы с регулярной супрамолекулярной структурой и микропористыми цеолитными стенками, такие как *MCM*-41, *MCM*-48 и *MCM*-50 (сокращенно от *Mobil Composition of Matter*). Поры в полученных мезофазных кремнеземных материалах намного больше ($2 \text{ нм} < D < 50 \text{ нм}$), чем у микропористых материалов ($D < 2 \text{ нм}$) [11]. Их называют мезопористыми молекулярными ситами, т. е. мезопористыми цеолитами.

Поскольку катионы при синтезе играют роль шаблонов, вокруг которых полимеризуется алюмосиликатный каркас, для получения широкопористых цеолитов применяют крупные катионы, в том числе органические [10, 12]. Масштаб структурирования твердых тел супрамолекулярным темплатом, состоящим из мицелл поверхностно-активного вещества, в синтезе цеолитов всегда на порядок выше, чем при использовании катионных и молекулярных темплатов [1–4, 6, 10]. Поэтому общепринято [12–21] для мезопористых материалов не применять отдельные катионы или молекулы в качестве темплатов, так как они не активны в формировании пор с размерами «мезодиапазона», т. е. $2 < D < 50 \text{ нм}$ [11], а использовать супрамолекулы.

Механизм образования цеолитов включает постепенное замещение гидратной воды вокруг катиона-темплата силикатными или алюмосиликатными единицами, и поэтому размер поры определяется размерами катиона, темплатирующего метастабильный каркас. Типы образующихся цеолитов в зависимости от катионов-темплатов приведены в табл. 1.

Таблица

Тип цеолитов в зависимости от катиона-темплата [3]

Катионы	Тип цеолита
Na^+	Содалит
$Na^+ + NMe^{4+}$	Фожазит, содалит, цеолит Линде А
$Na^+ + NPr^{4+}$	*ZSM*-5
Na^+ + бензилтрифениламмоний	*ZSM*-11
Na^+ + 15-краун-5	Высококремниевый фожазит
$C_nH_{2n+1}Me_3N^+$ ($n = 8–16$)	*MCM*-41

Цель настоящей работы – изучить адсорбционные и текстурные свойства многомерных нанопористых алюмосиликатов с различным соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$, полученных путем осаждения гидроксидов на супрамолекулярном темплате. Суть идеи подобного осаждения состоит в использовании своеобразной энергетической «предоплаты» для получения однородно мезопористого материала в условиях компенсации затрат на взаимодействия внутри него в ходе синтеза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез многомерного нанопористого алюмосиликата с различным соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$ осуществляли методом осаждения на супрамолекулярном темплате, взяв за основу способ получения алюмосиликатной матрицы для катализаторов крекинга нейтрализацией растворов, содержащих сульфат алюминия и жидкое стекло в качестве источников гидроксидов алюминия и кремния соответственно [1]. Массовое соотношение $Al_2O_3 : SiO_2$ (%) в исходных растворах составляло 5 : 95, 10 : 90, 25 : 75, 50 : 50 и 75 : 25. В водный раствор жидкого стекла (13729 Sigma-Aldrich; марка «ч»; $NaOH \geq 10$ %; $SiO_2 \geq 27$ %; плотность 1,39 г/см^3 при 293 *K*) с массовой долей SiO_2 5,5 %, нагретый до 313 K, вносили хлорид цетилпиридиния марки «ч» в концентрации 5,0 %. Для нейтрализации гидроксида натрия в раствор вводили 35 % серную кислоту и выдерживали смесь в течение получаса при 313 K. Затем к реакционной смеси добавляли концентрированный водный раствор химически чистого сульфата алюминия. Разбавленным раствором гидрата аммиака (1 : 1) после выдержки смеси в течение 10 мин при 313 K доводили значение pH до 6,0 единиц. Далее осадок отделяли и высушивали на воздухе. С целью катионного обмена полученный ксерогель суспендировали в 3,0 % водном растворе сульфата аммония и затем при значении pH 9,0 – дважды в растворе гидрата аммиака (1 : 1), после чего двукратно промывали дистиллированной водой, нагретой до 333 K. Наконец, отфильтрованный ксерогель вновь подсушивали на воздухе и прокаливали 2 ч при 923 K.

Адсорбционные и текстурные свойства образцов оценивали из изотерм низкотемпературной (77 K) физической адсорбции-десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP. Площадь поверхности пор в расчете на единицу массы твердого тела, или удельную поверхность, определяли методами БЭТ (A_{BET}) и Ленгмюра (A_L), площадь поверхности микропор (A_{micro}) и площадь внешней поверхности (A_{ext}) – сравнительным методом *t*-графика, считая, что $A_{micro} = A_L - A_{ext}$. Методом одной точки рассчитывали также адсорбционный объем ($V_{sp\ ads}$) пор. Адсорбционный и десорбционный кумулятивный объем ($V_{BJH\ ads}$ и $V_{BJH\ des}$) пор диаметром в диапазоне от 1,7 до 300 нм рассчитывали методом BJH (Барретта – Джойнер – Халенды). Для описания реальной текстуры в образцах, имеющих поры в широком диапазоне значений, использовали модель *DFT* (теории функционала плотности). Относительная ошибка определения объема пор составляла ±1 %, площади поверхности и размера пор ±15 %. Прокаленные образцы перед анализом «тренировали», т. е. вакуумировали при температуре 523 K и остаточном давлении $133{,}3 \times 10^{-3}$ Па в течение 2 ч.

ФТ ИК-спектры регистрировали на инфракрасном спектрометре MIDAC Corporation M Series 2000 в области 4000–400 $см^{-1}$ при разрешении 4 $см^{-1}$, применяя таблетирование порошка алюмосиликата со связующим бромидом калия при соотношении образец : KBr = 3 : 800. В качестве образца сравнения использовали типичное микропористое молекулярное сито – цеолит Na*Y* с соотношением $SiO_2 / Al_2O_3 = 4{,}87$ и диаметром микропор 0,75 нм.

Порошковые дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного CuK_α-излучения ($\lambda = 0{,}15418$ нм) при скорости съемки 1 град/мин.

Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV JEOL (Япония) высокого разрешения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 2 и 3 и рис. 1–3 видно влияние супрамолекул темплата и массового соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$ на адсорбционные и капиллярно-конденсационные свойства полученных многомерных нанопористых алюмосиликатов.

Тип измеренных изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, определяемый по наличию петли гистерезиса в основном как тип IV, показывает принадлежность образцов 1–10 к мезопористым адсорбентам в соответствии с классификацией IUPAC [11] (см. рис. 3). При этом имеются некоторые признаки изотерм типа I на кривых *1–3* и *6–8*, указывающие на присутствие в образцах микропор. Так, о принадлежности изотерм сорбции к типу I свидетельствует то обстоятельство, что кривые *1–3* и *6–8* практически параллельны оси абсцисс при достижении предельного значения адсорбции при $P/P_0 \to 1$.

Таблица 2

Изменение формы капиллярно-конденсационного гистерезиса и площади поверхности алюмосиликата в зависимости от соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$

№ образца*	Масс. доля темплата, %	Al_2O_3 : SiO_2, %	Форма гистерезиса	A_{BET}, $м^2/г$	A_L, $м^2/г$	A_{micro}, $м^2/г$	A_{ext}, $м^2/г$	$A_{BJH\ ads}$, $м^2/г$	$A_{BJH\ des}$, $м^2/г$
1	5	5 : 95	H4+H3	965	1354	241	1114	1166	1298
2	5	10 : 90	H4+H3	1003	1413	168	1245	1000	1160
3	5	25 : 75	H4+H3	1172	1651	125	1526	1147	1135
4	5	50 : 50	H3	530	740	98	642	356	409
5	5	75 : 25	H3+H2	363	511	104	407	351	420
6	нет	5 : 95	H4	337	460	111	349	206	257
7	нет	10 : 90	H4	220	311	76	234	125	153
8	нет	25 : 75	H4	198	278	70	208	103	121
9	нет	50 : 50	H4	241	337	70	267	203	274
10	нет	75 : 25	H2	362	511	110	401	413	523

* Номера образцов совпадают с номерами кривых на рис. 1–3.

Таблица 3

Изменение объема и диаметра мезопор алюмосиликата в зависимости от соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$

№ образца	Масс. доля темплата, %	Al_2O_3 : SiO_2, %	$V_{sp\ ads}$, $см^3/г$	$V_{BJH\ ads}$, $см^3/г$	$V_{BJH\ des}$, $см^3/г$	$D_{BJH\ ads}$, нм	$D_{BJH\ des}$, нм
1	5	5 : 95	1,009	1,135	1,120	3,9	3,5
2	5	10 : 90	0,901	0,937	1,071	3,7	3,7
3	5	25 : 75	0,916	0,929	0,913	3,2	3,2
4	5	50 : 50	0,612	0,579	0,601	6,5	5,9
5	5	75 : 25	0,616	0,651	0,644	7,4	6,1
6	нет	5 : 95	0,263	0,208	0,231	4,0	3,6
7	нет	10 : 90	0,178	0,141	0,155	4,5	4,0
8	нет	25 : 75	0,127	0,085	0,093	3,3	3,1
9	нет	50 : 50	0,252	0,238	0,277	4,7	4,0
10	нет	75 : 25	0,460	0,490	0,483	4,7	3,7

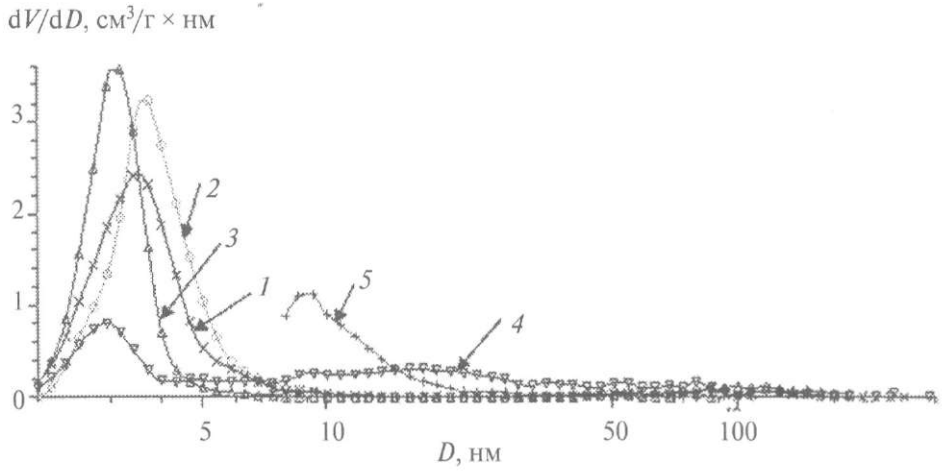


Рис. 1. Дифференциальные кривые *DFT*-распределения объема пор (*V*) по диаметрам (*D*), рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами алюмосиликата, полученными темплатным методом при различном соотношении $Al_2O_3 : SiO_2$ (%): *1* – 5 : 95; *2* – 10 : 90; *3* – 25 : 75; *4* – 50 : 50; *5* – 75 : 25

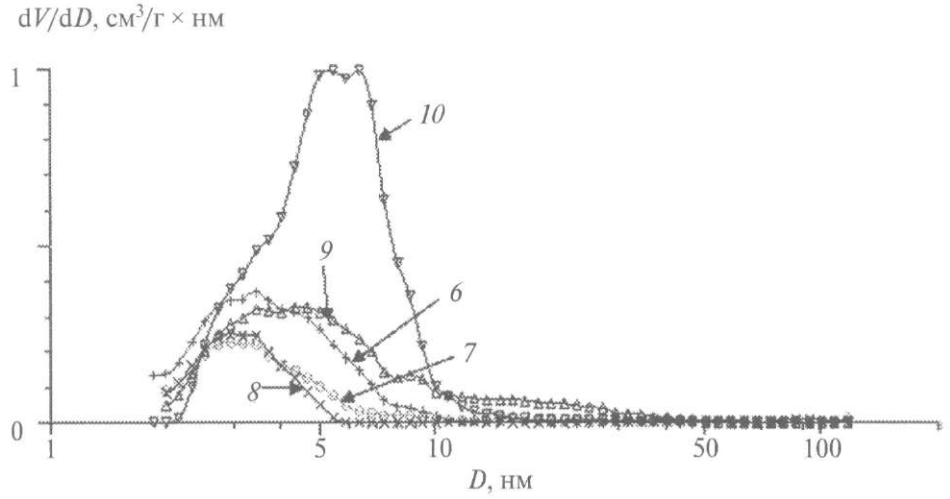


Рис. 2. Дифференциальные кривые *DFT*-распределения объема пор по диаметрам, рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами алюмосиликата, полученными бестемплатным методом при различном соотношении $Al_2O_3 : SiO_2$ (%): *6* – 5 : 95, *7* – 10 : 90, *8* – 25 : 75, *9* – 50 : 50, *10* – 75 : 25

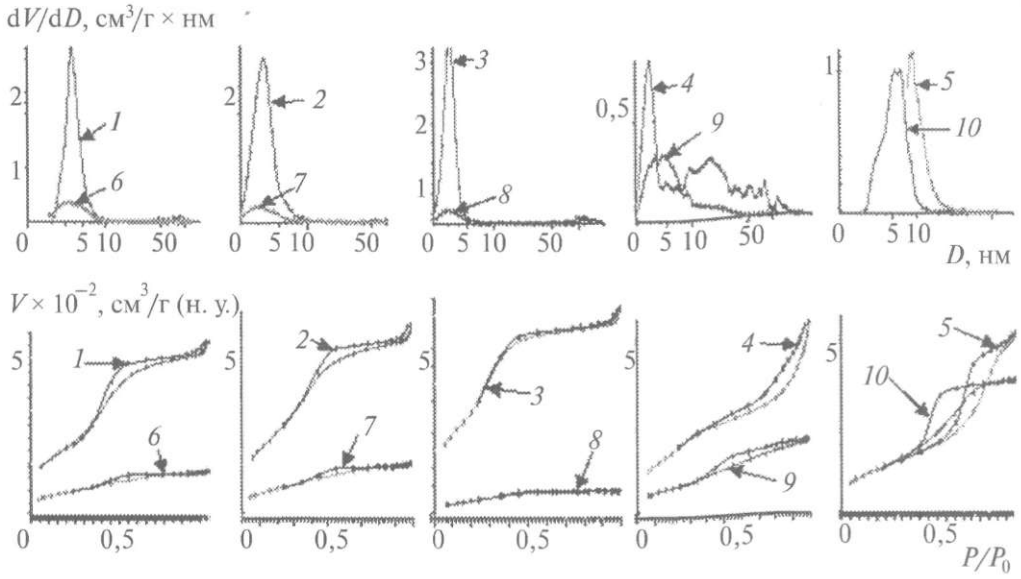


Рис. 3. Сравнение изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и кривых *DFT*-распределения пор образцов алюмосиликата, полученных темплатным (*1–5*) и бестемплатным (*6–10*) методами при различном соотношении $Al_2O_3 : SiO_2$ (%): *1, 6* – 5 : 95, *2, 7* – 10 : 90, *3, 8* – 25 : 75, *4, 9* – 50 : 50, *5, 10* – 75 : 25

Классификация характерных типов петель капиллярно-конденсационного гистерезиса, также предложенная IUPAC [11], основана на анализе индивидуальных пор простейшей формы. Согласно рекомендациям IUPAC, каждый тип петли связан с определенным типом пористой структуры. Так, петли H1 характерны для агломератов сферических частиц, или глобул, однородных по размеру и по плотности упаковки. Для некоторых глобулярных систем, например силикагелей, характерен тип H2, присущий «бутылкообразным» порам, однако в этом случае распределение и форма пор неоднозначны. Типы H3 и H4 получены для адсорбентов, имеющих щелевидные поры, или, как в случае H3, состоящих из плоскопараллельных пластинчатых частиц. Изотермы типа I с гистерезисом H4 указывают на наличие микропор.

На изотермах *1–3* обнаруживается первая гистерезисная петля типа H4 в комбинации с небольшой второй петлей гистерезиса H3 без ограничения адсорбции в области значений $P/P_0 > 0{,}9$ (см. рис. 3). Гистерезис H4 обычно относят к капиллярной конденсации в очень узких щелевидных мезопорах, а гистерезис H3 – в более крупных щелевидных мезопорах [17]. Капиллярно-конденсационный гистерезис на изотерме *4* может быть оценен как соответствующий типу H3, а на изотерме *5* – как промежуточный между H3 и H2. На изотермах образцов 6–9, полученных бестемплатным методом, выявляются петли H4, а на изотерме *10* – черты гистерезиса H2 (см. табл. 2, рис. 3).

Анализ данных о физической адсорбции азота, приведенных в табл. 2, показывает, что с ростом содержания SiO_2 значения удельной поверхности A_{BET}, A_L, A_{ext}, $A_{BJH\ ads}$, $A_{BJH\ des}$ образцов 1–5, полученных с темплатом, возрастают вплоть до массового соотношения $Al_2O_3 : SiO_2 = 25 : 75$, а затем изменяются мало. Значения площади поверхности микропор A_{mi} начинают возрастать лишь по достижении массового соотношения $Al_2O_3 : SiO_2 = 25 : 75$. При этом значение площади внешней поверхности A_{ext} образца 3 увеличивается существенно – до 1526 $м^2/г$. Обнаруживаемый при соотношении $Al_2O_3 : SiO_2 = 25/75$ «драматический» рост поверхности по БЭТ и Ленгмюру, а также внешней поверхности образца 3 связан с особенностями его текстуры – наличием высокого объема и высокой однородности мезопор, увеличивающих доступ молекул азота во внешние открытые поры образца. Рисунок 1 наглядно демонстрирует однородность *DFT*-распределения образца 3 с преобладающим диаметром мезопор 3,1 нм. Совпадение этого значения со значениями средних диаметров мезопор $D_{BJH\ ads}$, $D_{BJH\ des}$ является косвенным подтверждением хорошей организации и высокой однородности текстуры образца 3.

Значения удельного объема пор $V_{sp\ ads}$, $V_{BJH\ ads}$, $V_{BJH\ des}$ с ростом содержания SiO_2 монотонно увеличиваются, а средние диаметры пор $D_{BJH\ ads}$, $D_{BJH\ des}$ снижаются (см. табл. 3). В отсутствие темплата все рассчитанные параметры текстуры образцов, во-первых, существенно меньше, чем при темплатировании, а во-вторых, с ростом содержания SiO_2 и уменьшением содержания Al_2O_3 обнаруживают иной характер изменения – удельная поверхность и удельный объем образцов сначала уменьшаются, а затем, начиная с 75 % SiO_2, возрастают.

Кривые *DFT*-распределения мезопор образцов 6–10, полученных без темплата при любом соотношении $Al_2O_3 : SiO_2$, а также образцов 4 и 5, полученных с темплатом, но при высоком содержании Al_2O_3, характеризуются меньшими дифференциальными объемами пор, большей размытостью, уширением и смещением в область более широких мезопор (см. рис. 1–3). Показательна трансформация текстуры в ряду образцов 3, 4 и 5, полученных с темплатом при соотношениях $Al_2O_3 : SiO_2 = 25 : 75$, 50 : 50 и 75/25 соответственно (см. рис. 3). Для мономодального распределения мезопор образца 3 характерен интенсивный пик при значении диаметра 3,1 нм. С ростом содержания Al_2O_3 у образца 4 проявляется бимодальное распределение с невысоким пиком и преобладающим диаметром мезопор ≈ 3 нм, а также размытым пиком шириной ≈ 10–50 нм. Далее, у образца 5, обнаруживается мономодальное распределение мезопор с небольшим пиком и преобладающим диаметром 9,3 нм.

Анализ дифрактограммы образца 3, измеренной в области малых брэгговских углов, дает возможность по наиболее интенсивному рефлексу d_{211}= 3,31 нм [50-511 в картотеке ASTM] идентифицировать мезопористое молекулярное сито *MCM*-48 с трехмерной кубической биконтинуальной пористой структурой.

На рис. 4 представлена СЭМ-фотография этого образца, указывающая на образование регулярной мезофазы с текстурными характеристиками, типичными для хорошо организованной сотовой структуры.

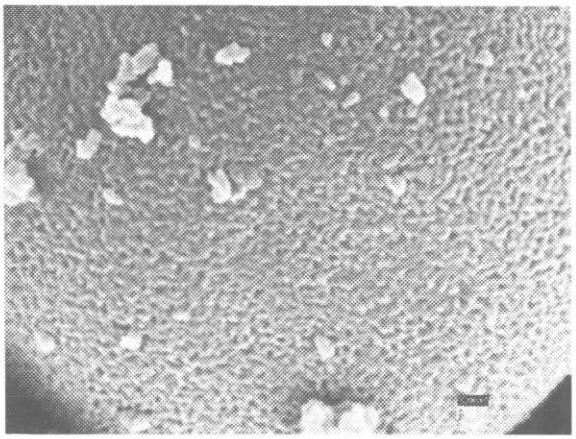


Рис. 4. СЭМ-фотография образца 3 мезопористого алюмосиликата, полученного осаждением на супрамолекулярном темплате при соотношении $Al_2O_3 : SiO_2 = 25 : 75$

Сопоставление данных ФТ ИК-спектров средней ИК-области демонстрирует не только структурное сходство, но и различие полученных алюмосиликатов по сравнению с типичным молекулярным ситом – цеолитом Na*Y*. Характерная для идентификации цеолита полоса 572 $см^{-1}$ средней интенсивности, относящаяся к цепочечным колебаниям чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4, входящих в решетку алюмосиликатного каркаса, отсутствует в спектрах синтезированных алюмосиликатных образцов. Возможно, это связано с увеличенным по сравнению с полученными алюмосиликатами содержанием кремния в цеолите. Известно, что с уменьшением соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$ интенсивность этой полосы снижается, и она смещается в высокочастотную область [1]. Для цеолита Na*Y* характерны сильная полоса при 1006 $см^{-1}$ и плечо 1130 $см^{-1}$, отвечающие антисимметричным валентным колебаниям внутри тетраэдров, и слабые полосы при 770 $см^{-1}$, 689 $см^{-1}$, 624 $см^{-1}$, соответствующие симметричным валентным колебаниям связей Si–O и Al–O. Деформационным колебаниям тетраэдров SiO_4 отвечает умеренно сильная полоса 467 $см^{-1}$. У алюмосиликатов антисимметричным валентным колебаниям связей Si–O и Al–O соответствуют сильная полоса 1060–1077 $см^{-1}$ и слабое плечо 1180–1230 $см^{-1}$, а симметричным валентным колебаниям – сильная полоса 620 $см^{-1}$ и слабые полосы 961–802 $см^{-1}$. Деформационным колебаниям SiO_4 отвечает достаточно сильная полоса 460–474 $см^{-1}$ со слабым плечом 475–487 $см^{-1}$.

Морфология и состав полученных алюмосиликатов зависят от химических процессов на всех стадиях их формирования, в том числе от скоро-

сти образования зародышей и таких нетермодинамических факторов, как условия приготовления реакционных смесей, их структура, состояние и т. д. [12], поэтому полностью раскрыть закономерности проведенного синтеза не удается. В синтезе цеолитов и упорядоченных супрамолекулярных структур различают кинетический и термодинамический темплатные эффекты [5]. Для кинетического эффекта характерно изменение распределения продуктов реакции из-за связывания реагирующих веществ в относительно жесткий алюмосиликатный каркас вокруг темплатного иона. Применение ионов металлов в качестве кинетических темплатов в синтезе микропористых цеолитов весьма распространено и является способом предварительной организации реагирующих компонентов для получения цеолита с заданной геометрией пор [5, 10, 12].

Сущность термодинамического темплатного эффекта состоит в том, что темплат либо стабилизирует систему термодинамически, либо способствует удалению, например осаждением, отдельного продукта из смеси, сдвигая равновесие к термодинамическому минимуму. При этом реакция не должна быть обратимой из-за того, что темплатированное вещество является не самым термодинамически устойчивым продуктом реакции.

Дополнительным эффектом, влияющим на формирование текстуры, является ориентированная агрегация закристаллизованных частиц в маточном растворе и превращение гидроксида в оксид при термообработке. С повышением соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$ ситуация при осаждении алюмосиликатов осложняется из-за образования малорастворимого гидроксида Al^{3+}. В отличие от формирования SiO_2, не сопровождающегося фазовыми превращениями, здесь при осаждении сначала получается рыхлый грубодисперсный осадок из продуктов неполного гидролиза и компонентов раствора. Затем структура упорядочивается, выделяется вода и часть примесей, растет плотность фазы в объеме исходных аморфных частиц, и, наконец, на некотором этапе старения наблюдается их распад на слабо закристаллизованные частицы, которые затем снова ориентированно агрегируют со значительным снижением объема твердой фазы конечного продукта [22].

Хотя связи между формой мицелл и формой мезопор, образующихся после их удаления, нами не рассматриваются, можно допустить, что механизм формирования текстуры алюмосиликата соответствует схемам жидкокристаллического темплатирования, или осаждения на супрамолекулярном шаблоне, вокруг которого образуется оболочка из кремне- и алюмокислородных тетраэдров [4, 5, 23]. Собственные противоионы (I^-), окружающие мицеллы (S^+_m) хлорида цетилпиридиния в растворе, постепенно вытесняются алюмосиликатными частицами (I^-_m), вследствие чего мицеллы обволакиваются алюмосиликатной оболочкой, разрастающейся при последующей поликонденсации в прочный каркас ($S^+_m I^-_m$), во внутренних полостях которого располагаются мицеллы хлорида цетилпиридиния. Наконец, для удаления органического вещества и получения мезопористого аналога цеолита продукт

прогревается на воздухе при 923 К. Как видно из полученных данных, осаждение гидроксидов на супрамолекулярном темплате, несомненно, значительно упрощает получение однородно мезопористого алюмосиликата. При этом электростатические взаимодействия и водородные связи, по-видимому, выступают в роли той «темплатирующей силы», которая стабилизирует большие агрегаты частиц. Частицы в них сближаются в определенной ориентации и реагируют между собой с образованием жесткого минерального каркаса, являющегося репликой, воспроизводящей супрамолекулярную структуру темплата, заранее сформированного в мицеллярном растворе хлорида цетилпиридиния [3, 4, 22, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен низкотемпературный синтез многомерных нанопористых алюмосиликатов с различным соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$ путем осаждения гидроксидов на супрамолекулярном темплате, сформированном в мицеллярном растворе хлорида цетилпиридиния. Установлено влияние темплата и массового соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$ на адсорбционные, текстурные и капиллярно-конденсационные свойства полученных алюмосиликатов. Тип измеренных изотерм сорбции определен в основном как тип IV, присущий мезопористым адсорбентам. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ФТ ИК-спектроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота доказано формирование алюмосиликатной мезофазы с трехмерной кубической биконтинуальной пористой структурой типа *MCM*-48, однородной мезопористостью и текстурными характеристиками, присущими хорошо организованной сотовой структуре, при соотношении $Al_2O_3 : SiO_2$ (%), равном 25 : 75. Показана однородность *DFT*-распределения мезопор образцов при значениях $Al_2O_3 : SiO_2 \leq 25 : 75$. Обнаруживаемый при этом рост поверхности по БЭТ и Ленгмюру, а также внешней поверхности (до 1172, 1651 и 1526 $м^2/г$ соответственно) связан с наличием высокого объема мезопор и их однородностью, что увеличивает доступ молекул азота во внешние открытые поры образцов. Отмечено совпадение преобладающих диаметров мезопор на кривых распределения и средних диаметров мезопор, являющееся подтверждением хорошей организации и однородности текстуры образцов с высоким содержанием SiO_2. Значения удельного объема пор с ростом содержания SiO_2 монотонно увеличиваются, а средние диаметры пор снижаются. Показано, что в отсутствие темплата текстурные параметры образцов существенно меньше, чем при темплатировании, и с ростом содержания SiO_2 обнаруживают иной характер изменения – сначала уменьшение значений удельной поверхности и удельного объема пор образцов и затем, начиная с 75 % SiO_2, их увеличение.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х14АРМ-011).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Химия цеолитов и катализ на цеолитах : пер. с англ. / под ред. Дж. Рабо ; М. : Мир, 1980. Т. 1.

2. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита : пер. с англ. М. : Мир, 1976.

3. *Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л.* Супрамолекулярная химия : пер. с англ. : в 2 т. М. : Академкнига, 2007.

4. *Corma A.* From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis // Chem. Rev. 1997. Vol. 97, № 6. P. 2373–2419.

5. *You E.* Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15: A Thesis ... of Master of Science in Chemical Engineering. Amherst : University of Massachusetts, 2007.

6. *Rollmann L. D.* Templates in Zeolite Crystallization // Inorganic Compounds with Unusual Properties-II. Adv. Chem. Ser. Chapter 30. Vol. 173. Washington, DC : ACS, 1979. P. 387–395.

7. *Flanigen E. M., Khatami H., Szymanski H. A.* Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks // Molecular Sieve Zeolites-I. Adv. Chem. Chapter 16. Ser. Vol. 101. Washington, DC : ACS, 1974. P. 201–229.

8. *Flanigen E. M.* A Review and New Perspectives in Zeolite Crystallization // Molecular Sieves. Adv. Chem. Chapter 10. Ser. Vol. 121. Washington, DC : ACS, 1973. P. 119–139.

9. *Flanigen E. M., Bennett J. M., Grose R. W.* [et al.]. Silicalite, a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve // Nature. 1978. Vol. 271. P. 512–516.

10. *Breck D. W.* Crystalline Molecular Sieves // J. Chem. Educ. 1964. Vol. 41. P. 678–689.

11. *IUPAC.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // Pure Appl. Chem. 1985. Vol. 57, № 4. P. 603–619.

12. *Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов : пер. с англ. М. : Мир, 1985. 420 с.

13. *Davis M. E., Montes C., Hathaway P. E.* [et al.]. Physiochemical Properties of VPI-5 // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 3919–3924.

14. Molecular Sieves–Science and Technology, Vol. 1. / ed. by H. G. Karge, J. Weitkamp. Berlin : Springer, 1998. P. 35.

15. *Behrens P., Panz C., Hufnagel V.* [et al.]. Structure-Directed Materials Syntheses: Metal Complexes as Structure-directing Agents for Zeolite-Type Solids // Solid State Ionics. 1997. Vol. 101. P. 229–234.

16. *Burton, A. Elomari S., Medrud R. C., Chan I. Y.* [et al.]. The Synthesis, Characterization, and Structure Solution of SSZ-58: A Novel Two-Dimensional 10-Ring Pore Zeolite with Previously Unseen Double 5-Ring Subunits // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 1633–1642.

17. *Ihlein G., Schoth F., Krauss O.* [et al.]. Alignment of a Laser Dye in the Channels of the AlPO 4-5 Molecular Sieve // Adv. Mater. 1998. Vol.10. P. 1117–1119.

18. *Braun I., Ihlein G., Laeri F.* [et al.]. Hexagonal Microlasers Based on Organic Dyes in Nanoporous Crystals // Appl. Phys. B 2000. Vol.70. P. 335–344.

19. *Weiss Q., Loerke J., Wustefeld U.* [et al.]. Host–Guest Interactions and Laser Activity in $AlPO_4$-5/Laser Dye Composites // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 167, № 2. P. 302–309.

20. *Gies H., Marler B.* The Structure Controlling Role of Organic Templates for the Synthesis of Porosils in the System SiO_2/Template/H_2O // Zeolites. 1992. Vol. 12. P. 42–49.

21. *Boyett R. E., Stevens A. P, Ford M. G.* [et al.]. A Quantitative Shape-Analysis of organic templates employed in zeolites synthesis // Zeolites. 1996. Vol. 17. P. 508–512.

22. *Фенелонов В. Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004.

23. *Beck J. S., Vartulli J. C., Roth W. J.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 10834–10843.

Поступила в редакцию 29.11.2014

УДК 621.357.7

**А. С. ЛОГВИНОВИЧ,
Т. В. СВИРИДОВА, Д. В. СВИРИДОВ**

СОНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ВАНАДИЕВОЙ КИСЛОТЫ

*Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь*

Сонохимическая иммобилизация продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности гальванического никеля позволяет получать металл-оксидные пленочные композиты, которые могут быть допированы антикоррозионными агентами по окклюзионному механизму. Последнее обстоятельство принципиальным образом (в 3 и более раз) повышает износостойкость и защитно-коррозионные свойства никеля по сравнению с индивидуальным никелем.

The products of polycondensation of vanadium acid immobilized to the galvanic nickel surface yield metal-oxide film composites which can be doped with anticorrosion agents via their occlusion. This results in the radical (3-fold) increase in the wear resistance and corrosion stability of metal surface as compared to bare nickel.

Ключевые слова: ванадиевая кислота; никель; сонохимия; износостойкость; коррозионная устойчивость.

Keywords: vanadic acid; nickel; sonochemistry; wear resistance; corrosion stability.

Оксиды ванадия имеют слоистое строение, что открывает широкие возможности для интеркаляции ионов и молекул различной природы в межслоевое пространство [1, 2]. С другой стороны, кластеры и коллоидные частицы оксида ванадия отличаются выраженной склонностью к адсорбции на поверхности твердых тел (в том числе металлов и оксидов). Последнее обстоятельство широко используется для создания гетерогенных катализаторов широкого спектра действия, а также модифицирования поверхности конструкционных материалов. Прекурсором при получении оксид-ванадиевых кластеров и коллоидных частиц могут служить продукты окислительно-восстановительных превращений, а также классического золь-гель синтеза. В то же время альтернативным источником оксид-ванадиевых прекурсоров являются водные растворы ванадиевой кислоты, получаемые с помощью ионообменных реакций [3, 4]. Известно, что такие растворы уже в момент получения представляют собой коллоид оксида ванадия, характеризующийся наличием подвижного равновесия между полимерными и коллоидными оксид-ванадиевыми

образованиями, положение которого зависит от концентрации и pH раствора ванадиевой оксокислоты [3, 5].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности сонохимической иммобилизации продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности электрохимически осажденного никеля и изучение антикоррозионных и трибологических свойств получаемых при этом металлоксидных пленочных композитов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Никелевые покрытия толщиной 20 мкм осаждали электрохимически на медную фольгу из стандартного сульфатного электролита никелирования следующего состава (г/дм^3): $NiSO_4$ – 200, $NiCl_2$ – 50, H_3BO_3 – 35; pH 4,5–5,5; плотность катодного тока – 2 А/дм^2; температура осаждения 25 °С. Полученные таким образом пленки никеля подвергали сонохимическому воздействию с использованием ультразвукового генератора Bandelin мощностью 2200 Вт в водном растворе ванадиевой кислоты (концентрация 0,2 моль/дм^3), полученном из раствора метаванадата натрия методом ионного обмена с использованием катионита КУ-2 в Н-форме, а затем промывали в дистиллированной воде. Сонохимически модифицированные пленки никеля прогревали при температуре 200 °С в течение 4 ч на воздухе для полного завершения поликонденсационных процессов.

Исследование морфологии поверхности покрытий проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 с рентгеновским микроанализатором Rontec Edwin (диаметр зондируемого участка – 3 мкм). ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра Thermo Nicolet AVATAR 330 FTIR. Количество ванадия, осажденного в виде оксосоединений, определяли путем растворения оксидного покрытия в HCl в присутствии H_2O_2 с последующей стабилизацией полученного раствора аммиаком и исследованием методом эмиссионной спектроскопии (спектрометр Spectroflame ICP-P).

Устойчивость покрытий к коррозии была оценена гравиметрическим методом в среде водного раствора серной кислоты (0,5 моль/дм^3). Оценка устойчивости к износу металлических покрытий в условиях сухого трения была выполнена с использованием лабораторной установки при нагрузке 1,1 кг/см^2 в течение 3 ч (площадь дорожки трения составляла 1,8 см^2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии и ИК-спектроскопии облучение гальванического никеля ультразвуком в присутствии ванадиевой кислоты сопровождается необратимым связыванием оксосоединений ванадия на никелевой поверхности с образованием осадка гидратированного оксида ванадия (рис. 1). При этом выполненное электронно-микроскопическое

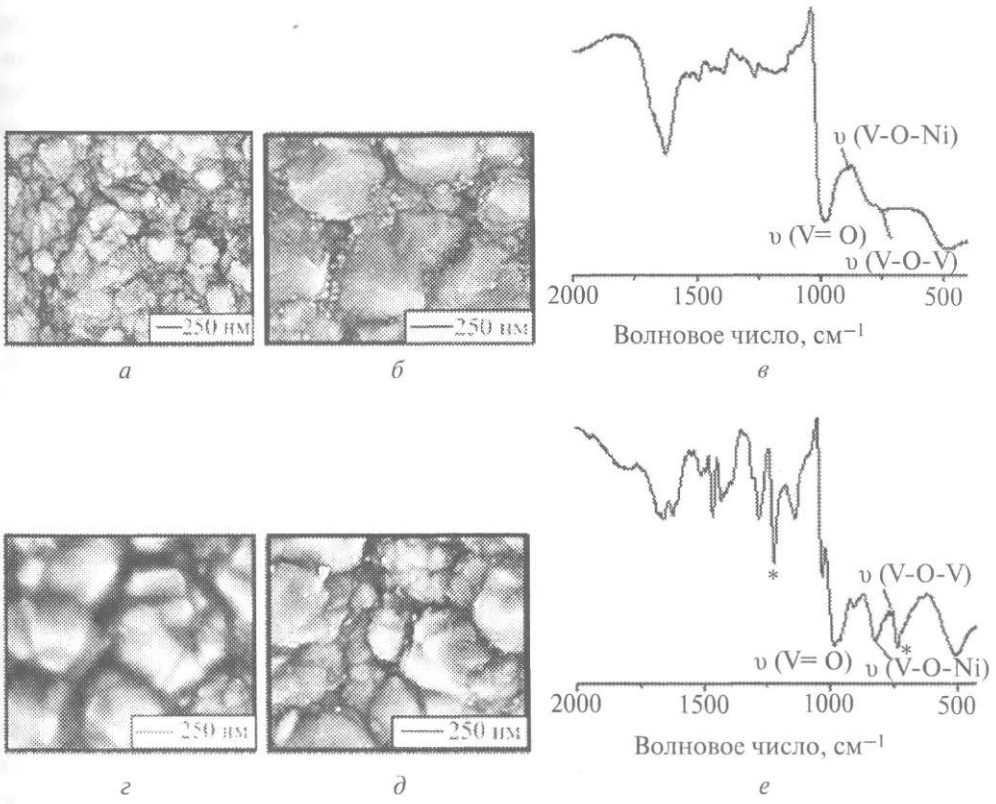


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения (*а*, *б*, *г*, *д*) и ИК-спектры (*в*, *е*) поверхности гальванического никеля (*а*) и поверхности никеля, модифицированного продуктами поликонденсации ванадиевой кислоты (*б*, *в*); после термообработки (*г*); при наличии в пленке гидратированного оксида ванадия окклюдированного бензотриазола (*д*, *е*). На ИК-спектре (*е*) знаком (*) отмечены наиболее интенсивные полосы поглощения бензотриазола

исследование позволяет заключить, что микрорельеф поверхности гальванического никеля при сонохимическом модифицировании практически не изменяется (рис. 1, *а*, *б*, *г*, *д*). Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что сонохимически формируемая на поверхности гальванического никеля пленка гидратированного оксида ванадия имеет толщину несколько монослоев и декорирует рельеф исходной никелевой поверхности. В то же время из полученных электронно-микроскопических изображений видно, что на сонохимически модифицированной поверхности никеля различимы также дискретные частицы, представляющие собой фазовые образования, являющиеся продуктами поликонденсации ванадиевой кислоты и окклюдированные поверхностной оксидной пленкой.

Термообработка пленок гидратированного оксида ванадия, сформированных на поверхности гальванического никеля, приводит к их реструктуризации:

блочная структура пленки становится более выраженной, средний размер структурных элементов пленки увеличивается. Последнее можно связать с увеличением компактности продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты вследствие удаления химически и физически связанной воды, а также кристаллизации оксидной фазы.

По данным химического анализа концентрация ванадия на поверхности никеля, подвергнувшегося сонохимической обработке, не превышает 0,3 ммоль/см^2. Повысить данный показатель путем многократного нанесения модифицирующей пленки не удается, что можно рассматривать как косвенное свидетельство химической иммобилизации продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности никеля, в результате чего уже при первой сонохимической обработке поверхностные химически активные центры никеля расходуются практически полностью и дальнейшего роста толщины пленки не наблюдается.

Покрытия гальванического никеля, модифицированные осаждением гидратированного оксида ванадия, характеризуются более высокой (в ~ 1,5 раза) устойчивостью к коррозии по сравнению с исходным никелем (рис. 2). Дополнительно повысить коррозионную устойчивость металл-оксидных пленочных композитов удается путем введения в сонохимически формирующуюся оксидную пленку бензотриазола, выполняющего роль ингибитора коррозии. Факт окклюдирования бензотриазола в пленку гидратированного оксида ванадия подтверждается данными ИК-спектроскопического исследования (рис. 1, *е*). Как показало выполненное исследование, даже небольшие количества бензотриазола (вводившегося в раствор ванадиевой кислоты в количестве 0,01 масс.%), присутствие которого не сказывается ни на морфологии пленки гидратирован-

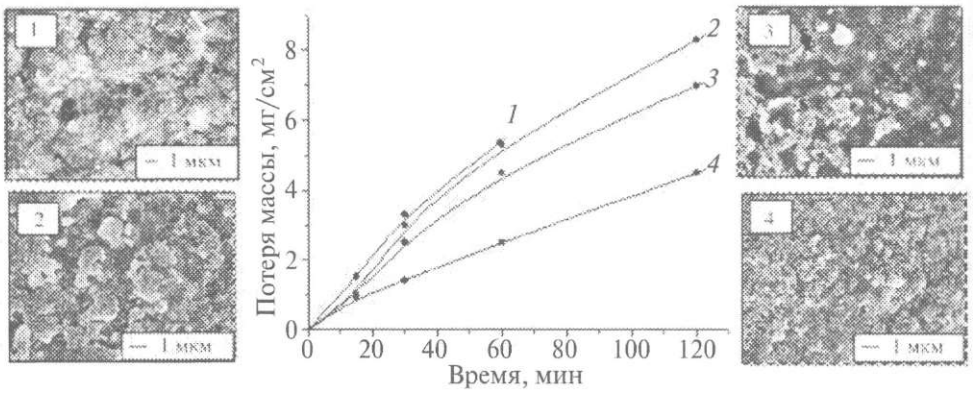


Рис. 2. Кинетические кривые потери массы и электронно-микроскопические изображения поверхности образцов для процесса коррозии гальванического никеля (*1*) и никеля, модифицированного продуктами поликонденсации ванадиевой кислоты; до (*2*) и после термообработки (*3*); при наличии окклюдированного бензотриазола (*4*). Номера фотографий соответствуют номерам кривых

ного оксида ванадия, ни на ее целостности и структурной организации (рис. 1, *д*), позволяют повысить устойчивость к коррозии металл-оксидных композитов в 2,5–3 раза по сравнению с индивидуальным никелем. Отметим, что в то время как средняя скорость коррозии для никелевых пленок, определенная по результатам гравиметрических измерений, за первый час ускоренных коррозионных испытаний составляет 5,1 мг/см^2 · ч, в случае металл-оксидных пленочных композитов данный показатель не превышает 2,8 мг/см^2 · ч. Отметим, что в отличие от исходной пленки никеля толщиной 20 мкм, разрушающейся уже по истечении первого часа ускоренных коррозионных испытаний, металл-оксидные пленочные композиты сохраняют устойчивость в течение 3 ч и более.

Данные коррозионных испытаний в полной мере подтверждаются результатами электронно-микроскопического исследования морфологии поверхности исходного никеля и металл-оксидных пленочных композитов, подвергшихся коррозионному воздействию (см. рис. 2). Действительно, если в процессе ускоренных коррозионных испытаний на поверхности индивидуального никеля обнаруживаются каверны и ямки травления, свидетельствующие об интенсивно развивающихся коррозионных процессах, то поверхность металл-оксидных пленочных композитов (в том числе допированных бензотриазолом) в значительной мере сохраняет исходный микрорельеф (см. рис. 2).

Результаты трибологического исследования показали, что модифицирование поверхности гальванического никеля пленками, состоящими из продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты, приводит к заметному увеличению его износостойкости (рис. 3).

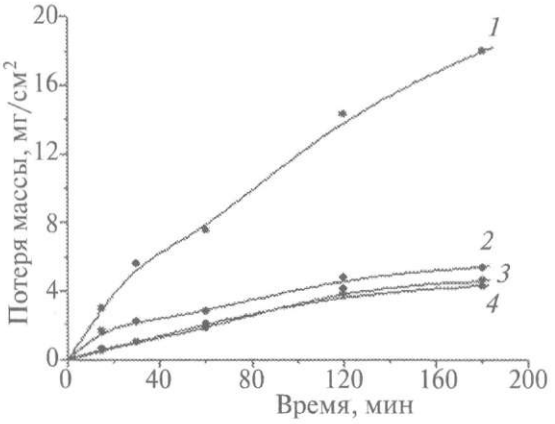


Рис. 3. Кинетические кривые потери массы в ходе механического износа гальванического никеля (*1*); никеля, модифицированного продуктами поликонденсации ванадиевой кислоты (*2–4*); никеля с сонохимически генерированным покрытием из оксида ванадия, подвергнутого термообработке (*3*); никеля с покрытием из оксида ванадия, осажденного в присутствии бензотриазола (*4*)

Принципиально большей износостойкостью (в 3–5 раз и более превышающей данный показатель для индивидуального никеля) характеризуются металл-оксидные композиты, прогретые при температуре 200 °С и допированные антикоррозионным агентом (см. рис. 3). Последнее обстоятельство может быть связано с подавлением в присутствии бензотриазола процессов трибокоррозиии и уменьшением роли окислительного изнашивания при механическом воздействии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сонохимическая иммобилизация продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности электрохимически осажденного никеля позволяет получать металл-оксидные композитные покрытия, демонстрирующие в 1,5 раза бóльшую коррозионную устойчивость в агрессивных средах по сравнению с исходным никелем. Дополнительное повышение коррозионной устойчивости может быть достигнуто за счет введения по окклюзионному механизму в объем пленки оксида ванадия ингибирующего агента – бензотриазола, что позволяет в 2,5–3 раза повысить коррозионную устойчивость пленочных композитов в кислой среде по сравнению с исходным гальваническим никелем при одновременном (в 3–5 раз) повышении его износостойкости за счет подавления процессов трибокоррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Jolivet J.-P., Henry M., Livage J.* Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Chichester : Weinheim Wiley, 2000. Vol. XV.

2. *Livage J.* Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions // Catalysis Today 1998. Vol. 41, № 3. P. 1915–1921.

3. *Livage J., Henry M., Sanchez C.* Sol-gel chemistry of transition metal oxides // Progr. Solid State Chem. 1988. Vol. 18. P. 259–341.

4. *Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V.* Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis // Molybdenum : Characteristics, Production and Applications / ed. by M. Ortiz. N. Y. : Nova Sci. Publishers, 2012. P. 147–179.

5. *Henry M., Jolivet. J.-P., Livage J.* Aqueous chemistry of metal cations // Structure and Bonding. 1991. Vol. 77. P. 153–206.

Поступила в редакцию 17.02.2015

УДК 666:546.41'185

**О. Н. МУССКАЯ, В. К. КРУТЬКО, А. И. КУЛАК,
Л. А. ЛЕСНИКОВИЧ, С. А. УЛАСЕВИЧ**

ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

Разработаны методики химического и электрохимического осаждения пленок и покрытий на основе фосфатов кальция и поливинилового спирта (ПВС). Показано, что при взаимодействии $CaCl_2$ в пленке ПВС с раствором $(NH_4)_2HPO_4$ при мольном соотношении Ca : P 1,67 и pH 7–8 образуются пластинчатые кристаллы брушита. Электрохимическим осаждением из электролита $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4 -$ ПВС при соотношении Ca : P 1,67 и pH 3–5 получены пористые композиционные покрытия, состоящие из совокупности хаотично ориентированных пластинчатых кристаллов. Установлено, что фазовый состав покрытий зависит от условий электрохимического осаждения: брушит, портландит и аморфный фосфат кальция образуются при постоянной плотности тока 20 мА/см^2 в течение 10–20 мин; брушит, октакальцийфосфат и гидроксиапатит – при постоянном напряжении 20 В и времени осаждения 10–30 мин. Пленочные материалы на основе фосфатов кальция и ПВС перспективны в качестве биопокрытий на имплантатах для повышения степени их остеоинтеграции.

The methods of chemical and electrochemical deposition of films and coatings based on calcium phosphates and polyvinyl alcohol (PVA) were elaborated. It has been shown that the plate-like brushite crystals were formed by interaction of $CaCl_2$ in the PVA film with $(NH_4)_2HPO_4$ solution at a molar ratio of Ca : P 1.67 and pH 7–8. The porous composite coatings consisting of aggregates of randomly oriented plate-like crystals were obtained by electrochemical deposition from the electrolyte $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4 -$ PVA at a ratio of Ca : P 1.67 and pH 3–5. It was found that the phase composition of coatings depended on the electrochemical deposition conditions: brushite, portlandite and amorphous calcium phosphate were formed at a constant current density of 20 mA/cm^2 during 10–20 min; brushite, octacalcium phosphate and hydroxyapatite appeared at a constant voltage of 20 V and a deposition time of 10–30 min. The film materials based on calcium phosphates and PVA are promising as bio-coatings on implants for improving their degree of osteointegration.

Ключевые слова: фосфаты кальция; поливиниловый спирт; электрохимическое осаждение; покрытие.

Keywords: calcium phosphates; polyvinyl alcohol; electrodeposition; coating.

Синтез фосфатов кальция в полимерных средах является одним из способов регулирования их фазового состава, структуры и физико-химических свойств [1–4]. В результате такого синтеза в присутствии биосовместимых белков и природных полисахаридов (коллаген [5], хитин [6], хитозан [7], каррагинан [8]) могут быть получены разнообразные композиционные кальцийфосфатные биоматериалы для лечения и замены поврежденной костной ткани. Предполагается [5, 8], что в органической матрице формирование структуры фосфата кальция происходит при взаимодействии ионов кальция с отрицательно заряженными функциональными группами полимера (гидроксильными, карбоксильными, сульфатными и др.). Такой механизм взаимодействия исходных компонентов в определенной мере подобен процессу биоминерализации при остеогенезе.

Использование коммерческих биополимеров для синтеза остеопластических биоматериалов часто ограничивается их высокой стоимостью, обусловленной сложностью очистки. В связи с этим перспективной является замена природных биополимеров на более доступные и дешевые синтетические биосовместимые полимеры, такие как поливиниловый спирт (ПВС), полиакрилаты, полилактиды и др.

Цель данной работы – разработка методов получения пленок и покрытий на основе фосфатов кальция и ПВС с использованием процессов химического и электрохимического осаждения; исследование влияния условий получения пленок и покрытий на титановых пластинах на их фазовый состав и морфологию.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химическое осаждение композиционных пленок проводили в два этапа: получение хлорида кальция $CaCl_2$ в пленке ПВС и последующее его взаимодействие с раствором гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$. Сначала пленки формировали на стеклянной подложке путем полива смешанного раствора на основе 5 % раствора $CaCl_2$ (Sigma-Aldrich) и 10 % раствора ПВС (марка 11 / 2 высшего сорта, 5–6 % ацетатных групп), взятых в объемных соотношениях 1 : 100, 1 : 20, 1 : 10, 1 : 5, 1 : 1. После высыхания на воздухе в течение 10–15 ч пленки ПВС содержали хлорид кальция (масс. %): 0,6; 2,7; 5,3; 10,0; 35,7. Пленки ПВС с $CaCl_2$ поливали 12 % раствором $(NH_4)_2HPO_4$ (pH 7–8 либо 10–11) и выдерживали в течение 1 мин, затем промывали дистиллированной водой и высушивали в струе теплого воздуха при 60 °C. Объемы исходных растворов $CaCl_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ рассчитывали для достижения мольного соотношения Ca : P = 1,67, при котором образуется гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА). Величину pH раствора $(NH_4)_2HPO_4$ регулировали путем добавления водного раствора аммиака. Полученные пленки механически отделяли от подложки и прогревали при 135, 150 и 180 °C в течение 1 ч на воздухе.

Электрохимическое осаждение покрытий на поверхность титановой пластины размером $10{,}0 \times 17{,}0 \times 0{,}5$ мм проводили из электролита следующего состава (масс. %): $CaCl_2$ – 3,2; $NH_4H_2PO_4$ – 1,9; ПВС – 0,1 при постоянной плотности

тока (20 мА/см^2, 10–20 мин) либо постоянном напряжении (20 В, 10–30 мин), pH 3–5 и комнатной температуре. В качестве источника тока использовали систему электрофореза CONSORT NV (Бельгия); электродами служили титановые пластины марки ВТ1-0, обезжиренные смесью азотной кислоты с пероксидом водорода, затем этиловым спиртом. Полученные покрытия промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе до постоянной массы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) композиционных материалов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с излучением CuK_α 1,5405 Å. Оптические спектры поглощения пленок регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453. Микрорельеф поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 фирмы «Карл Цейсс» (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленочные композиционные материалы фосфат кальция / ПВС. На рентгенограммах композиционных пленок, полученных при pH 7–8, присутствует сильный рефлекс ПВС (при 2θ 19,5°), обусловленный ближним порядком в расположении полимерных цепей и дифракцией на кристаллической структуре ПВС с орторомбической элементарной ячейкой [9], а также – гало при 2θ 40,6°, принадлежащее рентгеноаморфному ПВС (рис. 1). Кроме того, присутствуют рефлексы гидрофосфата кальция дигидрата $CaHPO_4 \times 2H_2O$ модификации брушит (Б) при 2θ 11,6°, 23,4°, 29,1°.

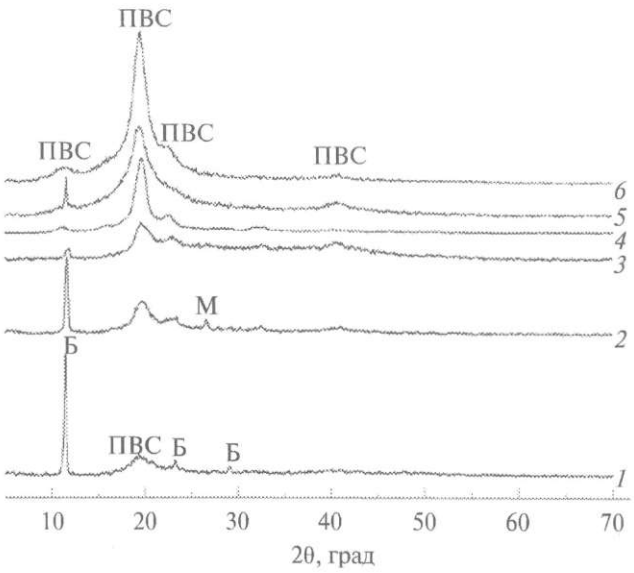


Рис. 1. Рентгенограммы пленок фосфат кальция / ПВС, полученных при исходном содержании $CaCl_2$ (масс. %):
1 – 5,3; *2* – 5,3 (135 °С); *3* – 5,3 (150 °С); *4* – 5,3 (180 °С); *5* – 0,6; *6* – 0 (135 °С)

Формирование Б в пленке ПВС приводит к снижению интенсивности основного рефлекса ПВС (рис. 1, кривая *1*) вследствие снижения степени его кристалличности из-за ослабления межмолекулярного взаимодействия [10]. Прогрев пленки при 135 °С приводит к повышению интенсивности рефлекса ПВС вследствие увеличения степени его кристалличности. Кроме того, снижается интенсивность основного рефлекса Б и исчезают его слабые рефлексы (рис. 1, кривая *2*), что может быть связано с частичным переходом Б в безводный гидрофосфат кальция $CaHPO_4$ модификации монетит (М) при 2θ 26,6° [11]. Прогрев пленок при более высоких температурах 150–180 °С приводит к дальнейшему повышению интенсивности рефлекса ПВС (рис. 1, кривые *3–4*) и значительному снижению интенсивности основного рефлекса Б.

Получение пленок в среде раствора аммиака (pH 10–11) приводит к переходу Б в аморфный фосфат кальция (АФК) состава $Ca_3(PO_4)_2 \times nH_2O$ [12], который является предшественником ГА. Однако в результате такой обработки существенно снижается прочность пленки ПВС.

Установлено, что при высоком содержании Б в пленке ПВС, изначально содержавшей 10,0–35,7 масс. % $CaCl_2$, полученные пленки практически непрозрачны. При меньшем количестве Б в пленках ПВС, изначально содержавших 5,3–0,6 масс. % $CaCl_2$, они более прозрачны, на электронных спектрах наблюдается значительное поглощение в области 200–350 нм (рис. 2). Увеличение количества хлорида кальция в исходной пленке ПВС от 0,6 до 5,3 масс. % приводит к возрастанию оптической плотности композиционных пленок в 8–12 раз по сравнению с пленкой чистого ПВС предположительно за счет усиления общего поглощения вследствие эффектов светорассеяния.

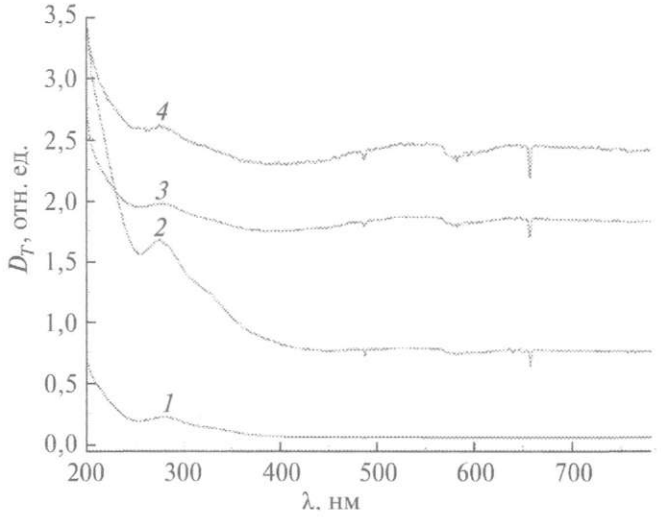
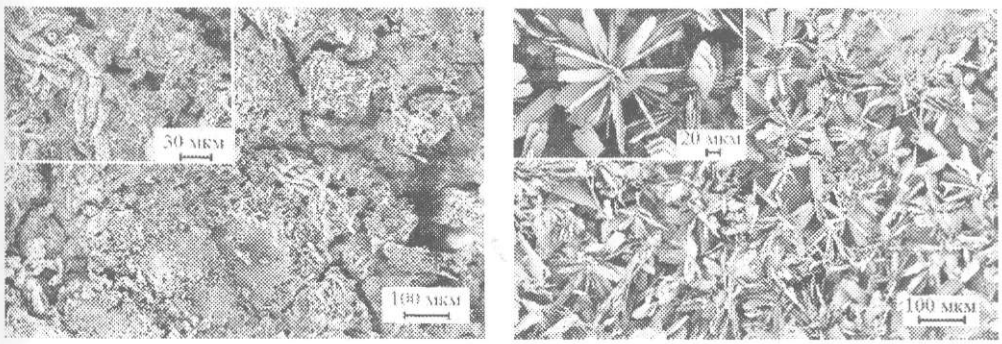


Рис. 2. Спектры поглощения пленок ПВС, чистой и с частицами фосфата кальция, полученных при изначальном содержании $CaCl_2$ (масс. %):
1 – 0; *2* – 0,6; *3* – 2,7; *4* – 5,3

По данным СЭМ пленки ПВС с частицами фосфата кальция имеют достаточно пористую поверхность, наблюдаются каналы длиной 30–100 мкм и шириной 10 мкм, а также поры диаметром от 0,5 до 20 мкм (рис. 3, *а*). В результате прогрева при 180 °С пластинчатые кристаллы Б укрупняются до размеров 1×10×30 мкм вследствие его кристаллизации (рис. 3, *б*).

Таким образом, при взаимодействии $CaCl_2$ в пленке ПВС с раствором $(NH_4)_2HPO_4$ при соотношении Са : Р 1,67 и pH 7–8 формируются пластинчатые кристаллы брушита, инкорпорированные в пленку полимера. Оптическая прозрачность таких пленок по сравнению с пленкой чистого ПВС снижается в 8–12 раз при увеличении количества $CaCl_2$ от 0,6 до 5,3 масс. % в исходной пленке ПВС.



а *б*

Рис. 3. Микрорельеф поверхности пленок фосфат кальция / ПВС, полученных при исходном содержании $CaCl_2$ 5,3 масс. % и прогретых при 135 °С (*а*) и 180 °С (*б*)

Пленочные композиционные материалы Б / ПВС благодаря наличию в их составе биосовместимых фосфатов кальция и водорастворимого биоинертного полимера перспективны в качестве резорбируемых (рассасываемых) биоматериалов для закрытия повреждений мягких тканей организма.

Электрохимическое формирование композиционных покрытий фосфат кальция / ПВС на титановой подложке. На рентгенограммах покрытий, полученных в течение 10 мин при постоянной плотности тока 20 мА/ $см^2$ из электролита, содержащего $CaCl_2$, $NH_4H_2PO_4$ и ПВС, присутствуют интенсивные пики Б и гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ модификации портландит (П), а также пики титановой подложки (α- и β-фаз), рис. 4, *а*, кривая *1*. При увеличении времени осаждения до 20 мин пики Б и титановой подложки остаются практически неизменными, а интенсивность пиков П значительно снижается, и появляется небольшое гало АФК (рис. 4, *а*, кривая *2*).

На рентгенограмме покрытия, осажденного при постоянном напряжении (20 В), плотности тока менее 10 мА/$см^2$ в течение 10 мин, присутствуют пики Б, октакальцийфосфата (ОКФ) $Ca_8H_2(PO_4)_6 \times 5H_2O$ и ГА (рис. 4, *б*, кри-

вая *3*). Увеличение времени осаждения до 30 мин приводит к некоторому повышению интенсивности пиков Б и снижению интенсивности пиков ОКФ и ГА (рис. 4, *б*, кривая *4*). Образование как ОКФ, так и ГА в таких условиях может быть обусловлено тем, что при низкой плотности тока скорость образования гидроксид-ионов хотя и невысока, но вполне достаточна для осаждения на подложке основных фосфатов кальция наряду с Б.

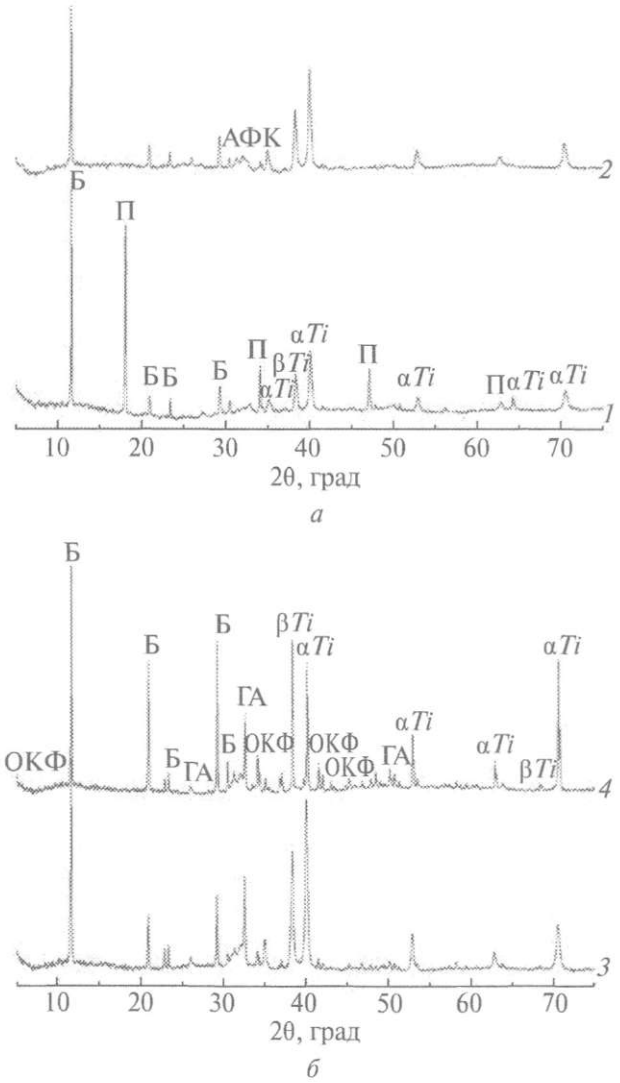
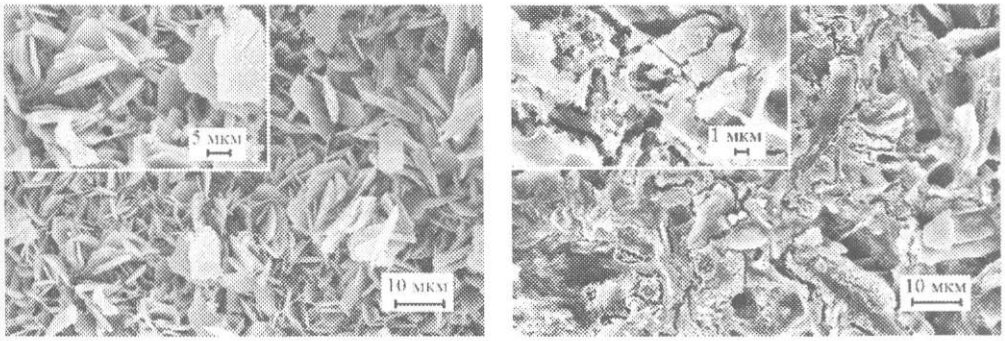


Рис. 4. Рентгенограммы покрытий фосфат кальция / ПВС, полученных из электролита $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4 -$ ПВС при постоянной плотности тока 20 мА/ см^2 (*а*), постоянном напряжении 20 В (*б*) и длительности осаждения (мин): *1* – 10; *2* – 20; *3* – 10; *4* – 30

Результаты РФА-исследования свидетельствуют о том, что варьирование условий электрохимического осаждения позволяет регулировать количество основных фосфатов кальция в матрице ПВС и тем самым задавать определенную степень биорезобции покрытия в организме.

На СЭМ-изображении электроосажденного покрытия видно, что при постоянной плотности тока (20 мА/см^2) в течение 10 мин осаждается пористое покрытие, представляющее собой совокупность плотноупакованных пластинчатых кристаллов основной фазы Б размерами $0{,}5 \times 5 \times 10$ мкм, хаотично ориентированных на титановой подложке (рис. 5, *а*). При постоянном напряжении (20 В) в течение 10 мин формируется более плотный слой кристаллов неправильной формы размерами 10–20 мкм с порами диаметром 1–2 мкм (рис. 5, *б*). Такая микроструктура покрытия обусловлена присутствием фаз основных фосфатов кальция.



а *б*

Рис. 5. Микрорельеф поверхности покрытий фосфат кальция / ПВС, электроосажденных в течение 10 мин при плотности тока 20 мА/см^2 (*а*) и напряжении 20 В (*б*)

Таким образом, электрохимическим осаждением из электролита $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4 -$ ПВС при соотношении Ca : P = 1,67 и pH 3–5 на титановой подложке формируются фосфаты кальция как кислые, так и основные, распределенные в пленке полимера. При постоянной плотности тока (20 мА/см^2) в течение 10 мин образуются Б и П, которые обогащаются АФК при увеличении времени осаждения до 20 мин. Покрытия, состоящие из Б, ОКФ и ГА, образуются в условиях постоянного напряжения (20 В) в течение 10–30 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методики химического и электрохимического осаждения пленок и покрытий на титановых пластинах на основе фосфатов кальция и ПВС. Химический метод заключается во взаимодействии $CaCl_2$ в пленке ПВС с раствором $(NH_4)_2HPO_4$ при соотношении Ca : P 1,67 и pH 7–8, при этом формируются пластинчатые кристаллы Б, инкорпорированные в пленку полимера.

Методом электрохимического осаждения из электролита состава $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4 -$ ПВС при соотношении Ca : P 1,67 и pH 3–5 получены композиционные покрытия, состоящие из кислых и основных фосфатов кальция, которые распределены в пленке ПВС. При постоянной плотности тока (20 мА/ $см^2$) в течение 10 мин образуются покрытия, состоящие из Б и П, которые обогащаются АФК при увеличении времени осаждения до 20 мин. Покрытия, состоящие из Б, ОКФ и ГА, формируются при постоянном напряжении (20 В) и времени осаждения 10–30 мин.

Полученные пленочные материалы на основе фосфатов кальция и ПВС перспективны в качестве биопокрытий на инертных имплантатах для повышения степени их остеоинтеграции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Wei Zhang, Zhao-Long Huang, Su-San Liao* [et al.]. Nucleation sites of calcium phosphate crystals during collagen mineralization // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86. P. 1052–1054.

2. *Pelin I. M., Maier S. S., Chitanu G. C.* [et al.]. Preparation and characterization of a hydroxyapatite–collagen composite as component for injectable bone substitute // Mater. Sci. Eng. C. 2009. Vol. 29. P. 2188–2194.

3. *Setsuko Yamane, Ayae Sugawara, Akihiko Watanabe* [et al.]. Hybrid nanoapatite by polysaccharide nanogel-templated mineralization // J. Bioact. Compat. Polym. 2009. Vol. 24. P. 151–168.

4. *Kai Cui, Ya Zhu, Xiao Hong Wang* [et al.]. A porous scaffold from bone-like powder loaded in a collagen–chitosan matrix // J. Bioact. Compat. Polym. 2004. Vol. 19. P. 17–31.

5. *Masanori Kikuchi, Toshiyuki Ikoma, Soichiro Itoh* [et al.]. Biomimetic synthesis of bone-like nanocomposites using the self-organization mechanism of hydroxyapatite and collagen // Compos. Sci. Technol. 2004. Vol. 64. P. 819–825.

6. *Madhumathi K., Binulal N. S., Nagahama H.* [et al.]. Preparation and characterization of novel β-chitin-hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications // Int. J. Biol. Macromol. 2009. Vol. 44. P. 1–5.

7. *Madhumathi K., Shalumon K. T., Divya Rani V. V.* [et al.]. Wet chemical synthesis of chitosan hydrogel–hydroxyapatite composite membranes for tissue engineering applications // Int. J. Biol. Macromol. 2009. Vol. 45. P. 12–15.

8. *Захаров Н. А., Скибинский К. В., Байриков И. М.* [и др.]. Синтез и исследование органоминерального нанокомпозита гидроксиапатит кальция/каррагинан // Конденсир. среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. С. 112–124.

9. *Ушаков С. Н.* Поливиниловый спирт и его производные. М. : Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.

10. *Просанов И. Ю., Булина Н. В., Герасимов К. Б.* Комплексы поливинилового спирта с нерастворимыми неорганическими соединениями // ФТТ. 2013. Т. 55. С. 2016–2019.

11. *Щегров Л. Н.* Фосфаты двухвалентных металлов. Киев : Наук. думка, 1987.

12. *Баринов С. М., Комлев В. С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М. : Наука, 2005.

Поступила в редакцию 26.11.2014

УДК 544.163'165:541.67:541.451:615.84:537.622:544.77

В. О. НАТАРОВ[1], Д. А. КОТИКОВ[1], В. Л. СУРВИЛО[2], В. В. ПАНЬКОВ[1], А. В. ПЕРЧИК[2], А. В. ПОПОВА[2]

МАГНИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ γ-Fe_2O_3/SiO_2 ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ДНК

[1]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2]*ООО «Вега», группа компаний «АлкорБио», Санкт-Петербург, Россия*

Гидролизом доступных неорганических прекурсоров получена суспензия нанокомпозитных частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2 для выделения и очистки нуклеиновых кислот методом магнитной сепарации. Подобраны условия синтеза суспензии сорбента, а также режим сепарации нуклеиновых кислот, обеспечивающие высокую эффективность их анализа методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) в режиме реального времени. Установлено, что по характеристикам суспензия γ-Fe_2O_3/SiO_2 соответствует основным требованиям, предъявляемым к компоненту набора для выделения нуклеиновых кислот с целью ПЦР-диагностики. Полученный материал характеризуется приемлемой седиментационной стабильностью (>10 мин), удельной намагниченностью, достаточной для полного отделения частиц от жидкой фазы (33 $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$), высокой эффективностью выделения нуклеиновых кислот (83–94 %).

A water suspension of γ-Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposite particles for a magnetic separation and a purification of nucleic acids was synthesized via a hydrolysis of cheap inorganic reactants. The conditions of synthesis of the magnetic sorbent and the mode of the nucleic acids separation have been revealed to ensure a high effectiveness of their analysis with real time polymerase chain reaction (RT-PCR) technique. The synthesized magnetic particles meet the basic requirements as a component of nucleic acids isolation kit for PCR diagnostics purposes. The prepared material is characterized by a suitable sedimentation stability (>10 min), a magnetization sufficient for a complete separation of the particles from liquid (33 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$), high effectiveness of nucleic acids isolation (83–94 %).

Ключевые слова: нанокомпозиты γ-Fe_2O_3/SiO_2; химическое осаждение; выделение и анализ нуклеиновых кислот; полимеразная цепная реакция.

Key words: γ-Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposites; chemical deposition; separation and analysis of nucleic acids; polymerase chain reaction.

В связи с интенсивным развитием науки наноразмерных материалов и рынка товаров наноиндустрии исследователи из различных областей знаний все больше обращают внимание на функционализированные магнитные наночастицы и их перспективные приложения [1, 2]. Использование частиц

γ-Fe_2O_3/SiO_2 позволяет решать ряд важных задач, в том числе биомедицинского характера, так как данный материал сочетает в себе свойства функционального покрытия и магнитного ядра. Одной из таких задач является получение высокоочищенных препаратов нуклеиновых кислот (НК) для целей медицинской диагностики, в частности для постановки полимеразной цепной реакции (ПЦР), являющейся одним из самых точных методов диагностики наследственных и инфекционных заболеваний (ВИЧ, гепатит *С*, инфекции, передающиеся половым путем, и др.).

Для выделения НК широко используется модификация предложенного Р. Бумом метода (рис. 1) [3], основанная на адсорбции НК на поверхности диоксида кремния, входящего в состав магнитного нанокомпозита.

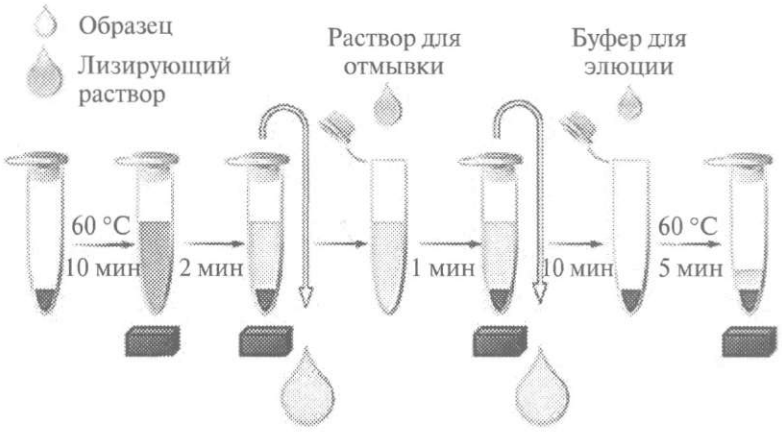


Рис. 1. Этапы проведения магнитной сепарации нуклеиновых кислот

При воздействии магнитным полем частицы с сорбированными НК быстро и полно отделяются от маточного раствора. В ходе последующих отмывок отделяют белки и другие примеси, после чего, действуя элюирующим раствором, проводят десорбцию НК. Принцип магнитной сепарации лежит в основе работы современных высокопроизводительных станций, значительно упрощающих рутинное выделение и очистку НК.

Функционализированные магнитные частицы на основе оксидов железа широко применяют в качестве магнитных сорбентов для сепарации биомолекул. Однако для получения подобного рода систем часто используют довольно сложные методы (синтез в обратных мицеллах, распылительный пиролиз, гидротермальный синтез), что значительно усложняет их производство [1, 2]. Для получения покрытий из SiO_2 в большинстве случаев применяют метод Штобера [4], сопряженный с использованием токсичного тетраэтоксисилана (ТЭОС) и значительного количества абсолютного этанола. Одним из возможных решений данной задачи является использование процесса гидролиза силиката натрия как доступного и экологичного прекурсора оксида кремния [5].

Применение простого метода осаждения гидроксидов железа и кремния с использованием доступных неорганических реагентов перспективно для разработки недорогого набора для выделения нуклеиновых кислот.

Наборы для выделения НК являются важным расходным материалом для ПЦР-лабораторий. Следует отметить, что производство подобных препаратов в Республике Беларусь не организовано, а импортные наборы обладают высокой стоимостью.

Целью данной работы является разработка методики синтеза водной дисперсии нанокомпозитных частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2, приемлемой для магнитной сепарации и очистки нуклеиновых кислот при проведении ПЦР-диагностики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез нанокомпозитных частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2 состоял из нескольких стадий. Дисперсию свежеосажденных наночастиц Fe_3O_4, полученных совместным гидролизом солей Fe^{2+} (0,32 моль/дм^3) и Fe^{3+} (0,64 моль/дм^3) в водном растворе аммиака (1,2 моль/дм^3) вносили в раствор Na_2SiO_3 (0,3 моль/дм^3). Для нанесения покрытия SiO_2 в полученную дисперсию вводили раствор HCl (1 моль/дм^3) до pH ~ 7. Для формирования конечной структуры материала нанокомпозит Fe_3O_4/SiO_2 окисляли до γ-Fe_2O_3/SiO_2 9 % раствором H_2O_2 и прогревали полученную водную суспензию 3 ч при 70 °C. Между этапами синтеза, функционализации и окисления частицы многократно отмывали дистиллированной водой методом магнитной декантации. Готовили препарат магнитного сорбента, представляющий собой суспензию частиц полученного композита в физиологическом растворе (0,9 масс. % раствор NaCl) с концентрацией твердой фазы 40 мг/см^3.

Структурно-фазовый состав образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2.0 (CoK_α-излучение, Ni-монохроматор) и ИК-спектроскопии в области 400–4000 см$^{-1}$ в режиме диффузного отражения (Thermo Nicolet AVATAR-330). Точное массовое соотношение оксида железа и оксида кремния в нанокомпозите γ-Fe_2O_3/SiO_2 устанавливали методом химического анализа [6].

Размер и морфологию частиц оценивали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ – LEO-906E) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ – Hitachi S-4800). Гидродинамический радиус частиц определяли методом динамического рассеяния света (Zetasizer Nano ZS). Удельную поверхность частиц определяли методом термодесорбции азота (БЭТ) на установке Клячко – Гурвича [7].

Зависимость намагниченности порошка нанокомпозитных частиц от индукции внешнего магнитного поля при температуре 300 K изучали на вибрационном магнетометре Cryogenic Ltd (T = 7–300 K, B_{max} = 18 Тл).

Седиментационный анализ суспензий проводили методом колориметрии с использованием фотоколориметра КФК-2 в кварцевой кювете при длине оптического пути 1 мм.

Для оценки эффективности выделения и очистки нуклеиновых кислот был составлен ДНК-селективный модельный набор, включающий: суспензию сорбента γ-Fe_2O_3/SiO_2; лизирующий раствор, содержащий в качестве хаотропного агента гуанидин изотиоцианат (GuNCS); отмывочные растворы (70 % этанол, ацетон); элюирующий ТЕ-буфер (pH ~8,0; ЭДТА, HCl, трис(гидроксиметил) аминометан).

Модельный биоматериал представлял собой стандартные образцы геномной ДНК лосося, ДНК человека и клинические образцы слюны и плазмы крови человека. В качестве набора сравнения использовали коммерческий комплект реагентов «МАГНО-сорб» производства ФБУН ЦНИИ эпидемиологии Роспотребнадзора («Интерлабсервис»).

Исследование образцов выделенных нуклеиновых кислот проводили методом ПЦР в режиме реального времени (RT-ПЦР) с флуоресцентными зондами на термоциклере BioRad CFX-96.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности методики синтеза. Используя установленные ранее закономерности синтеза композитных оксидных частиц щелочным гидролизом водных растворов неорганических солей [8], оценивали применимость разных подходов к получению магнитного сорбента на основе оксидов железа и кремния для магнитной сепарации и очистки НК. В ходе опытов устанавливали влияние температуры, природы прекурсоров, концентрации растворов и режима смешения реагентов на свойства суспензии сорбента. Оценку пригодности суспензии нанокомпозита оксид железа – оксид кремния для дальнейшей работы с ней с целью выделения НК проводили по следующим параметрам: седиментационная устойчивость дисперсии; химическая и структурная стабильность частиц; удельная намагниченность; отсутствие примесей высокодисперсных оксидов металлов в растворе после магнитного отделения частиц; эффективность выделения НК.

При введении соляной кислоты в раствор Na_2SiO_3 нуклеация и рост фазы оксида кремния наиболее вероятны на активной поверхности свежеосажденных наночастиц магнетита. Согласно данным ЭМ и седиментационного анализа окисление частиц Fe_3O_4 до γ-Fe_2O_3 в матрице оксида кремния повышает прочность связи между компонентами в нанокомпозите, предотвращая нежелательное отделение фазы оксида кремния во время операций по сорбции и выделению НК. Кроме того, фаза γ-Fe_2O_3 отличается более высокой химической и термической устойчивостью по сравнению с фазой Fe_3O_4. Таким образом, для сохранения долговременной стабильности свойств синтезированного магнитного сорбента были введены стадии контролируемого окисления и прогрева водной суспензии Fe_3O_4/SiO_2 с целью формирования материала состава γ-Fe_2O_3/SiO_2.

Установлено, что высушивание суспензии с последующим прокаливанием порошка (6 ч, 250 °С) приводит к образованию устойчивых агрегатов. Это вызывает уменьшение удельной поверхности материала, а также невозможность

его повторного диспергирования с образованием устойчивой суспензии. По этой причине для выделения и очистки НК использовали водную суспензию γ-Fe_2O_3/SiO_2 без ее высушивания.

Установлено, что количество SiO_2 в составе композита является ключевым фактором, влияющим на размер частиц и, соответственно, устойчивость их водной суспензии.

При высоком содержании SiO_2 (> 50 масс. %) формируются крупные частицы с диаметром более 500 нм, которые быстро (< 3 мин) оседают под действием силы тяжести. При содержании SiO_2 менее 10 масс. % образуются частицы с d < 20 нм, которые не полностью отделяются от жидкой среды в магнитном поле. Наличие следов высокодисперсного SiO_2 в маточном растворе приводит к ингибированию ПЦР при последующем анализе НК, что снижает эффективность метода. На основании данных седиментационного анализа был выбран оптимальный состав, соответствующий 30–40 масс. % SiO_2. Показано, что разработанная методика позволяет получать нанокомпозиты γ-Fe_2O_3/SiO_2 в широком диапазоне составов (от 5 до 80 масс. % SiO_2), что актуально при использовании ряда протоколов сепарации НК.

Структурные исследования. На рентгенограммах порошков оксида железа до и после осаждения оксида кремния фиксируются только рефлексы шпинельной структуры, характерной для γ-Fe_2O_3. В нанокомпозите γ-Fe_2O_3/SiO_2 методом РФА оксид кремния не обнаруживается, что, вероятно, обусловлено его малой степенью закристаллизованности. Аморфное состояние типично для SiO_2, полученного химическим осаждением из раствора. Фаза кварца появляется на рентгенограммах только после прокаливания порошков при 600 °С в результате рекристаллизации SiO_2 [8]. Для уточнения структурных особенностей композитных частиц использовали метод ИК-спектроскопии.

Наличие оксида кремния в составе синтезированных частиц доказывается присутствием характеристических полос поглощения в ИК-спектре композита (рис. 2), соответствующих колебаниям связей Si–O–H и Si–O–Si (отмечены стрелками) [9].

Об активной гидратации поверхности частиц свидетельствуют интенсивные полосы поглощения при 1630 и 3330 $см^{-1}$, соответствующие деформационным и валентным колебаниям адсорбированной и/или структурной

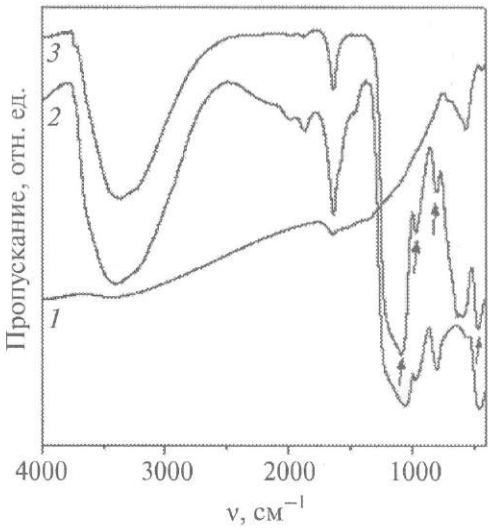
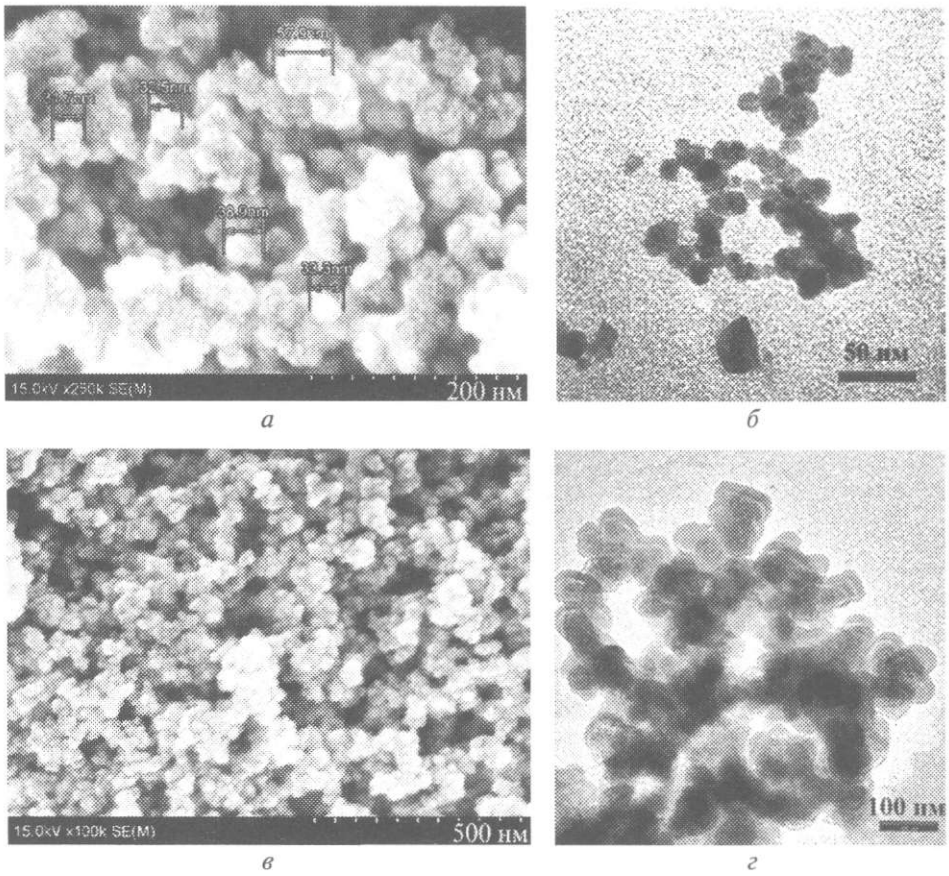


Рис. 2. ИК-спектры порошков (80 °С):
1 – γ-Fe_2O_3; *2* – SiO_2;
3 – γ-Fe_2O_3/SiO_2 (35 масс. % SiO_2)

воды. Это объясняет сильно завышенное значение гидродинамического радиуса частиц синтезированного нанокомпозита γ-Fe_2O_3/SiO_2 (4700–4800 нм), определенного методом лазерной дифракции, по сравнению с результатами электронной микроскопии, согласно которым он составляет 30–60 нм (рис. 3, *а*, *в*, *г*). Данное несоответствие можно также объяснить образованием малоустойчивых агломератов частиц нанокомпозита в жидкой фазе, что подтверждается уменьшением значения их гидродинамического радиуса после ультразвуковой обработки суспензии (10 мин, 22 кГц).



а *б* *в* *г*

Рис. 3. СЭМ (*а*, *в*) и ПЭМ (*б*, *г*) снимки частиц:
а, *в*, *г* – композит γ-Fe_2O_3/SiO_2; *б* – исходный Fe_3O_4

Согласно данным ПЭМ размеры исходных наночастиц магнетита находятся в пределах от 10 до 20 нм (рис. 3, *б*). Можно предположить, что полученные из них магнитные зерна γ-Fe_2O_3 в составе нанокомпозита γ-Fe_2O_3/SiO_2 имеют аналогичный размер. Такой размер типичен для частиц Fe_3O_4 и γ-Fe_2O_3, полученных методом соосаждения.

Учитывая агломерацию наночастиц в растворе, нанокомпозит состоит из зерен γ-Fe_2O_3, распределенных в матрице пористого аморфного SiO_2. Взаимодействие между фазами оксида железа и оксида кремния в составе композита, скорее всего, носит характер механической адсорбции с элементами хемосорбции. Важно отметить, что нанокомпозитные частицы сохраняют структурную целостность при операциях выделения НК, что следует из результатов РФА и ЭМ частиц, проведенных на разных этапах процесса клинического анализа.

Удельная поверхность синтезированного порошка γ-Fe_2O_3/SiO_2, измеренная методом БЭТ, составляет 170–180 $м^2/г$. Тем не менее полученные значения удельной поверхности не в полной мере могут характеризовать процесс сорбции молекул НК из-за недостатка сведений о механизме их взаимодействия с частицами SiO_2. Имеются лишь единичные работы, в которых делаются предположения о возможном характере сорбции молекул ДНК поверхностью SiO_2 [10].

Магнитные свойства нанокомпозитных частиц. Образец γ-Fe_2O_3/SiO_2 характеризуется суперпарамагнитным поведением, о чем свидетельствует отсутствие магнитного гистерезиса (рис. 4).

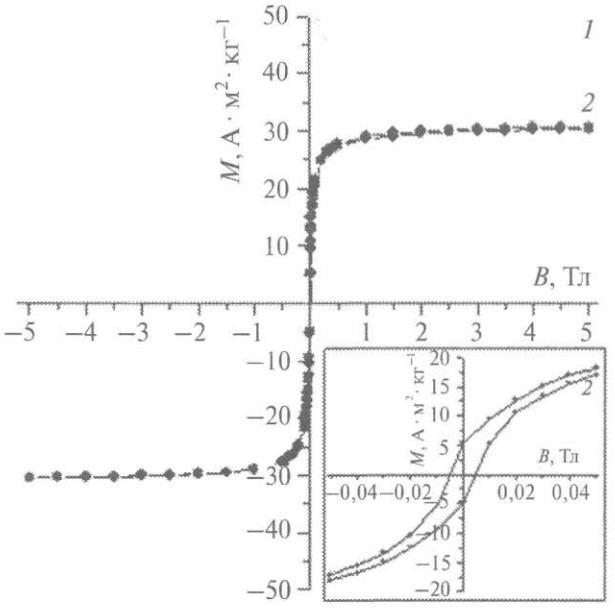


Рис. 4. Кривые зависимости удельной намагниченности образцов от индукции внешнего магнитного поля (300 К):
1 – γ-Fe_2O_3; *2* – γ-Fe_2O_3/SiO_2

Суперпарамагнетизм характерен для магнитных частиц в наноразмерном состоянии (< 50 нм) [11]. Отсутствие остаточной намагниченности важно для сохранения стабильности водной суспензии. В противном случае частицы,

обладая собственным магнитным моментом даже в отсутствие внешнего магнитного поля, притягиваются друг к другу, что приводит к снижению агрегативной и седиментационной устойчивости суспензии.

Измеренная величина удельной намагниченности образца γ-Fe_2O_3/SiO_2 ($33\ А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$) достаточна для быстрого и полного отделения частиц от жидкой фазы при операциях выделения и очистки НК с использованием стандартного магнитного штатива. Меньшее значение удельной намагниченности порошка γ-Fe_2O_3/SiO_2 по сравнению с индивидуальным γ-Fe_2O_3, полученным в аналогичных условиях, является закономерным и обусловлено присутствием диамагнитного SiO_2 в составе композита. Отмеченное понижение намагниченности необходимо учитывать при использовании функционализированных магнитных материалов с большим содержанием диамагнитного компонента в процессах, предполагающих воздействие магнитного поля.

Выделение нуклеиновых кислот. Эффективность набора реагентов для выделения НК, разработанного на основе синтезированной суспензии γ-Fe_2O_3/SiO_2, устанавливали по результатам количественного RT-ПЦР анализа с флуоресцентными зондами [12]. В опытах оценивали величину порогового цикла амплификации ПЦР (*Cq*), характеризующую концентрацию НК в пробе.

Результаты испытаний разработанного набора для выделения ДНК/РНК

Испытание	Значение порогового цикла амплификации (C_q)			Эффективность выделения НК, %
	Контрольный образец НК	Разработанный набор	Референсный набор ЦНИИЭ	
ДНК лосося (1 мг/дм^3)	27,10	27,37	27,20	83
ДНК лосося (50 мг/дм^3)	21,10	21,20	21,30	95
ДНК чел. (0,1 мг/дм^3)	23,15	23,26	23,25	93
ДНК чел. (0,01 мг/дм^3)	30,70	30,79	30,77	94
Плазма крови человека	–	34,58	34,88	–
Слюна человека	–	26,67	26,27	–

Близкие значения *Cq* контрольных образцов ДНК и образцов, подвергнутых магнитной сепарации, свидетельствуют о малых потерях ДНК в процессе выделения и отсутствии ингибирующих ПЦР примесей. Значимых отклонений между предложенной методикой и референсной (коммерческий набор «МАГНО-сорб» производства ЦНИИЭ, Россия) не наблюдается, однако это не позволяет утверждать о близких сорбционных свойствах сравниваемых магнитных сорбентов, так как наборы вспомогательных реагентов различались. Важным является то, что характеристики разработанного набора реагентов соответствует нормам, принятым для препаратов подобного рода.

Положительные результаты опытов со стандартными растворами ДНК и клиническим биоматериалом свидетельствуют о применимости набора для магнитной сепарации НК.

Важным фактором, влияющим на эффективность магнитной сепарации микроколичеств ДНК, является структурная целостность сорбента и отсутствие в растворе немагнитной фракции мелких частиц, приводящей к потере биоматериала. Структурную целостность исследованных образцов достигали окислением фазы Fe_3O_4 до γ-Fe_2O_3 в составе нанокомпозита и дополнительным прогревом водной суспензии частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2 на заключительной стадии синтеза.

Селективность выделения ДНК/РНК определяется главным образом вспомогательными компонентами набора для выделения НК. Установлена принципиальная возможность применения разработанного магнитного сорбента γ-Fe_2O_3/SiO_2 для селективной сорбции и последующего выделения различных типов нуклеиновых кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия получения водной дисперсии нанокомпозитных частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2 с целью использования в качестве магнитного сорбента для выделения молекул ДНК из клинических образцов. В результате испытаний установлено, что синтезированный материал по своим характеристикам не уступает коммерчески реализуемым препаратам подобного типа. Эффективность выделения ДНК с использованием разработанного набора реагентов составляет 83–94 %. В ходе операций по выделению ДНК синтезированные частицы γ-Fe_2O_3/SiO_2 сохраняют свою структуру и не образуют высокодисперсных суспензий или примесей, ингибирующих ПЦР. Таким образом, полученный магнитный сорбент γ-Fe_2O_3/SiO_2, примененный в модельном наборе, соответствует требованиям, предъявляемым к компоненту набора для выделения и очистки ДНК для клинического анализа, в частности для проведения ПЦР-диагностики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Laurent S.*, *Forge D.*, *Port M.* [et al.]. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // Chem. Rev. 2008. Vol. 108, № 6. P. 2064–2120.

2. *Губин С. П.*, *Кокшаров Ю. А.*, *Хомутов Г. Б.*, *Юрков Ю. Г.* Магнитные частицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–568.

3. *Boom R.* Rapid and simple method for purification of nucleic acids // J. Clin. Microbiol. 1990. Vol. 28, № 3. P. 495–503.

4. *Stöber W.*, *Fink A.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid Interface Sci. 1968. Vol. 26, № 1. P. 62–69.

5. *Rahman I., Radavettan V.* Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites // J. Nanomater. 2012. Vol. 18. P. 86–90.

6. Анализ минерального сырья / под ред. Ю. Н. Книповича, Ю. В. Морачевского. Л. : Госхимиздат, 1959. С. 287–348.

7. *Клячко-Гурвич А. Л.* Упрощенный метод определения удельной поверхности по адсорбции воздуха // Изв. Акад. наук СССР. Отд. хим. наук. 1961. № 10. С. 1884–1886.

8. *Паньков В. В., Ивановская М. И., Котиков Д. А.* Структура и свойства сложнооксидных катализаторов, синтезированных золь-гель методом // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск : БГУ, 2008. Вып. 3. С. 24–38.

9. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры минералов. М. : Изд-во МГУ. 1976.

10. *Kathryn A.* Driving forces for DNA adsorption to silica in perchlorate solutions // J. Colloid Interface Sci. 1996. Vol. 81, № 2. P. 635–644.

11. *Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш.* Технология ферритов. М. ; Л. Госэнергоиздат, 1962.

12. *Nolan T, Hands R. E., Bustin S. A.* Quantification of mRNA using real-time RT-PCR // Nat. Protoc. 2006. Vol. 1, № 3. P. 1559–1582.

Поступила в редакцию 20.11.2014

УДК 621.357.7

С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ,
Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, С. К. ПОЗНЯК

ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ХИМИЧЕСКИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – ФОСФОР В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Методом импедансной спектроскопии исследована защитная способность покрытий никель – фосфор с различным содержанием фосфора, осажденных химическим и электрохимическим методами на стальную подложку, при испытаниях в нейтральном 3,5 % растворе NaCl. Показано, что электрохимически осажденные аморфно-кристаллические (10,0 ат. % P) и аморфные (21,5 ат. % P) покрытия никель – фосфор толщиной 20 мкм надежно защищают углеродистую сталь от коррозии благодаря высокой коррозионной стойкости самого сплава Ni–P, обусловленной образованием тонкой плотной пассивирующей пленки, а также из-за отсутствия пор и микротрещин в таких покрытиях. В то же время покрытия Ni–P (5,5 ат. % P) кристаллической структуры склонны к питтинговой коррозии. Химически осажденные аморфно-кристаллические покрытия (10,0 ат. % P) проявляют высокую коррозионную активность, растворяясь в 3,5 % растворе NaCl.

The protective ability of electroless and electrodeposited nickel – phosphorus coatings with different phosphorus content on a mild steel substrate has been studied in 3,5 % NaCl solution by impedance spectroscopy method. Amorphous–crystalline and amorphous Ni–P coatings 20 μm thick containing 10,0 and 21,5 at. % P, respectively, obtained by electrodeposition were shown to protect reliably mild steel against corrosion due to their high corrosion resistance and nonporous structure. The crystalline Ni–P coatings were found to be susceptible to pitting corrosion. Electroless Ni–P coatings demonstrate enhanced corrosion activity, being dissolved in 3,5 % NaCl solution during immersion testing.

Ключевые слова: коррозия; защитная способность; химическое осаждение; электрохимическое осаждение; покрытия Ni–P; импедансная спектроскопия.

Keywords: corrosion; protective ability; electroless deposition; electrodeposition; Ni–P coatings; impedance spectroscopy.

Широкое применение в машиностроении приобретают сплавы типа металл–металлоид благодаря комплексу свойств, превосходящих свойства чистых металлов. В частности сплав никель – фосфор обладает повышенной твердостью,

износостойкостью и коррозионной устойчивостью [1]. Сплавы Ni–P могут быть получены различными методами: вакуумным напылением, осаждением из паровой фазы; из расплава – вытягиванием, быстрым охлаждением; из растворов – химическим осаждением и электроосаждением. Для получения защитных антикоррозионных покрытий сплавом Ni–P наиболее часто используются методы химического и электрохимического осаждения. Химический метод позволяет получать равномерные покрытия на изделиях сложной формы, плотные, без дендритов. Вместе с тем растворы химического осаждения склонны к саморазложению. Для получения покрытий с заданной толщиной и удовлетворительного качества необходимо регулировать температуру раствора с точностью до ± 2 °C и корректировать его по убывшим компонентам. Особые требования предъявляются к материалу покрываемых деталей и состоянию их поверхности для обеспечения ее каталитической активности. Электрохимический метод нанесения покрытий Ni–P лишен этих недостатков, однако во избежание образования дендритов необходимо строго контролировать pH раствора [2]. Так как электролиты никелирования обладают низкой рассеивающей способностью для нанесения равномерных покрытий на детали сложной формы, нужно использовать экраны и аноды специальной формы. Таким образом, в зависимости от материала детали, ее формы и размера предпочтительным является тот или иной метод нанесения покрытия.

Коррозионная стойкость является одним из наиболее ценных и изученных свойств покрытий Ni–P. В многочисленных работах показано, что такие покрытия являются устойчивыми в щелочных и нейтральных хлоридсодержащих средах [3, 4] и даже могут являться альтернативой хромовым покрытиям [5]. Защитная способность является комплексным понятием, включающим как собственно устойчивость покрытия в заданной среде, так и соотношение стандартных электродных потенциалов материалов подложки и покрытия, и, таким образом, для ее определения необходимо рассматривать систему подложка – покрытие. Метод импедансной спектроскопии позволяет проводить исследования защитной способности покрытий, так как он весьма чувствителен к состоянию их поверхности и способен детектировать образование на ней пассивных пленок, а также протекание активных коррозионных процессов [6]. Метод обеспечивает возможность проведения длительных коррозионных испытаний, так как является неразрушающим.

Как указывается многими авторами, коррозионная стойкость покрытий Ni–P существенно зависит от содержания в них фосфора [7, 8]. Сведений о зависимости защитной способности покрытий Ni–P на стальных подложках от содержания в них фосфора не имеется. Отсутствует также сопоставление защитных свойств покрытий Ni–P, полученных химическим и электрохимическим методами.

Целью данного исследования являлось изучение влияния содержания фосфора в покрытиях Ni–P, нанесенных на стальную подложку методом химического и электрохимического осаждения, на их защитную способность в нейтральной хлоридсодержащей среде с помощью импедансной спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осаждения покрытий использовали подложки из стали Ст3 (3×3 см^2), предварительно механически отполированные, химически обезжиренные в стандартном растворе с наложением ультразвука и протравленные в кислотном травителе. Электрохимическое осаждение покрытий Ni–P проводили из электролита состава (г/дм^3): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 180, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 10, H_3PO_4 – 10, KH_2PO_4 – 14, H_3PO_3 – 0,5–30, pH 2, при плотности тока 3 А/дм^2, в термостатируемой ячейке при 60 ± 1 °С и вертикальном колебании катода с частотой 30 мин$^{-1}$; pH электролита в процессе осаждения поддерживали с помощью концентрированной H_2SO_4 [9]. Химическое осаждение покрытий Ni–P проводили из раствора состава (г/дм^3): $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ – 25, CH_3COONa – 15, глицин – 20, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 25, pH 5,1–5,2, при температуре 90 ± 2 °С [10].

Содержание фосфора в покрытиях определяли колориметрически по образованию фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК-2. Для проведения импедансометрических исследований к образцу с нанесенным покрытием с помощью эпоксидного клея приклеивали цилиндр из оргстекла диаметром 2 см и высотой 4 см, в который затем наливали 10 см^3 3,5 % раствора NaCl. Иммерсионные испытания проводили в течение 1000 ч, периодически выполняя электрохимические измерения. Образцы с покрытием служили в качестве рабочего электрода; противоэлектрод и электрод сравнения погружали в 3,5 % раствор NaCl, находящийся в цилиндре. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве противоэлектрода – платиновую пластину площадью 4 см^2. На время между электрохимическими измерениями верхнюю часть цилиндра закрывали с помощью тонкой гидрофобной пленки, предотвращающей испарение раствора, но не препятствующей проникновению воздуха в цилиндр. Спектры импеданса регистрировали с помощью потенциостата Autolab PGSTAT302N. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Nova. Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1410.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что структура покрытий Ni–P оказывает существенное влияние на их свойства [11]. Варьированием концентрации фосфористой кислоты в электролите никелирования от 1 до 18 г/дм^3 были получены образцы с содержанием фосфора (ат. %) – 5,5; 10,0; 21,5. По данным рентгенофазового анализа такие образцы имеют кристаллическую, аморфно-кристаллическую и аморфную структуру соответственно. Методом химического осаждения были получены покрытия с содержанием фосфора 10,0 ат. % и имеющие, по данным рентгенофазового анализа, аморфно-кристаллическую структуру.

Импедансные спектры, записанные после выдерживания образцов в 3,5 % растворе NaCl в течение 1 и 672 ч (28 суток), представлены на рис. 1.

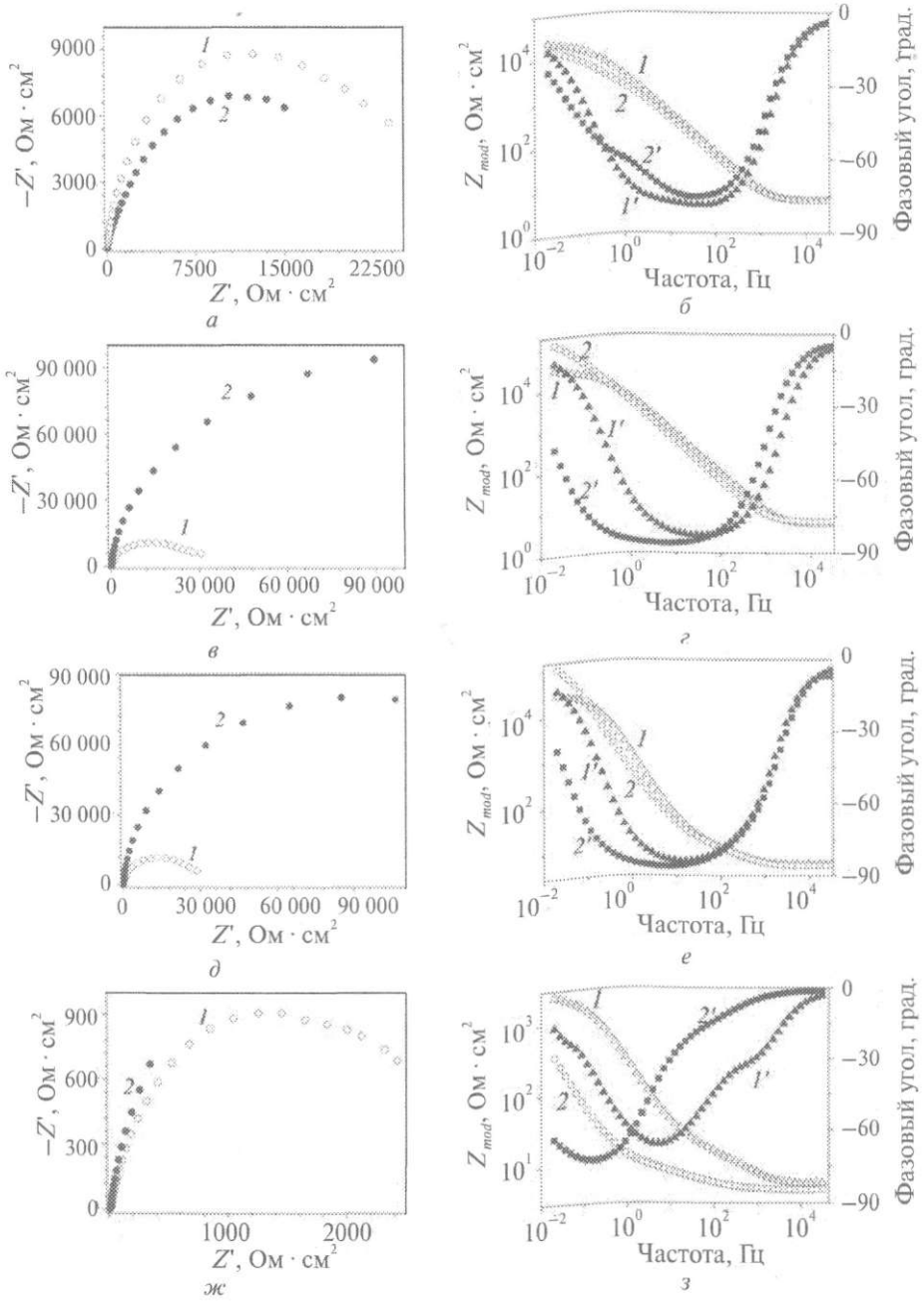


Рис. 1. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (*а*, *в*, *д*, *ж*) и Боде (*б*, *г*, *е*, *з*), после 1 (*1* и *1'*) и 672 ч (*2* и *2'*) иммерсионного тестирования химически (*ж*, *з*) и электрохимически осажденных покрытий Ni–P (*а*–*е*), содержащих фосфор (ат. %): 5,5 – *а*, *б*, 10,0 – *в*, *г*, *ж*, *з*, 21,5 – *д*, *е*

Импедансные диаграммы Найквиста имеют форму слабо искаженного полукруга, указывая на то, что перенос заряда является лимитирующей стадией коррозионного процесса. Спектры электроосажденных покрытий с аморфно-кристаллической и аморфной структурой имеют одну постоянную времени (см. рис. 1, *в*, *д*). Для их интерпретации была использована эквивалентная схема с сопротивлением раствора, включенным последовательно с параллельно соединенными сопротивлением переноса заряда ($R_{пз}$) и емкостью двойного электрического слоя ($C_{дс}$) (рис. 2, *а*). Диаграммы Боде, построенные для электроосажденных покрытий с кристаллической структурой и химически осажденных Ni–P с аморфно-кристаллической структурой, свидетельствуют о наличии двух постоянных времени (рис. 1, *а*, *ж*). В этом случае была использована более сложная эквивалентная схема с двумя дополнительными элементами ($R_{доп}$ и $C_{доп}$) для описания коррозионных процессов в питтингах (рис. 2, *б*). Рассчитанные из спектров импеданса параметры эквивалентной схемы для разных времен выдерживания образцов в 3,5 % NaCl представлены на рис. 3, из которого видно, что поведение электроосажденных покрытий Ni–P с кристаллической структурой существенно отличается от поведения покрытий с аморфно-кристаллической и аморфной структурой. Значение $R_{пз}$ для покрытий кристаллической структуры изменяется скачкообразно в интервале 10–40 кОм · см^2 в течение первых 10 суток тестирования. Такие резкие колебания $R_{пз}$ могут свидетельствовать о питтинговых пробоях, что также подтверждается двумя постоянными времени на диаграммах Боде (см. рис. 1, *б*). При малом размере питтингов они могут блокироваться продуктами коррозии стальной подложки. Периодически протекающие процессы активации-пассивации питтингов на поверхности образца, контактирующего с агрессивной средой, приводят к значительным колебаниям $R_{пз}$. Однако после 200 ч испытаний $R_{пз}$ стабилизируется на уровне 25 кОм · см^2, а после 1000 ч несколько возрастает до 40 кОм · см^2.

В случае покрытий с аморфной и аморфно-кристаллической структурой (рис. 3, *б*) в первые часы наблюдается быстрый рост сопротивления переноса заряда до 170–200 кОм · см^2, что, по-видимому, связано с образованием пассивирующей пленки на поверхности покрытий. В дальнейшем рост $R_{пз}$ замедляется, но после 700 ч вновь ускоряется, причем для покрытий с аморфно-кристаллической структурой интенсивнее, чем для Ni–P с аморфной структурой.

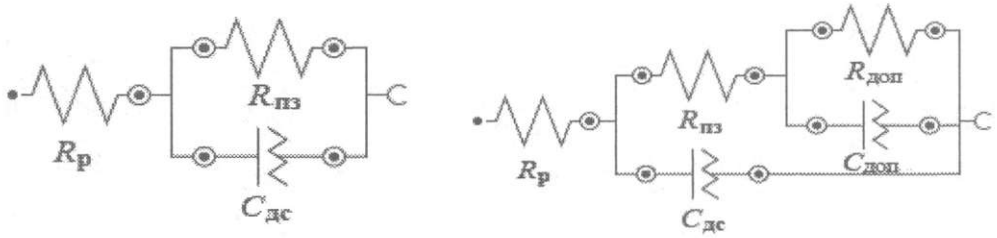


Рис. 2. Эквивалентные схемы, используемые для интерпретации импедансных спектров покрытий Ni–P на стали с одной (*а*) и двумя (*б*) постоянными времени

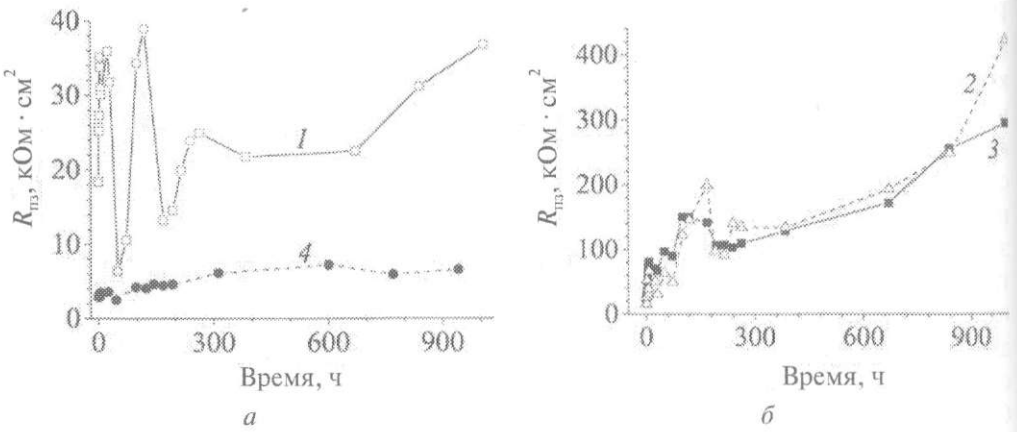


Рис. 3. Зависимость сопротивления переноса заряда от времени тестирования образцов стали с химически (*а*, *4*) и электрохимически осажденными покрытиями Ni–P (*а*, *б*), содержащими фосфор (ат. %): 5,5 – *1*, 10,0 – *2*, *4*, 21,5 – *3*

В то же время в случае химически осажденных покрытий Ni–P, имеющих аморфно-кристаллическую структуру, на протяжении всего периода коррозионных испытаний $R_{пз}$ стабильно имеет низкие величины порядка 7–8 кОм · см^2 (рис. 3, *а*). Такие малые значения $R_{пз}$ свидетельствуют о высокой коррозионной активности покрытия, которая превышает активность электроосажденных покрытий Ni–P с кристаллической структурой. Низкая коррозионная стойкость покрытий, полученных химическим методом, может быть связана с включением в их состав углерода в процессе осаждения из присутствующих в растворе органических веществ.

На фотографиях поверхности электроосажденных кристаллических и химически осажденных покрытий Ni–P после их коррозионных испытаний видны темные и светлые участки, что свидетельствует о неравномерном характере коррозии, обусловленном разделением поверхности покрытия на катодные и анодные макрообласти (рис. 4, *а*, *в*, вставки). Электронномикроскопические исследования этих макрообластей показали, что на светлых участках практически не наблюдается изменения исходной морфологии поверхности покрытий, в то время как на темных участках происходит формирование характерных микроструктур, свидетельствующих об активном коррозионном растворении. На поверхности электроосажденных покрытий с аморфно-кристаллической структурой после иммерсионных испытаний также появляются темные участки, однако на микрофотографиях изменений морфологии поверхности не наблюдается, что может свидетельствовать о малой толщине образующегося слоя продуктов коррозии (рис. 4, *б*).

Следует отметить, что на микрофотографиях аморфных электроосажденных образцов после коррозионных испытаний также не наблюдается заметных

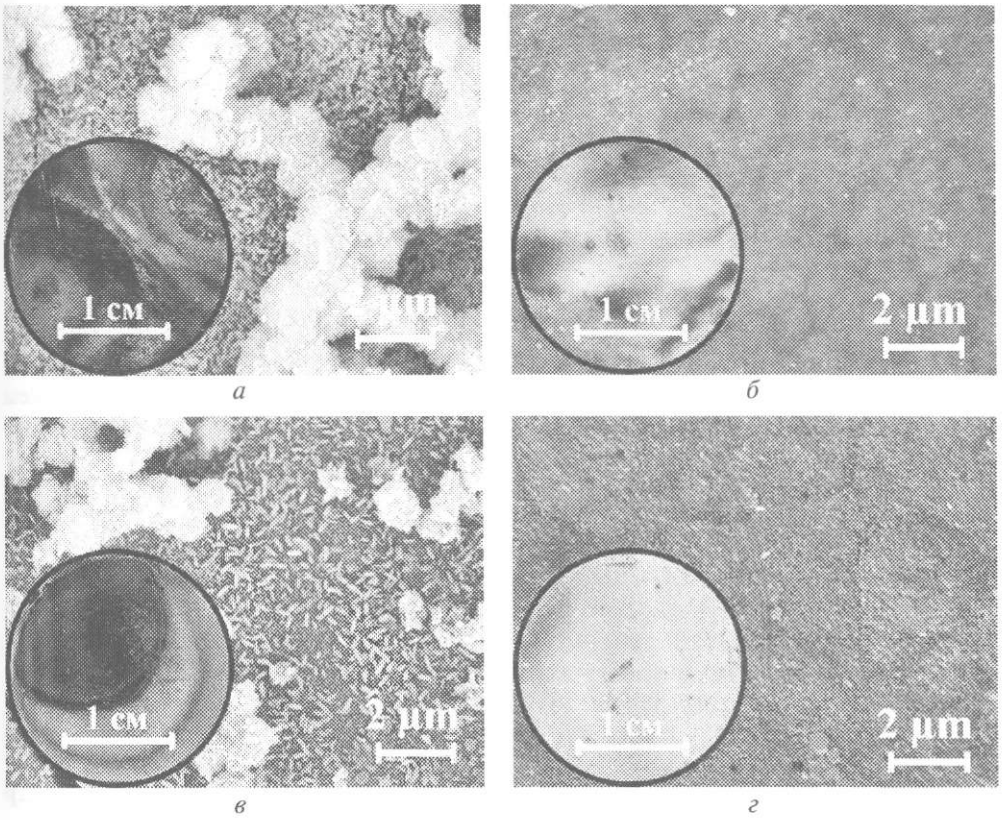


Рис. 4. СЭМ изображения и фотографии (на вставках) поверхности химически (*в*) и электрохимически (*а, б, г*) осажденных покрытий Ni–P, содержащих фосфор (ат. %): 5,5 – *а*, 10,0 – *б*, *в*, 21,5 – *г*, после 1000 ч тестирования в среде 3,5 % NaCl

изменений морфологии поверхности, а сохранение блеска свидетельствует об очень малой толщине образующейся защитной пассивирующей пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импедансной спектроскопии проведено исследование защитной способности в нейтральной хлоридсодержащей среде покрытий никель – фосфор, полученных методом химического и электрохимического осаждения с содержанием фосфора в сплаве 5,5 – 21,5 ат.%. Показано, что химически осажденные покрытия с аморфно-кристаллической структурой проявляют низкую защитную способность, активно растворяясь в 3,5 % растворе NaCl. Электроосажденные покрытия Ni–P (5,5 ат. % P) с кристаллической структурой склонны к питтинговой коррозии. Наилучшую защитную способность показали аморфно-кристаллические и аморфные покрытия никель – фосфор, осажденные электрохимическим методом. Такие покрытия (толщина 20 мкм)

могут служить надежной защитой от коррозии углеродистой стали в хлорид-содержащей среде благодаря высокой коррозионной стойкости как самого сплава Ni–P, обусловленной образованием тонкой плотной пассивирующей пленки, так и из-за отсутствия пор и микротрещин в формируемом покрытии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Yuan X.*, *Sun D.*, *Yu H.* [et al.]. Structure and mechanical properties of Ni–P electrodeposited coatings // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 3613–3617.

2. *Daly B. P.*, *Barry F. J.* Electrochemical nickel – phosphorus alloy formation // Int. Mat. Rev. 2003. Vol. 48, № 5. P. 326–338.

3. *Ping-Ho L.*, *Wen-Ta T.*, *Ju-Tung L.* [et al.]. The electrochemical behavior of electroless plated Ni–P alloys in concentrated NaOH solution // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142, № 1. P. 91–96.

4. *Rongjie G.*, *Min D.*, *Xiaoxia S.* [et al.]. Study of the Corrosion Resistance of Electroless Ni–P Deposits in a Sodium Chloride Medium // J. of Ocean University of China. 2007. Vol. 6, № 4. P. 349–354.

5. *Wang L.*, *Gao Y.*, *Xu T.* [et al.]. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni–P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits // Appl. Surf. Sci. 2006. Vol. 252. P. 7361–7372.

6. *Сафонов В. А.* Импедансная спектроскопия для изучения и мониторинга коррозионных явлений // Электрохимия. 2013. Т. 29, № 1. С. 152–160.

7. *Krolikowski A.*, *Butkiewicz P.* Anodic behaviour of Ni–P alloys studied by impedance spectroscopy // Electrochim. Acta. 1993. Vol. 38. P. 1979–1983.

8. *Krolikowski A.*, *Karbownicka B.*, *Jaklewicz O.* Anodic dissolution of amorphous Ni–P alloys // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 6120–6127.

9. *Перевозников С. С.*, *Позняк С. К.*, *Цыбульская Л. С.* [и др.]. Структура, механические свойства и электрохимическое поведение электроосажденных сплавов Ni–P // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2012. Вып. 8. С. 123–131.

10. *Федорова Р. С.* Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. М. : Изд-во стандартов, 1990. Ч. 1.

11. *Pillai A. M.*, *Rajendra A.*, *Sharma A. K.* Electrodeposited nickel–phosphorous (Ni–P) alloy coating: an in-depth study of its preparation, properties, and structural transitions // J. Coat. Technol. Res. 2012. Vol. 9, № 6. P. 785–797.

Поступила в редакцию 02.02.2015

УДК 544.163'165:541.67:541.451:615.84:537.622:544.77

Е. Г. ПЕТРОВА[1], Д. А. КОТИКОВ[1], В. В. ПАНЬКОВ[1], Д. С. ФИЛИМОНОВ[2], К. В. ПОХОЛОК[2]

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ $Zn_xFe_{3-x}O_4$, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

[1]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2]*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

С использованием модифицированного золь-гель метода получены нанокристаллические (5–10 нм) однофазные твердые растворы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0$; 0,09; 0,18; 0,45; 1,00. Приведены результаты исследования состава и структуры наночастиц методами РФА, ЭМ, мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии. По форме петель гистерезиса установлено, что для всех полученных образцов характерно ферромагнитное состояние при 5 K и суперпарамагнитное – при 298 K. Показано, что наибольшее значение максимальной удельной намагниченности при комнатной температуре соответствует составу $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ (59 Гс · см^3 · г$^{-1}$), а при температуре 5 K – $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ (86 Гс · см^3 · г$^{-1}$). Намагниченность насыщения незамещенного магнетита при этих температурах равна 49 и 62 Гс · см^3 · г$^{-1}$ соответственно.

Nanocrystalline (5–10 nm) single-phase $Zn_xFe_{3-x}O_4$ solid solutions with $x = 0$; 0,09; 0,18; 0,45 and 1,00 were synthesized via a modified sol-gel approach. The composition and the structure of the formed nanoparticles were examined with the help of XRD, SEM, TEM, Mossbauer and IR spectroscopy. The shape of the hysteresis loops recorded for the samples indicates their ferromagnetic behavior at 5 K and superparamagnetic one at 298 K. The highest maximum magnetization of 59 emu/g at room temperature corresponds to $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ composition, and at 5 K – to $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ (86 emu/g). The saturation magnetization of the pure magnetite synthesized under the similar conditions was measured at the indicated temperatures to be 49 and 62 emu/g, respectively.

Ключевые слова: наночастицы $Zn_xFe_{3-x}O_4$; золь-гель метод; магнитно-резонансная томография; магнитные свойства.

Keywords: $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles; sol-gel method; magnetic resonance imaging; magnetic properties.

В настоящее время наночастицы на основе ферритов с кристаллической структурой типа шпинели находят широкое применение в таких областях медицины, как диагностика (магниторезонансная томография (МРТ), магнит-

ная сепарация, магниторелаксометрия) и терапия (гипертермия, адресная доставка лекарств). Получение магнитных наночастиц для этих применений осуществляется с использованием методов осаждения одно- или многокомпонентных гидроксосоединений металлов из растворов солей, высокотемпературного разложения органических прекурсоров, аэрозольного и лазерного пиролиза, сольвотермального метода и др. [1].

Наиболее широко в медицине используют магнитные наночастицы на основе оксидов железа, таких как магнетит (Fe_3O_4) и маггемит (γ-Fe_2O_3). В частности, в качестве T_2-контрастирующих агентов в МРТ применяют суперпарамагнитные наночастицы оксидов железа [2, 3]. Поэтому актуальной является задача улучшения магнитных свойств наночастиц оксидов железа для повышения чувствительности данного метода диагностики. Одним из перспективных способов модифицирования материалов является введение в кристаллическую решетку магнетита ионов цинка с образованием твердого раствора в системе феррит цинка – магнетит. Для указанных соединений характерно образование твердых растворов замещения в широком интервале составов, так как они имеют кристаллическую структуру шпинели с близкими параметрами решетки [4]. Обычно химическую формулу ферритов цинка представляют в виде $(Zn_yFe_{1-y})[Zn_{x-y}Fe_{2-x+y}]O_4$, где круглые и квадратные скобки относятся к катионам, расположенным в тетраэдрических и октаэдрических пустотах соответственно. Известно, что магнитные свойства феррита цинка зависят от характера распределения его катионов по различным подрешеткам. Показано, что легирование магнетита цинком приводит к повышению магнитного момента конечной смешанной шпинельной структуры [5]. Другим относительным преимуществом цинк-замещенных наночастиц оксида железа по сравнению с прочими ферритами является более низкая токсичность цинка, чем у других металлов (кобальт, марганец, висмут) [6].

Ранее было показано, что применение модифицированного золь-гель метода с использованием неорганических прекурсоров перспективно для синтеза сложных оксидных материалов различного назначения [7–9]. Этот метод позволяет управлять наноструктурой и фазовым составом оксидных материалов, размером зерен, а также в широких пределах варьировать их функциональные свойства путем изменения природы и концентрации прекурсоров, осадителей и стабилизаторов, а также условий проведения синтеза. Различные вариации золь-гель метода позволяют получать наночастицы в форме золей, порошков и пленок. Эти методы основаны на соосаждении гидроксидов металлов и последовательном переходе осадка в золь, гель, ксерогель и кристаллический оксид [9].

Данная работа посвящена синтезу наночастиц цинк-замещенного магнетита с различным содержанием цинка золь-гель методом с использованием неорганических солей металлов. Магнитные свойства и кристаллическая структура твердых растворов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ были исследованы для выяснения возможностей их потенциальных биомедицинских применений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выполнения поставленной задачи сравнивали структуру и магнитные характеристики в наночастицах системы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0$; 0,09; 0,18; 0,45; 1).

Синтез образцов осуществляли при комнатной температуре модифицированным золь-гель методом из растворов неорганических солей ($Fe(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ и $FeSO_4$). Исходные реагенты брали в стехиометрическом соотношении, за исключением 5 % избытка $FeSO_4$, использованного, чтобы компенсировать возможное окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+}. В качестве осадителя использовали концентрированный раствор NaOH, взятый с 20 % избытком. В этих условиях получали стабильные коллоидные растворы наноразмерных (менее 10 нм) частиц с узким распределением по размерам. В ходе реакции значение pH реакционной смеси поддерживали постоянным (~11), что является достаточным для полного депротонирования аквакомплексов всех трех видов ионов металлов – Fe^{2+}, Fe^{3+} и Zn^{2+}, но недостаточно для образования заметного количества растворимых в воде гидроксикомплексов металлов. Осадок отмывали магнитной декантацией и пептизировали, доводя значение pH до 8 внесением малых порций раствора NaOH с образованием стабильного прозрачного золя коричневого цвета. Для получения порошкообразных образцов золь высушивали на воздухе при температуре 60 °C.

Структуру образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии.

Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием Co K_α-излучения (λ = 0,178896 нм) и Ni-монохроматора. Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уширению дифракционных отражений по формуле Шеррера.

Для выполнения исследований на просвечивающем электронном микроскопе порошкообразные образцы, прокаленные при необходимой температуре, диспергировали ультразвуком в воде или метаноле. Суспензию наносили на опорные медные сетки, покрытые коллодиевой пленкой. Анализ проводили на электронном микроскопе высокого разрешения LEO 906E. СЭМ-исследования выполняли на микроскопе LEO 1420. Порошкообразные слои в виде суспензии в этаноле наносили на токопроводящий скотч. Для повышения контрастности и четкости изображения на образцы напыляли тонкую пленку золота.

ИК-спектры порошкообразных образцов записывали на спектрометре Thermo Nicolet AVATAR 330 в области 400–4000 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$ в режиме диффузного отражения.

Измерения магнитных характеристик проводили с помощью установки Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd (T = 7–300 K, H_{max} = 50 кЭ) при низких (5 K) и комнатных (298 K) температурах. За значения максимальной намагниченности принимали величины намагниченности материалов при

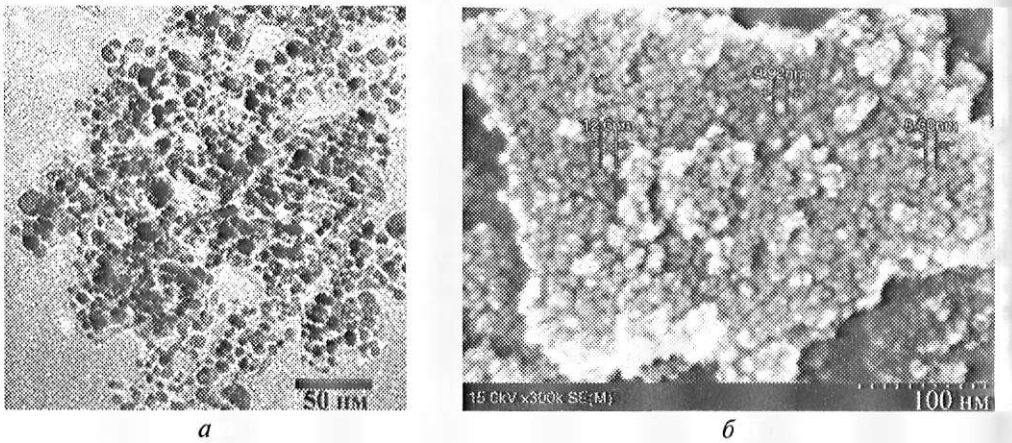
H_{max}, так как они не достигали насыщения вплоть до предельной напряженности прикладываемого магнитного поля.

Исследование методом мессбауэровской спектроскопии проводили на спектрометре электродинамического типа с многоканальным импульсным анализатором при температурах 78 и 298 K. В качестве источника γ-излучения использовали изотоп ^{57}Co, нанесенный на палладиевую подложку. Химические сдвиги приведены относительно мессбауэровского спектра α-Fe_2O_3, полученного при 298 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА все синтезированные образцы, высушенные при 40 °C и не прошедшие термическую обработку, достаточно хорошо закристаллизованы. На дифрактограммах регистрируются наиболее интенсивные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям кубической шпинельной структуры, которые могут быть отнесены как к фазе магнетита, так и феррита цинка. Достоверно различить указанные фазы, а также установить факт образования твердого раствора по данным РФА трудно вследствие близости межплоскостных расстояний кристаллических решеток этих соединений. Примеси гидроксидов железа и/или цинка методом РФА в образцах не фиксировали. Важно отметить, что требуемая структура шпинели формируется у всех исследованных образцов уже на стадии соосаждения гидроксидов железа и цинка до их термической обработки. Это подтверждается и значительной намагниченностью синтезированных материалов даже в состоянии золя. Размеры частиц всех порошков, оцененные по уширению их дифракционных рефлексов (ОКР), составляют 5–7 нм.

Данные СЭМ и ПЭМ, представленные на рис. 1, хорошо согласуются с результатами РФА. Полученные образцы состоят из частиц правильной сферической формы диаметром 5–10 нм с узким распределением по размерам.



а *б*

Рис. 1. ПЭМ (*а*) и СЭМ (*б*) снимки наночастиц $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$

О формировании шпинельной структуры во всех образцах свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. В спектрах порошков наблюдаются полосы поглощения в области характеристических частот с максимумами при 430 и 545 $см^{-1}$, которые относятся к колебаниям валентных связей Fe–O в октаэдрических позициях с ионами Zn^{2+} в ближайшем координационном окружении Fe–O–Zn. Широкие интенсивные полосы поглощения при 3440 и 1630 $см^{-1}$ указывают на присутствие в продукте большого количества адсорбированной воды и ОН-групп. Это подтверждают и полосы поглощения при 823 и 1045 $см^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям связей Zn–O–H и Fe–O–H.

Как известно, наночастицы Fe_3O_4 при комнатной температуре легко окисляются на воздухе с образованием γ-Fe_2O_3. Мессбауэровские спектры образца незамещенного магнетита ($x = 0$) описываются набором зеемановских секстетов с параметрами сверхтонких взаимодействий, отвечающих катионам Fe^{3+} и $Fe^{2,5+}$ (при 298 K) или Fe^{2+} (при 78 K). Значительное увеличение вкладов компонент ионов Fe^{3+} по отношению к состояниям $Fe^{2,5+}/Fe^{2+}$ и их параметры указывают на частичное окисление фазы Fe_3O_4 (~ 45 %) до γ-Fe_2O_3. Данный факт был установлен по соотношению площади пиков, соответствующих различным состояниям ионов железа в магнетите (рис. 2). Замещение части ионов железа Fe^{3+} и $Fe^{2,5+}$ на ионы Zn^{2+} может привести к более полному окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} с образованием вакансионных шпинельных твердых растворов $Zn_xFe_{3-x-y}\square_yO_4$, где $\square$ – катионные вакансии [5]. Это подтверждается приведенными ниже данными мессбауэровской спектроскопии об изменении степени окисления ионов железа при образовании изучаемых твердых растворов.

Мессбауэровские спектры порошков $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0{,}09$, 0,18 и 0,45 при 298 K имеют релаксационный характер и описываются распределениями

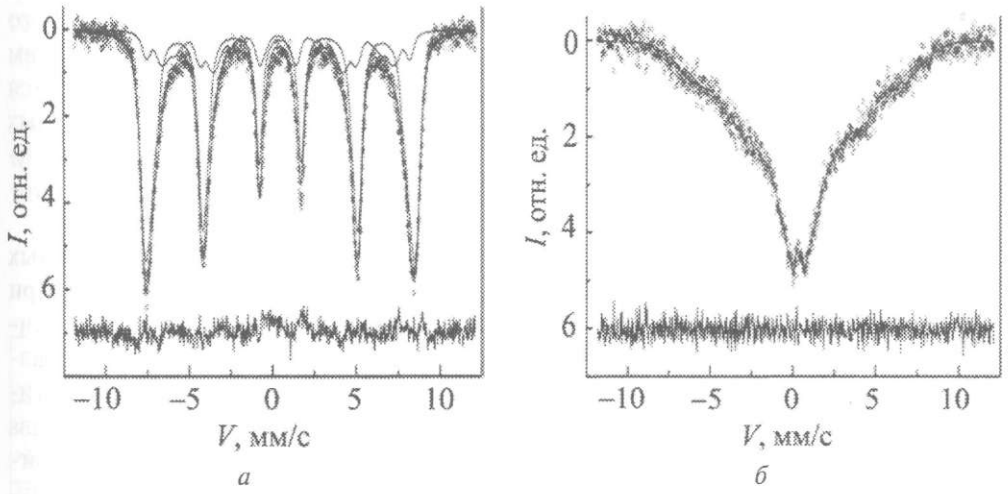


Рис. 2. Мессбауэровские спектры наночастиц твердого раствора $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$, записанные при температурах 5 K (*а*) и 298 K (*б*)

сверхтонких магнитных полей с химическими сдвигами δ ~ 0,35 мм/с, что соответствует катионам Fe^{3+}. При 78 K их спектры со значительно уширенными зеемановскими компонентами описываются суперпозицией двух сверхтонких магнитных полей со значениями напряженности H = 450–550 кЭ; δ ~ 0,45 мм/с и H = 200–500 кЭ; δ ~ 0,34 мм/с, соответствующих ионам Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Вклад Fe^{3+} в тетраэдрических пустотах уменьшается с увеличением x вследствие предпочтительного расположения ионов Zn^{2+} в тетраэдрической координации. Наибольшие значения H наблюдаются для образца $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ (см. рис. 2), так как присутствие в тетраэдрической подрешетке шпинели ионов Zn^{2+}, с одной стороны, приводит к увеличению удельной намагниченности твердого раствора, а с другой стороны – к понижению температуры его перехода в парамагнитное состояние (температуры Кюри) вследствие магнитного разбавления. Это хорошо согласуется с результатами магнитных измерений при разных температурах. Так, наибольшее значение максимальной намагниченности для образца $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ наблюдается при комнатной температуре (59 Гс · $см^3 \cdot г^{-1}$), а для образца $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ (x = 0,45) – при 5 K (86 Гс · $см^3 \cdot г^{-1}$).

Для оценки принципиальной возможности применения полученных материалов в качестве контрастирующих агентов для МРТ проводили измерения магнитных свойств образцов. Получали кривые зависимости намагниченности порошков от напряженности внешнего магнитного поля при низкой и комнатной температурах (рис. 3). При температуре 5 K для всех образцов характерно явление гистерезиса с небольшими значениями коэрцитивной силы (10–50 Э) в зависимости от состава твердого раствора (см. рис. 3, *а*). Напротив, при комнатной температуре в случае всех материалов гистерезис на кривых намагничивания отсутствует и значения коэрцитивной силы близки к нулю, что свидетельствует об их суперпарамагнетизме (см. рис. 3, *б*). Это означает, что размер большинства полученных частиц не превышает критического значения для суперпарамагнитного состояния, что соответствует результатам электронной микроскопии и РФА. Суперпарамагнитное поведение является необходимым требованием для частиц, используемых в качестве контрастных материалов при МРТ-исследованиях. В противном случае наличие спонтанной намагниченности привело бы к недостаточной агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидного раствора препарата.

Сравнивали значения максимальной намагниченности Zn-замещенных образцов при 5 и 298 K и индивидуального наноразмерного магнетита. При наложении внешнего магнитного поля на ферриты типа $Zn_xFe_{3-x-y}\square_yO_4$ спины атомов, находящихся в октаэдрических позициях, ориентируются параллельно внешнему магнитному полю, а в тетраэдрических позициях – антипараллельно. Поскольку количество атомов в октаэдрических позициях в два раза больше, чем в тетраэдрических, возникает нескомпенсированный магнитный момент. Этим можно объяснить повышение намагниченности полученных ферритов по сравнению с магнетитом, синтезированным аналогичным методом (см. рис. 3). Видно, что при температуре 298 K наночастицы

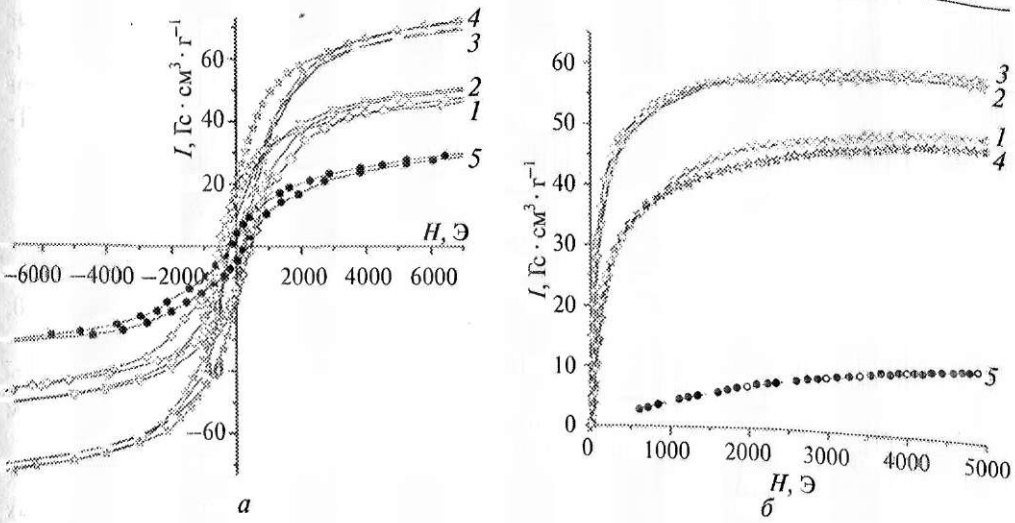


Рис. 3. Зависимости удельной намагниченности наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$ от величины магнитного поля, полученные при температурах 5 K (*а*) и 298 K (*б*): *1* – Fe_3O_4; *2* – $Zn_{0,09}Fe_{2,91}O_4$; *3* – $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$; *4* – $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$; *5* – Fe_3O_4

$Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ обладают лучшими магнитными характеристиками по сравнению с незамещенным магнетитом (59 и 49 Гс · см^3 · г$^{-1}$ соответственно). При температуре 5 K значения максимальной намагниченности (не показано на рисунке) наночастиц составов $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$, $Zn_{0,09}Fe_{2,91}O_4$ и $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ превышают значения максимальной намагниченности магнетита.

Значения максимальной намагниченности (I_{max}) наночастиц цинкового феррита $ZnFe_2O_4$ как при температуре 5 K, так и при 298 K оказались намного ниже, чем у прочих образцов (см. таблицу). Это можно объяснить тем, что при формировании шпинельной структуры лишь незначительная доля ионов Zn^{2+} занимает октаэдрические позиции в кристаллической решетке.

Таким образом, золь-гель синтез наночастиц твердых растворов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ из неорганических солей приводит к случайному перераспределению ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} в структуре шпинели.

Значения максимальной намагниченности наночастиц системы $Zn_xFe_{3-x}O_4$, полученные при различных температурах

	Fe_3O_4	$Zn_{0,09}Fe_{2,91}O_4$	$Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$	$Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$	$ZnFe_2O_4$
I_{max} (5 K), Гс · см^3 · г$^{-1}$	62	64	80	86	45
I_{max} (298 K), Гс · см^3 · г$^{-1}$	49	58	59	46	9

При этом сильное обменное взаимодействие между ионами железа приводит к росту намагниченности наночастиц, что позволяет рассчитывать на более высокую эффективность использования твердых растворов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0{,}09$ и 0,18 по сравнению с индивидуальным магнетитом в МРТ-контрастировании тканей при медицинских и биологических исследованиях.

ВЫВОДЫ

1. Модифицированным золь-гель методом с использованием неорганических реагентов получены наночастицы твердых растворов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0$; 0,09; 0,18; 0,45; 1) с размерами 5–10 нм, обладающие при комнатной температуре суперпарамагнитными свойствами. Показано, что данный метод применим для синтеза твердых растворов ферритов металлов в наноразмерном состоянии.

2. Установлено, что замещение ионов железа на ионы цинка приводит к полному окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} и образованию вакансионных шпинельных твердых растворов.

3. Показано, что образец состава $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ обладает наилучшими характеристиками для использования в качестве контрастирующего агента в магнитно-резонансной томографии ($I = 59$ Гс $\cdot$ см$^3 \cdot$ г$^{-1}$ при комнатной температуре), превышающими аналогичные характеристики традиционно используемого в данных целях магнетита ($I = 49$ Гс $\cdot$ см$^3 \cdot$ г$^{-1}$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Tartaj P., Puerto Morales M., Veintemillas-Verdaguer S.* [et. al.]. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine // J. Phys. D Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. R182–R197.

2. *Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Duguet E.* Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy// J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. P. 2161–2175.

3. *Thorek D. L., Chen A. K., Czupryna J.* Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging // Ann. Biomed. Eng. 2006. Vol. 34. P. 23–38.

4. *Hamdeh H. H., Ho J. C., Oliver S. A.* [et. al.]. Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 1851–1857.

5. *Hochepied J., Bonville P., Pileni M.* Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystals: syntheses and magnetic properties // J. Phys. Chem. B 2000. Vol. 104. P. 905–912.

6. *Wan J., Jiang X., Li H., Chen K.* Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T 1 MRI contrast agents // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 13500–13505.

7. *Interrante L.V., Caspar L.A., Ellis A.B.* Materials chemistry. An emerging discipline. Washington : American Chemical Society, 1995.

8. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Gurlo A.* Sol-gel obtained oxide composites: structure and gas-sensitivity // Proc. VIII Meet. Chem. Sensors, Basel, Switzerland. 2000. P. 94.

9. *Brinker C. J., Scherer G. W.* Sol-gel Science. AP, London. 1990.

Поступила в редакцию 24.11.2014

УДК 544.77

Т. А. САВИЦКАЯ[1], И. М. КИМЛЕНКО[1], Е. А. ШАХНО[1], В. Е. ГАЙШУН[2], Я. А. КОСЕНОК[2]

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИРУЮЩИХ СУСПЕНЗИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

[1] *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2] *Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь*

Подобраны составы полирующих суспензий на основе наноразмерного диоксида кремния с использованием в качестве добавок неионогенных и ионогенных ПАВ. Изучено влияние ПАВ различной природы на дисперсный состав, устойчивость и реологические характеристики 25 % (масс) суспензий аэросила ОХ-50. С применением анионогенного ПАВ (додецилсульфата натрия) при концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) получена стабильная суспензия с концентрацией дисперсной фазы 49 % (масс). Использование неионогенного ПАВ (моноолеата глицерина) позволило получить стабильную суспензию с концентрацией дисперсной фазы 39 % (масс) при концентрации ПАВ выше ККМ. Разработка технологии получения концентрированных стабильных суспензий на основе диоксида кремния для химико-механической полировки полупроводниковых пластин позволит отказаться от дорогостоящих импортных материалов и снизить затраты на производство конечной продукции.

Suspensions based on nanosized silica modified by ionogenic and nonionogenic surfactants have been obtained. The influence of different surfactants on the dispersion composition, stability and rheological properties of 25 % (mass) OX-50 suspensions has been investigated. Modification of suspension by anionogenic surfactant (sodium dodecyl sulfate with concentration under critical concentration of micelle formation, CCM) promotes the formation of the stable suspension containing 49 % (mass) dispersion phase while modification by nonionogenic surfactant (glycerin monooleate with concentration above CCM) promotes the formation of the stable suspension containing 39 % (mass) dispersion phase. The findings can be applied for developing the technology of synthesis of concentrated stable suspensions used for chemical-mechanical polishing of semiconductor plates.

Ключевые слова: химико-механическая полировка; суспензия; коллоидный диоксид кремния; поверхностно-активные вещества; додецилсульфат натрия; этиленгликоль; моноолеат натрия; стабильность; реологическое поведение; дисперсный состав.

Keywords: chemical mechanical polishing; suspension; colloid silica; surfactants; sodium dodecyl sulfate; ethylene glycol; glycerin monooleate; stability; rheological behavior; dispersion composition.

Одним из наиболее критичных процессов в производстве интегральных схем является химико-механическая полировка (ХМП) пластин полупроводниковых материалов. ХМП осуществляется с помощью специальных водных полирующих суспензий, содержащих частицы абразивного материала и щелочные химические вещества, т. е. требуемое качество поверхности пластин в значительной мере зависит от свойств данных суспензий. В частности, большое влияние оказывают их седиментационная и агрегативная устойчивость, а также структурно-механические свойства, например реологические. В качестве дисперсной фазы полирующих суспензий во многих случаях используется диоксид кремния, полученный пирогенным методом (аэросил), наноразмерные частицы которого аморфны и имеют сферическую форму. Суспензии на основе наноразмерных частиц аэросила имеют малую величину возникающего статического электричества на полировальнике, их использование обеспечивает высокую производительность, хорошую селективность, минимальное загрязнение ионами металлов [1–3]. Однако высококонцентрированные суспензии диоксида кремния являются кинетически неустойчивыми системами, что приводит к снижению производительности и ухудшению качества полируемой поверхности, а также создает проблемы при их хранении и транспортировке. В связи с этим внимание исследователей в последнее время направлено на повышение седиментационной и агрегативной устойчивости полирующих суспензий при сохранении высокой концентрации дисперсной фазы. За рубежом эта проблема решается введением различных стабилизирующих добавок на одной из технологических стадий получения полирующего материала [3, 4]. В отечественной практике известны исследования, направленные на стабилизацию полирующих суспензий путем введения в их состав поверхностно-активных веществ (ПАВ) [5]. Однако перечень вводимых ПАВ сравнительно мал и их влияние всесторонне не изучено. При этом важную роль, особенно для финишной очень точной полировки, играет состав полирующей суспензии.

Цель настоящей работы – получение высококонцентрированных полирующих водных суспензий на основе диоксида кремния с использованием в качестве стабилизирующих добавок неионогенных и ионогенных ПАВ и исследование влияния концентрации ПАВ на агрегативную и седиментационную устойчивость суспензий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика приготовления стабилизированных суспензий включала следующие стадии: приготовление исходной суспензии SiO_2, ультразвуковое диспергирование и добавление в качестве модифицирующих добавок анионогенных ПАВ (додецилсульфата натрия (ДДС-Na) с концентрациями $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 и $17 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 (соответственно выше и ниже ККМ — критической концентрации мицеллообразования) или олеиновой кислоты (ОК) с концентрациями $0{,}55 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3); катионогенного ПАВ (1-тетрадецилтриме-

тиламмония бромида (ТДТАБ) с концентрациями $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ и $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3) и неионогенных ПАВ (этиленгликоля (ЭГ) с концентрациями от 0,08 до 0,34 моль/дм^3, полиэтиленгликоля (ПЭГ) с концентрациями $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 или моноолеата глицерина (МОГ) с концентрациями $9{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $3{,}7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3). Водную суспензию диоксида кремния готовили на основе аэросила марки ОХ-50 (Degussa, Германия) с минимальной удельной поверхностью ($S_{БЭТ} \approx 50$ м^2/г) и слабой агрегированностью первичных частиц. Концентрация аэросила в исходной суспензии, не содержащей добавок, составляла $18{,}0 \pm 0{,}2$ масс. %. Для создания щелочной среды использовали этилендиамин (13,6 %) и гидроксид натрия (0,3 %). Концентрация аэросила в суспензиях, стабилизированных ЭГ и ПЭГ, составляла $25{,}3 \pm 0{,}3$ масс. %. Состав данных суспензий представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав суспензий аэросила (25%), стабилизированных ЭГ и ПЭГ

№ образца	ПАВ	Стабилизирующее основание
1	ЭГ, 0,4 %	NaOH
2	ЭГ, 0,8 %	NaOH
3	ЭГ, 1,2 %	NaOH
4	ЭГ, 1,6 %	NaOH
5	ЭГ, 0,4 %	–
6	ЭГ, 0,8 %	–
7	ЭГ, 1,2 %	–
8	ЭГ, 1,6 %	–
9	ЭГ, 0,8 %	Этилендиамин
10	ЭГ, 1,2 %	Этилендиамин
11	ЭГ, 1,6 %	Этилендиамин
12	ПЭГ, 0,4 %	NaOH
13	ПЭГ, 1,6 %	NaOH

Средний радиус частиц полученных суспензий оценивали методом спектра мутности по зависимости оптической плотности суспензий от длины волны [6], которую определяли по данным, полученным с помощью фотометра КФК-3-01 при $\lambda = 540$ нм. Дисперсный состав суспензии (d_x^n, где n – процентное содержание частиц с размером меньше заданного) оценивали методом лазерной дифракции [7] с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Великобритания) с использованием блока для мокрого диспергирования с объемом измерительного сосуда 120 см^3 при скорости вращения мешалки 1500 об/мин. Морфологию

поверхностей остатков суспензий после удаления (испарения) дисперсионной среды исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO 1420. Порог быстрой коагуляции суспензий определяли по изменению мутности коагулируемой системы через определенный промежуток времени после введения электролита (NaCl) в суспензию. Концентрацию электролита варьировали в диапазоне от 100 до 1000 ммоль/дм^3 [8].

Реологические исследования проводили на ротационном реометре Brookfield R/S в режиме постоянной скорости сдвига (в диапазоне от 0,13 до 1290 с$^{-1}$) с помощью измерительной системы коаксиальных цилиндров CC8 с диапазоном допустимых значений вязкости 0,009 – 8800 Па · с. По результатам измерений рассчитывали напряжение сдвига τ_r (Па) и динамическую вязкость η (Па · с), а также время релаксации неразрушенных структур θ (с) [8]. Реологические измерения выполняли при 298 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление стабилизирующих веществ и ПАВ, модифицирующих поверхность диоксида кремния, позволяет изменять ее лиотропные свойства и тем самым препятствовать агрегированию (коагуляции) частиц, которое может привести либо к седиментации крупных агрегатов, либо к образованию пространственных структур, которое завершается формированием геля. В зависимости от концентрации ПАВ обеспечивают действие либо адсорбционно-сольватного, либо структурно-механического фактора повышения агрегативной устойчивости [9].

Как следует из рис. 1, аэросил ОХ-50 в водной среде образует суспензии, дисперсная фаза которых состоит преимущественно из индивидуальных сферических частиц с диаметром до 100 нм.

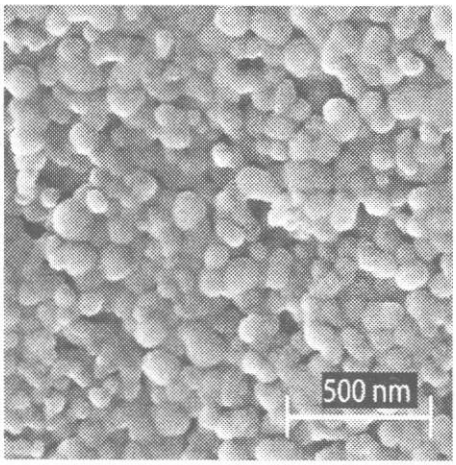


Рис. 1. СЭМ изображение сухого остатка водной суспензии на основе аэросила ОХ-50

Установлено, что размер частиц дисперсной фазы, определенный методом спектра мутности, уменьшается с ростом содержания ЭГ. Например, в суспензиях, содержащих 0,8 и 1,2 % ЭГ, средний размер частиц составляет 92 и 45 нм соответственно. Предполагается, что ЭГ адсорбируется на поверхности частиц аэросила, обеспечивает ее гидрофилизацию и таким образом стабилизирует суспензию. Стабилизация суспензии открывает возможность повышения концентрации ее дисперсной фазы, однако в случае ЭГ существенно повысить концентрацию аэросила не удалось. Для сравнительной оценки устойчивости суспензий

были определены пороги их быстрой коагуляции, которые составили 700–850 ммоль/дм^3. Результаты представлены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, введение в суспензии дополнительно к ЭГ этилендиамина и NaOH, создающих щелочную среду и соответственно увеличивающих отрицательный заряд частиц диоксида кремния, приводит к повышению устойчивости и более равномерному распределению частиц дисперсной фазы по объему. Это способствует увеличению контактного взаимодействия между частицами и полируемой поверхностью, что приводит к увеличению скорости съема материала при химико-механической полировке пластин.

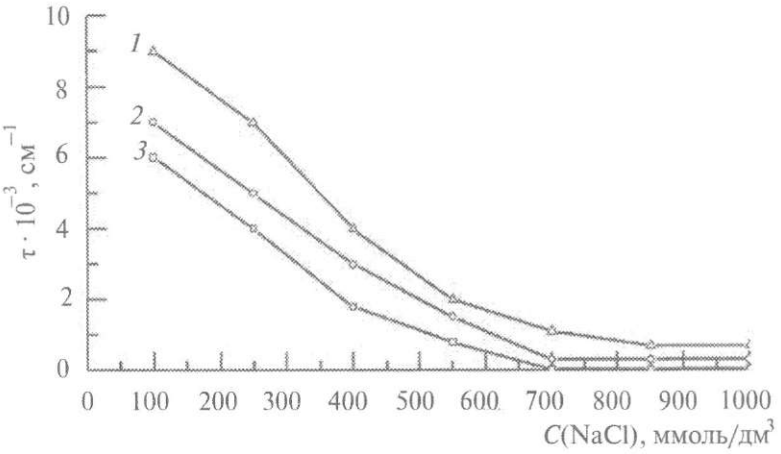


Рис. 2. Зависимость мутности ($\tau \cdot 10^{-3}$, см$^{-1}$) суспензий от концентрации NaCl (ммоль/дм^3):
1 – 1,6 % ЭГ + аэросил + 13,6 % этилендиамин;
2 – 1,6 % ЭГ + аэросил + NaOH; *3* – 1,6 % ЭГ + аэросил

Одним из реологических параметров, контролируемых при изучении агрегативной устойчивости суспензий, является вязкость. Изменение вязкости может быть вызвано различными факторами (например, введением электролитов, изменением температуры и др.), влияющими на агрегативную устойчивость коллоидной системы.

Реологические кривые и реограммы вязкости суспензий аэросила различного состава представлены на рис. 3, а в табл. 2 – значения времен релаксации неразрушенных структур, которые рассчитывали как величину, обратную значению скорости сдвига, при которой система переходит к неньютоновскому режиму течения. Линейный, или ньютоновский, участок кривой течения при малых скоростях сдвига отвечает такому состоянию системы, когда структурные элементы (агрегаты частиц) при течении разрушаются, но время их восстановления меньше времени разрушения. Скорость восстановления структуры в данном случае характеризует время релаксации.

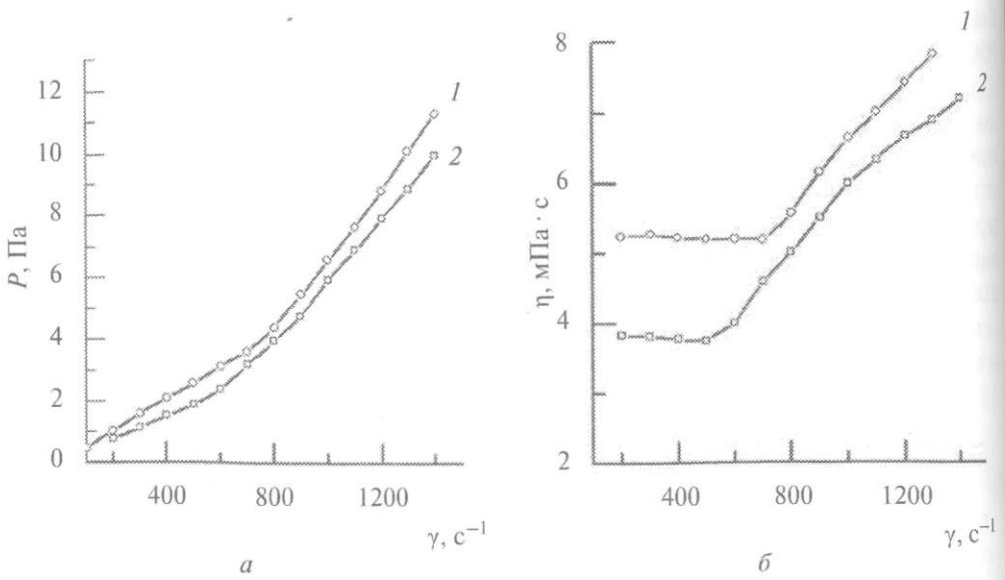


Рис. 3. Зависимости: *а* – напряжения сдвига (P) от скорости сдвига (γ) (*1* – суспензия с добавкой ПЭГ; *2* – суспензия с добавкой ЭГ) и *б* – вязкости (η) от скорости сдвига (*1* – суспензия с добавкой ПЭГ; *2* – суспензия с добавкой ЭГ)

Как следует из табл. 2, для 25 % суспензий аэросила, стабилизированных ПЭГ, времена релаксации меньше, чем для суспензий, модифицированных его низкомолекулярным аналогом ЭГ. Это, вероятно, связано с тем, что наличие на поверхности частиц аэросила длинноцепочечных макромолекул ПЭГ, способных образовывать мостиковые связи за счет связывания нескольких частиц одной макромолекулой, обеспечивает более быстрое восстановление агрегатов частиц, разрушенных в процессе течения. При этом, как следует из данных рис. 3, введение ПЭГ вместо ЭГ (образцы 1 и 12) не приводит к существенному изменению вида реологической кривой. Более высокая вязкость может быть обусловлена флокуляцией отдельных частиц аэросила с образованием их агрегатов, что приводит к увеличению вязкости и степени структурированности системы в целом.

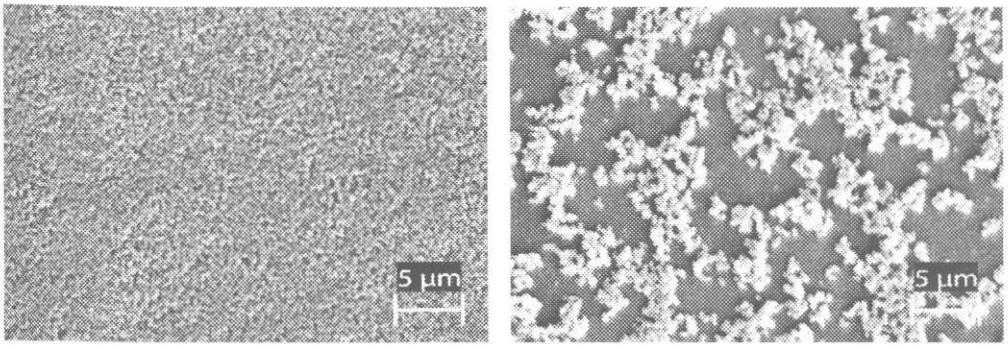
Обращает на себя внимание тот факт, что вязкость дисперсий в обоих случаях растет с ростом скорости сдвига (см. рис. 3). Данное явление трактуется как дилатансия [8], которая может быть обусловлена установлением под действием сдвигового усилия контактов между частицами и структурообразованием в системе.

Таблица 2

Рассчитанные значения времени релаксации

Стабилизатор	Время релаксации, с
ПЭГ	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
ЭГ	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Оценка морфологии слоев, образуемых суспензиями различного состава на поверхности кремниевых пластин в результате испарения дисперсионной среды, по данным СЭМ, показала, что присутствие в суспензиях стабилизаторов различной химической природы приводит к изменению в морфологии агрегатов частиц аэросила (рис. 4).



а *б*

Рис. 4. СЭМ-изображение сухих остатков суспензий аэросила:
а – 49,1 ± 0,1 %, стабилизирована додецилсульфатом натрия;
б – 38,7 ± 0,1 %, стабилизирована моноолеатом глицерина

Как следует из данных рис. 4, в суспензии, стабилизированной МОГ, формируется пространственный каркас из агрегированных частиц аэросила, в то время как ДДС-Na обеспечивает однородное распределение частиц по объему, что проявляется в формировании однородного покрытия на поверхности пластинки после удаления дисперсионной среды.

Результаты, представленные в табл. 3, иллюстрируют влияние концентрации ПАВ различной природы на максимально достижимую концентрацию дисперсной фазы $C_{max}(SiO_2)$ и устойчивость суспензии.

Как следует из данных табл. 3, для катионогенного ПАВ (ТДТАБ) отсутствует зависимость стабильности суспензии от концентрации ПАВ: при всех исследованных концентрациях суспензия нестабильна. Это связано с тем, что при адсорбции положительно заряженного ПАВ на поверхности отрицательно заряженных частиц аэросила [10] происходит нейтрализация их заряда и, как следствие, потеря суспензией устойчивости.

Таблица 3

Влияние концентрации ПАВ различной природы на концентрацию дисперсной фазы и устойчивость суспензии

ПАВ	Концентрация ПАВ (моль/дм^3)	C_{max} (SiO_2), %	Состояние суспензии
ДДС-Na	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	49,1 ± 0,1	Устойчивая суспензия
ДДС-Na	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$ (ККМ)	24,7 ± 0,1	Дисперсная фаза выпадает в осадок

Окончание табл. 3

ПАВ	Концентрация ПАВ (моль/дм^3)	C_{max} (SiO_2), %	Состояние суспензии
ДДС-Na	$17 \cdot 10^{-3}$	25,3 ± 0,3	Гель
МОГ	$1,9 \cdot 10^{-3}$ (ККМ)	24,9 ± 0,5	Дисперсная фаза выпадает в осадок
МОГ	$3,7 \cdot 10^{-3}$	38,7 ± 0,1	Устойчивая суспензия
МОГ	$9,5 \cdot 10^{-3}$	25,3 ± 0,4	Гель
ОК	$0,55 \cdot 10^{-5}$	25,9 ± 0,5	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ОК	$1,1 \cdot 10^{-5}$ (ККМ)	25,6 ± 0,6	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ОК	$2,2 \cdot 10^{-5}$	25,0 ± 0,4	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ТДТАБ	$1,8 \cdot 10^{-3}$	25,0 ± 0,4	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ТДТАБ	$3,6 \cdot 10^{-3}$ (ККМ)	24,1 ± 0,1	Дисперсная фаза выпадает в осадок
ТДТАБ	$7,2 \cdot 10^{-3}$	24,6 ± 0,7	Дисперсная фаза выпадает в осадок

Установлено, что при использовании анионогенного ПАВ (ДДС-Na) стабильность суспензии аэросила зависит от концентрации ПАВ. При концентрации ПАВ, соответствующей ККМ, суспензия нестабильна. Здесь следует отметить, что ККМ, т. е. критическая концентрация мицеллообразования, – это такая концентрация ПАВ, при которой в растворе самопроизвольно возникает большое количество агрегатов дифильных молекул ПАВ. При концентрациях ПАВ выше ККМ суспензия также теряет стабильность и из свободнодисперсной превращается в связнодисперсную систему – гель. При концентрации ПАВ ниже ККМ удалось повысить содержание дисперсной фазы до 49,1 ± 0,1 %. Полученная суспензия сохраняет стабильность в течение длительного времени. Численное и объемное распределения частиц по размерам в исходной суспензии и суспензиях, модифицированных ДДС-Na и ЭГ, представлены в табл. 4 и на рис. 5.

Таблица 4

Численное распределение частиц по размерам (d_x^{10}, d_x^{50} и d_x^{90} – диаметр частиц, содержание которых в суспензии составляет 10, 50 и 90 % соответственно)

Исходная суспензия	Диаметр, мкм	Суспензии с добавками ЭГ	Диаметр, мкм	Суспензия с ДДС-Na	Диаметр, мкм
d_x^{10}	0,0227	d_x^{10}	0,141	d_x^{10}	0,034
d_x^{50}	0,0352	d_x^{50}	0,203	d_x^{50}	0,0539
d_x^{90}	0,0708	d_x^{90}	0,324	d_x^{90}	0,106

Как следует из табл. 4 и рис. 5, распределение частиц по размерам в полученной концентрированной суспензии, модифицированной ДДС-Na, близко к распределению частиц исходной суспензии аэросила, не модифицирован-

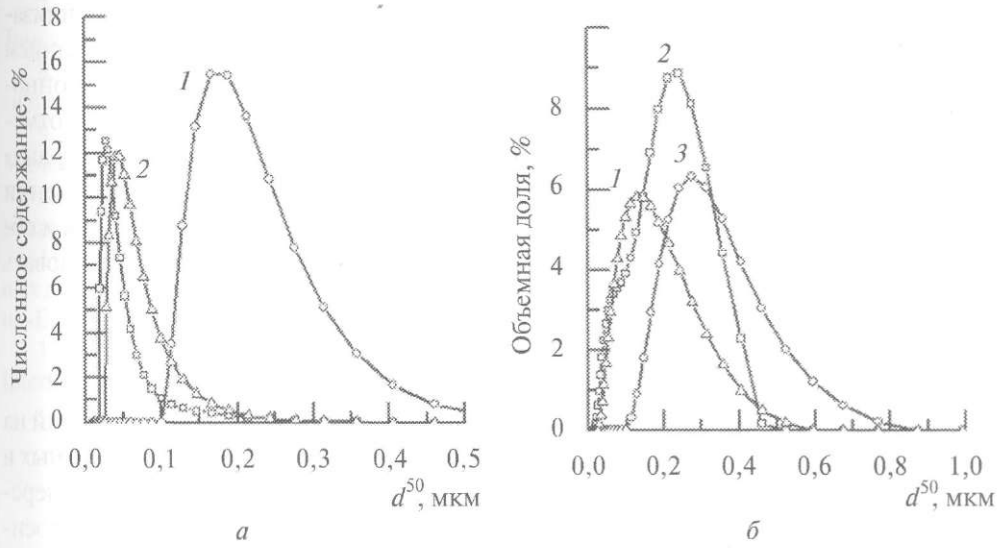


Рис. 5. Распределение частиц по размерам по данным метода лазерной дифракции для исходной и модифицированной неионогенным и ионогенным ПАВ суспензий аэросила: *а* – численное содержание (*1* – образцы, стабилизированные ЭГ; *2* – образцы, стабилизированные ДДС-Na; *3* – исходная суспензия); *б* – объемная доля (*1* – образцы, стабилизированные ДДС-Na; *2* – исходная суспензия; *3* – образцы, стабилизированные ЭГ)

ной добавками ПАВ, и существенно отличается от распределения частиц суспензии, модифицированной ЭГ.

Интересным является тот факт, что при введении неионогенного ПАВ (МОГ) была получена зависимость, обратная установленной для анионогенного ДДС-Na: стабилизация суспензии при концентрации ПАВ выше ККМ и ее отсутствие ниже ККМ. Это связано с разным механизмом стабилизации суспензии анионогенными и неионогенными ПАВ [11]. В частности, стабилизирующее действие ДДС-Na при концентрации ниже ККМ обусловлено адсорбцией индивидуальных молекул ПАВ на поверхности частиц аэросила. Адсорбированные молекулы, с одной стороны, увеличивают заряд поверхности, а с другой – гидрофилизируют ее, поскольку сульфатные группы высоко гидрофильны. Это позволяет получить стабильную суспензию и увеличить ее концентрацию до 49 %. При увеличении концентрации ДДС-Na до ККМ и выше стабилизирующее действие этого ПАВ не проявляется, так как мицеллы имеют отрицательный заряд поверхности, как и частицы аэросила. В результате дисперсная фаза выпадает в осадок, а при больших концентрациях ПАВ система превращается в гель. Для неионогенного ПАВ (МОГ) при концентрациях ниже ККМ молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности частиц аэросила

и образуют насыщенные монослои [12], которых недостаточно для стабилизации системы. Из мицеллярных растворов МОГ адсорбция идет с образованием полислойных защитных оболочек, обеспечивающих действие адсорбционно-сольватного фактора устойчивости дисперсных систем. Однако следует отметить, что максимальная концентрация суспензии, при которой она сохраняет стабильность, составляет только 38,7 ± 0,1 %. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ суспензия становится седиментационно-устойчивой и образует гель, но отсутствие в этом случае текучести не позволяет использовать ее в технологическом процессе полировки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подобраны составы для получения стабильных полирующих суспензий на основе диоксида кремния с использованием в качестве добавок ионогенных и неионогенных ПАВ. Изучено влияние ПАВ различной природы на дисперсный состав, устойчивость и реологические характеристики суспензий аэросила ОХ-50. С использованием анионогенного ПАВ (додецилсульфата натрия) при концентрации ниже ККМ получена стабильная суспензия с максимальной концентрацией дисперсной фазы 49 % (масс) и близким к исходной суспензии аэросила распределением частиц по размерам. Использование неионогенного ПАВ (моноолеата глицерина) позволило получить стабильную суспензию с максимальной концентрацией дисперсной фазы, не превышающей 39 % (масс).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Chemical Mechanical Polishing in Silicon Processing: Semiconductors and semimetals. Vol. 63 / Ed. Shin Hwa Li, R.O. Miller. Academic Press, 2000.

2. *Yebing Tian, Zhaowei Zhong, Jun Hao Ng.* Effects of chemical slurries on fixed abrasive chemical-mechanical polishing of optical silicon substrates // International J. of Precision Engineering and Manufacturing. 2013. Vol. 14, Iss. 8. P. 1447–1454.

3. *Sivanandini M., Dhami S. S., Pabla B. S.* Material Removal by Chemical Mechanical Polishing – A Review // Int. J. Adv. Res. and Techn. 2012. Vol. 1, Iss. 5. P. 1–8.

4. *Артемов А. С., Рузавин И. Г., Фарафонов С. Б.* Инновационные аспекты технологии химико-механического нанополирования (ХМП) материалов полупроводниковой электроники // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области: материалы науч.-практ. конф. Волгоград : ВолГУ, 2009. С. 27–50.

5. *Косенок Я. А., Гайшун В. Е., Тюленкова О. И.* [и др.]. Исследование структурообразования в водных полирующих суспензиях на основе наноразмерного диоксида кремния для применения в электронике // Металлофизика и новейшие технологии. 2011. Т. 33. С. 41–47.

6. *Борен К.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М. : Мир, 1986.

7. *Годымчук А. Ю.* Дисперсионный анализ нанопорошков: методические указания. Томск : Изд-во Томс. политехн. ун-та, 2011.

8. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М. : Химия, 1989.

9. *Клындюк А. И.* Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие. Минск : БГТУ, 2011.

10. *Шабанова Н. А., Саркисов П. Д.* Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М. : ИКЦ «Академкнига», 2004.

11. *Свидерский В. А., Сикорский А. А., Миронюк А. В.* Влияние поверхностно-активных добавок на реологическое поведение водных суспензий волластонита // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2013. Т. 2, № 6. С. 55–58.

12. *Overbeek J.T.G.* Resent development in understanding of colloid stability // J. Colloid Interface Sci. 1977. Vol. 58, № 2. P. 408–422.

Поступила в редакцию 30.12.2014

УДК 661.183

Т. А. САВИЦКАЯ[1], Т. Н. НЕВАР[1], Н. Г. ЦЫГАНКОВА[1], М. Г. КРИВОВА[1], И. В. РЕЗНИКОВ[1], Е. А. ШАХНО[1], А. И. ВЕЗЕНЦЕВ[2], Д. Д. ГРИНШПАН[1]

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

[1] *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
[2] *Белгородский национальный исследовательский университет, Белгород, Россия*

Изучены физико-химические свойства сорбентов на основе модифицированных активированных углей и гидролизного лигнина. Показано, что активность сорбентов в процессах очистки воды определяется морфологическими особенностями их поверхности и характеристиками поровой структуры. Так, активированные угли благодаря развитой внутренней поверхности эффективны для извлечения органических загрязнителей из их водных растворов. Для удаления не смешивающихся с водой органических жидкостей предпочтительнее использование крупнопористого гидрофобного сорбента «Лигносорб» на основе гидролизного лигнина, позволяющего получать твердый монолитный продукт при смешивании с жидкой фазой.

Physical and chemical properties of sorbent based on activated carbons and hydrolyzed lignin have been studied. It has been shown that activity of sorbents in water treatment processes is determined by their morphological characteristics of the surface and pore structure. Thus, activated carbons due to the developed inner surface are effective for the extraction of organic pollutants from aqueous solution. To remove water-immiscible contaminants macroporous hydrophobic sorbents with complex texture, such as «Lignosorb» sorbent based on hydrolytic lignin, are preferred.

Ключевые слова: активированный уголь; гидролизный лигнин; органические загрязнители; поровая структура; адсорбция.

Keywords: activated carbon; lignin sorbent; organic pollutions; pore structure; adsorbtion.

Сорбционные методы очистки воды от органических загрязнителей традиционно предполагают использование активированных углей (АУ) как неспецифических сорбентов, способных удалять истинно растворенные и тонкоэмульгированные соединения органической природы [1, 2]. Для удаления не смешивающихся с водой диспергированных или наслоенных органических загрязнителей, например нефтепродуктов, АУ используются значительно реже. Одним из сорбентов, способных эффективно удалять нефть с зеркала воды, является гидролизный лигнин [3].

Цель настоящей работы заключалась в проведении систематического исследования влияния структуры, физико- и коллоидно-химических свойств АУ, поверхностно модифицированных целлюлозным полиэлектролитом, и гидрофобизованного гидролизного лигнина на их сорбционную активность в процессах очистки воды. Актуальность разработки, направленной на создание эффективных сорбентов, обусловлена тем, что в Республике Беларусь отсутствует промышленное производство подобных материалов, несмотря на их востребованность в различных отраслях народного хозяйства, начиная с городских станций водоочистки и заканчивая фармацевтическими предприятиями, изготавливающими лекарства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве углеродных сорбентов использовали порошковый древесный уголь ОУ-А (ОАО «Сорбент», г. Пермь), волокнистый АУТ-МИ (ОАО «СветлогорскХимволокно», г. Светлогорск), терморасширенный графит (ЗАО «Ливсор», г. Минск), углеродные нанотрубки (Arkema, Франция) и оксид графена (предоставлен Корейским исследовательским институтом бионауки и биотехнологии, г. Даеджеон). Модификацию АУ проводили путем диспергирования в водном растворе производного целлюлозы – сульфата ацетата в форме натриевой соли (САЦ) с последующей сушкой при 60 ± 5 °С.

Лигниновый сорбент «Лигносорб» (ТУ BY 100050710.122-2009) был получен на ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» путем температурной обработки гидролизного лигнина.

Микрофотографии получали на электронном микроскопе сканирующего типа LEO 1420-SEM 240. Дисперсный состав порошковых сорбентов определяли на лазерном анализаторе дисперсности Mastersizer 3000 с модулем жидкостного (Hydro MV) диспергирования.

Удельную поверхность и поровую структуру адсорбентов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматизированной адсорбционной установке ASAP 2020 (Micromeritics, США).

Для исследования адсорбционной активности сорбентов в водных растворах использовали традиционные маркеры: иод (I_2), краситель метиленовый голубой (МГ), цианокобаламин (витамин B_{12}), а также цефтриаксон (антибиотик цефалоспоринового ряда) и поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы. Сорбцию проводили в статических условиях из водных растворов при периодическом встряхивании.

Для определения величины сорбции нефтепродуктов был использован модифицированный метод ASTM [4].

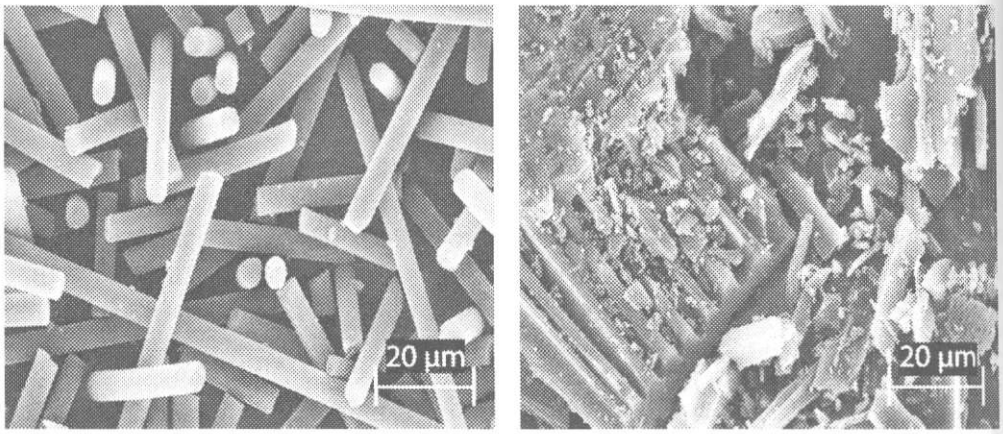
Реологические исследования проводили на реометре Brookfield (США) при температуре 298 ± 1K, как описано в [5].

Для термического анализа образцов использовали синхронный термический анализатор STA 449 Yupiter производства фирмы NETZSCH (Бавария).

Теплоту сгорания композиционного топлива измеряли в бомбовом изопериболическом калориметре В-08МА с изотермической водяной оболочкой по ГОСТ 147.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, *а*, волокнистый угольный сорбент АУТ-МИ представляет собой смесь микроволокон длиной от 10 до 80 мкм и диаметром ~8 мкм с бобовидным поперечным срезом, характерным для прекурсора – вискозного гидратцеллюлозного волокна.



а *б*

Рис. 1. СЭМ изображение поверхности частиц углеродных сорбентов: *а* – волокнистый АУТ-МИ; *б* – древесный ОУ-А

Порошковый древесный уголь ОУ-А в отличие от АУТ-МИ менее однороден по своему дисперсному и морфологическому составу и содержит частицы неправильной формы размером порядка 1 мкм, ромбоэдрические осколки длиной до 40 мкм (рис. 1, *б*), а также фрагменты, напоминающие по форме и строению капиллярную структуру исходной древесины. Модификация (гидрофилизация) поверхности АУ целлюлозным полиэлектролитом оказывает влияние на характер распределения частиц по размерам в водной среде: оно становится более узким (рис. 2), а сами суспензии более устойчивыми.

Вид изотерм адсорбции азота (рис. 3) указывает на присутствие в структуре углей АУТ-МИ и ОУ-А пор различной формы и размера. Выпуклые линии изотерм свидетельствуют о наличии мелких пор. Крутой рост адсорбции в области низких значений относительных давлений указывает на наличие значительного количества микропор, а появление петель гистерезиса, относящихся по форме к типу В [6], указывает, что большинство мезопор имеют щелевидную форму.

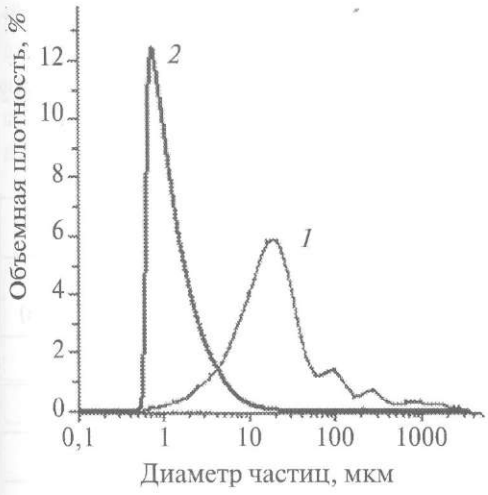


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для углеродных сорбентов: *1* – ОУ-А; *2* – ОУ-А + САЦ

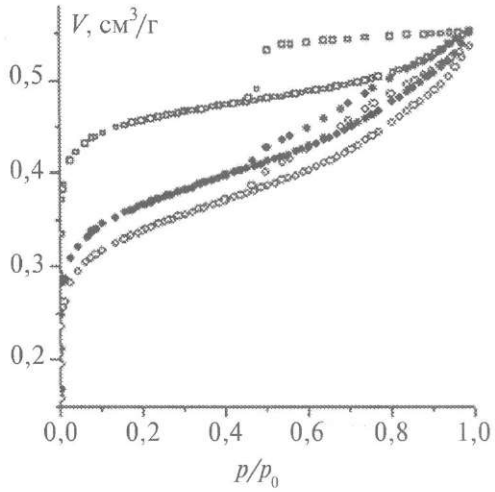


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на АУ: *1*– АУТ-МИ; *2* – ОУ-А; *3* – ОУ-А + САЦ

Как видно из табл. 1, при практически одинаковом общем объеме пор ($V_{общ}$) АУТ-МИ характеризуется более высокими значениями объема микропор и их удельной поверхности, чем ОУ-А. ОУ-А, который содержит такие же по размеру микропоры, как и АУТ-МИ, является более мезопористым углем.

Модификация углей целлюлозным полиэлектролитом не приводит к существенному изменению характера адсорбции газообразного N_2, о чем свидетельствуют кривые *2* и *3* (рис. 3), и лишь незначительно снижает адсорбционно-структурные параметры (табл. 1). В то же время площадь внешней поверхности, рассчитанная с помощью метода лазерной дифракции, для диспергированного в водной среде модифицированного ОУ-А составляет ~ 710 м^2/кг, что выше в 1,4 раза аналогичной величины для исходного угля.

Таблица 1

Основные характеристики поровой структуры АУ

АУ	$S_{уд}$, м^2/г	Объем пор, см^3/г			Удельная поверхность пор, м^2/г		Характеристики микропор	
		$V_{микро}$	$V_{мезо}$	$V_{общ}$	$S_{микро}$	$S_{внеш}$	$d_{микро}$, нм	W_m, см^3/г
АУТ-МИ	920	0,38	0,18	0,56	740	180	0,63	0,46
АУТ-МИ + САЦ	860	0,36	0,16	0,52	700	160	0,62	0,42
ОУ-А	750	0,24	0,31	0,55	460	290	0,67	0,38
ОУ-А + САЦ	690	0,21	0,30	0,51	410	280	0,66	0,35

W_m – предельный объем адсорбционного пространства микропор.

Результаты адсорбции из растворов маркеров, имеющих различные линейные размеры, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Адсорбционная активность АУ по отношению к веществам-маркерам, имеющим различные линейные размеры

Угольный сорбент	Предельная гиббсовская адсорбция Γ_∞, ммоль/г		
	I_2 (0,53 × 0,27 × 0,27 нм)*	МГ (1,38 × 0,57 × 0,40 нм)	Витамин B_{12} (~5,0 × 5,0 × 5,0 нм)
АУТ-МИ	4,33 ± 0,08	0,86 ± 0,03	0,022 ± 0,004
АУТ-МИ + САЦ	4,05 ± 0,08	1,53 ± 0,03	0,016 ± 0,004
ОУ-А	3,58 ± 0,08	0,80 ± 0,03	0,044 ± 0,004
ОУ-А + САЦ	3,35 ± 0,08	1,42 ± 0,03	0,030 ± 0,004

*Указаны линейные размеры молекул калибрантов.

Как следует из данных табл. 2, иод лучше адсорбируется на микропористом АУТ-МИ. МГ хорошо адсорбируется обоими углями, несмотря на то что его молекулярные размеры больше соответствуют размеру мезопор. Это связано с тем, что в водных растворах МГ, по данным УФ-спектроскопии, находится в основном в димеризованной форме, которая равновесна с мономерной. При этом мономерная форма может адсорбироваться в микропорах, что и происходит в случае АУТ-МИ, а адсорбция димерных молекул МГ протекает преимущественно в мезопорах ОУ-А. Увеличение адсорбции МГ на модифицированных углях обусловлено дополнительными электростатическими и гидрофобными взаимодействиями красителя и полимера.

Цефтриаксон, размеры молекулы которого (2,0 × 0,8 × 0,5 нм) сопоставимы с размерами мезопор, лучше адсорбируется на ОУ-А (Γ_∞ = 0,36 ммоль/г), чем на АУТ-МИ (Γ_∞ = 0,13 ммоль/г), несмотря на тот факт, что удельная поверхность АУТ-МИ в 1,2 раза больше, чем ОУ-А. Это еще раз свидетельствует о том, что адсорбция исследованных веществ на АУ происходит преимущественно не на поверхности частиц, а в порах. При адсорбции витамина B_{12} проявляется молекулярно-ситовый эффект и уголь ОУ-А, как более крупнопористый, характеризуется не только более высокими значениями адсорбции витамина B_{12}, но и бóльшей скоростью адсорбции.

Показано, что все исследованные АУ являются эффективными сорбентами и для извлечения дифильных молекул ПАВ из их водных растворов. Величины гиббсовской адсорбции ПАВ различной природы представлены в табл. 3, из данных которой видно, что наибольшее значение адсорбции катионных ПАВ характерно для АУТ-МИ. В то же время для адсорбции анионных и неионных ПАВ предпочтительнее использование древесного ОУ-А, наибольшее сродство

которого к этим ПАВ подтверждают и термодинамические характеристики адсорбции – изменение изобарно-изотермического потенциала и константа адсорбционного равновесия. Например, для анионного ПАВ они соответственно составляют –19,6 кДж/моль и $3{,}88 \times 10^{-3}$ для ОУ-А и –14,4 кДж/моль и $0{,}34 \times 10^{-3}$ для АУТ-МИ.

Таблица 3

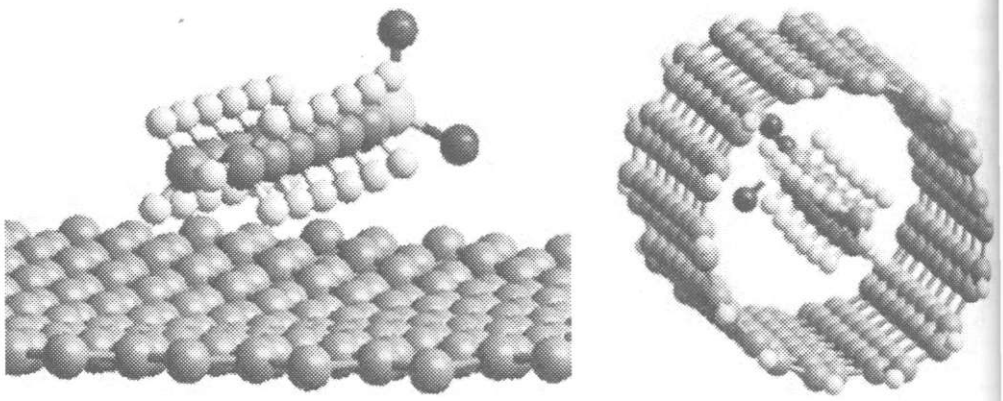
Адсорбция ПАВ различной природы на АУ

Образец ПАВ	Молекулярная масса ПАВ, г/моль	Предельная гиббсовская адсорбция ПАВ на угле, Γ_∞, ммоль/г	
		ОУ-А	АУТ-МИ
Катионные ПАВ			
Додецилтриметиламмоний бромид $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+Br^-$	308,3	0,59 ± 0,03	0,67 ± 0,04
Анионные ПАВ			
Доцелилсульфат натрия (ДСН) $C_{12}H_{25}SO_4Na$	288,4	0,88 ± 0,01	0,60 ± 0,01
Неионогенные ПАВ			
Октилфенилполиэтоксиэтанол $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	646,9	0,71 ± 0,01	0,55 ± 0,02

Методом молекулярной механики Molecular Mechanics MM^+ было показано, что адсорбция ПАВ в объеме микропоры, в качестве модели которой была взята углеродная трубка диаметром 1 нм (рис. 4), оказалась в 2,5 раза более энергетически выгодной, чем на внешней поверхности АУ (выигрыш в энергии составил 346,3 и 140,1 кДж/моль соответственно) [7]. В качестве модели плоской гидрофобной поверхности была взята поверхность графита, так как уголь представляет собой совокупность разориентированных графитовых кристаллитов. При этом предполагалось, что принцип заполнения плоской поверхности соответствует механизму адсорбции веществ в мезо- и макропорах угля.

Как оказалось, присутствие на поверхности угля модифицирующего анионогенного полимера незначительно ухудшает сорбционную активность обоих АУ по отношению к анионному ПАВ. Это обусловлено увеличением поверхностной активности и уменьшением растворимости ДСН в результате электростатического отталкивания одноименно заряженных функциональных групп САЦ и ПАВ. В случае катионных ПАВ величина адсорбции на модифицированном угле возрастает вследствие взаимодействия САЦ с ПАВ.

В табл. 4 представлены результаты использования модифицированного угля ОУ-А для адсорбционного извлечения ПАВ из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) Калининской АЭС, характеризующихся высокими значениями ХПК (химическое потребление кислорода) вследствие большого содержания



а *б*

Рис. 4. Компьютерная модель расположения адсорбированного ДСН [7]:
а – на поверхности АУ; *б* – в поре АУ

поверхностно-активных веществ [8]. Для данного реального объекта удалось не только практически полностью удалить органические вещества, о чем свидетельствует существенное снижение ХПК, но и в 1,5–2 раза уменьшить объемную активность по радиоактивному кобальту. При этом количество угольного сорбента в 1 дм^3 очищаемой воды составило всего 2,5 г. Также было показано, что при достаточном количестве сорбента из растворов могут удаляться не только анионные ПАВ, но и комплексообразующие добавки и органические соединения кобальта.

Таблица 4

Результаты обработки реальных ЖРО модифицированным угольным сорбентом

ЖРО	Параметр ЖРО	Исходный	После обработки	Уменьшение по анализируемому параметру, раз
Кубовый остаток Калининской АЭС	Объемная активность по ^{60}Co, Бк/дм^3	$3{,}5 \cdot 10^4$	$2{,}6 \cdot 10^4$	1,4
	Оптическая плотность	3,038	2,512	1,2
	ХПК, мг O_2/дм^3	8000	40	200

Модифицированные АУ также были эффективно использованы для извлечения эмульгированных нефтепродуктов. Результаты очистки сточных вод Брестского вагоноремонтного завода показали, что после традиционной реагентной обработки и применения нефтеловушек они не могут быть слиты в канализацию. После адсорбционной очистки воды от нефтепродуктов с ис-

пользованием модифицированного ОУ-А очищенные воды соответствовали нормам ПДК для сброса их в городские канализационные системы (табл. 5).

Таблица 5

Результаты очистки воды Брестского вагоноремонтного завода

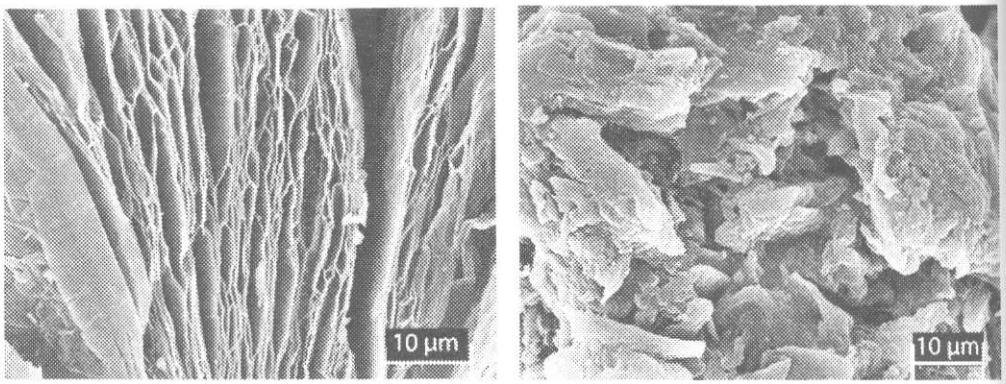
Показатели	После стандартной очистки	Адсорбционно-коагуляционный метод	ПДК для сточных вод
Нефтепродукты, мг/дм^3	15,5	0,3	0,05
Азот аммонийный, мг/дм^3	3,2	1,6	10
Взвешенные вещества, мг/дм^3	370	7	35–40
Сухой остаток, мг/дм^3	2370	300	1000
pH	10	7,2	6,0–9,0

В то же время было установлено, что для извлечения наслоенных нефтепродуктов использование микро- и мезопористых АУ малоэффективно. Из других углеродных сорбентов, по литературным данным, высокой поглотительной способностью по отношению к разливам нефти обладает аэрогель на основе углеродистых волокон [9]. В настоящей работе для этой цели были использованы такие крупнопористые углеродные сорбенты, как терморасширенный графит (ТРГ), оксид графена и нанотрубки, и в качестве альтернативного варианта – сорбент на основе гидрофобизованного гидролизного лигнина «Лигносорб».

ТРГ отличается слоистой структурой (рис. 5, *а*), где атомы углерода в графитовых слоях связаны ковалентными связями, а между слоями – слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, и характеризуется высокими значениями адсорбции нефтепродуктов (до 50 г/г). При нанесении на поверхностный слой нефтепродукта массой ~ 5 г ТРГ в количестве 0,1 г было зафиксировано «отверждение» последнего, т. е. превращение в твердый монолитный слой, который может быть легко удален с поверхности, хотя и не обладает значительной прочностью.

В отличие от гидрофобного ТРГ углеродные нанотрубки, а также оксид графена за счет высокой гидрофильности при нанесении на слой разлитой по водной поверхности нефти практически сразу переходят в водный слой, образуя устойчивую суспензию, т. е. практически не связывают нефтепродукты.

Порошковый сорбент «Лигносорб», содержащий частицы неправильной формы со сложной неровной текстурой, также как и ТРГ, обладает способностью связывать нефтепродукты в твердый слой, который в отличие от слоя на основе ТРГ характеризуется значительной прочностью. Так, слой нефтенасыщенного



а *б*

Рис. 5. СЭМ изображение поверхности частиц сорбентов:
а – ТРГ; *б* – лигниновый сорбент «Лигносорб»

лигнина площадью 12,5 см^2 выдерживает нагрузку до 17 г. В данном случае связывание нефтепродукта происходит за счет капиллярной сорбции в пространстве между частицами лигнина, которые в отличие от частиц ТРГ, имеющих слоистую структуру, характеризуются наличием крупных пор (рис. 5, *б*). Отсутствие развитой пористой структуры было подтверждено представленными ниже данными по низкотемпературной сорбции азота (рис. 6). Изотерма адсорбции азота на «Лигносорбе» соответствует типу В, т. е. адсорбции на макропористом или непористом адсорбенте с неразвитой внутренней поверхностью. Действительно, рассчитанные для «Лигносорба», полученного из различных образцов гидролизного лигнина, значения площади поверхности (от 3,0 до 29,6 м^2/г) и объема пор (от 4,5 до 200,0 мм^3/г), доступных для адсорбции, незначительны, что свидетельствует о несущественном вкладе внутренней пористости лигнина в его адсорбционные характеристики. Величины сорбции стандартных веществ-маркеров (иода и метиленового голубого) соответственно равны 195–370 мг/г (0,77–1,46 ммоль/г) и 73–170 мг/г (0,23–0,53 ммоль/г), что намного ниже аналогичных величин для АУ. При этом лигниновый сорбент характеризуется более высокими по сравнению с АУ значениями сорбции нефтепродуктов, которые изменяются в диапазоне от 1,6 до 2,1 г нефтепро-

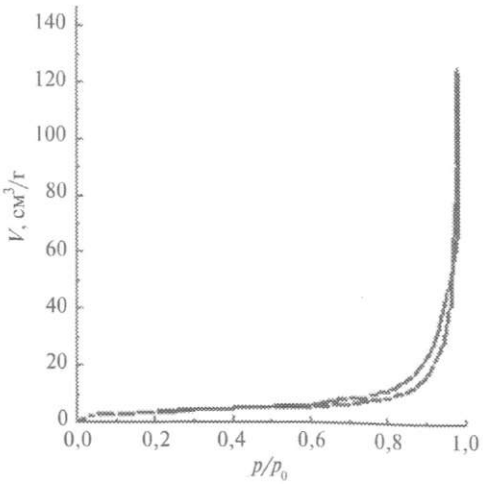


Рис. 6. Изотерма адсорбции-десорбции азота для образца гидролизного лигнина

дукта на 1 г сорбента и зависят от вязкости и химического состава нефтепродукта, а также фракционного состава и влажности «Лигносорба».

Как показали результаты реологических исследований [5], дисперсии «Лигносорба» в нефти, содержащие до 20 масс. % сорбента, проявляют ньютоновский характер течения и являются свободнодисперсными системами. При увеличении содержания «Лигносорба» до 40 масс. % дисперсии превращаются в коагуляционно-тиксотропные структурированные системы, для которых площадь петли гистерезиса возрастает с ростом вязкости нефтепродукта (кривая *2*, рис. 7). При концентрации «Лигносорба» более 50 масс. % за счет действия капиллярных сил образуется твердая связнодисперсная система – квазигель. Это позволяет превращать слой нефти на поверхности воды в монолитный продукт с определенной прочностью.

На целостность системы указывают и результаты термического исследования исходной нефти и композита нефть – «Лигносорб» (рис. 8): при соотношении компонентов 1 : 1 на ДСК кривых отсутствуют экзоэффекты, характерные для свободной (несвязанной) нефти, т. е. характер терморазложения свидетельствует об образовании единого композиционного материала, а не механической смеси отдельных ее компонентов.

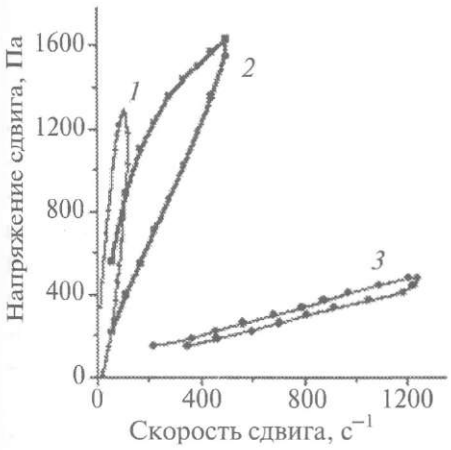


Рис. 7. Петли гистерезиса 40 % дисперсий «Лигносорба» в нефтепродуктах и нефти: *1* – дизельное топливо; *2* – индустриальное масло; *3* – нефть

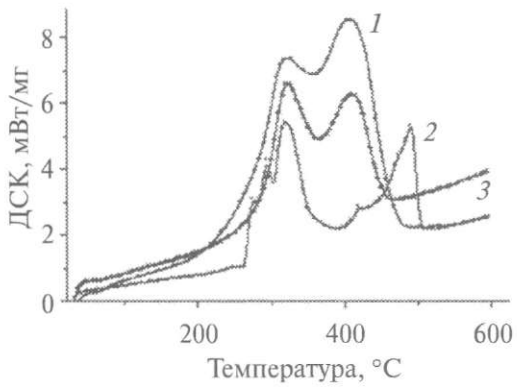


Рис. 8. Кривые ДСК: *1* – лигнинового сорбента «Лигносорб»; *2* – исходной нефти; *3* – композита состава 1 : 1

Лигнинсодержащий сорбент, насыщенный нефтепродуктами, может быть утилизирован в виде твердого топлива в твердотопливных печах при обычных температурах сжигания. Это выгодно отличает его от ТРГ, который утилизируется лишь в высокотемпературных печах. Кроме того, из данных табл. 6 следует, что по теплотворной способности композиционное топливо на основе «Лигносорба» не только не уступает, но и превосходит известные виды

Таблица 6

Высшая теплотворная способность различных видов топлив

Образец	Высшая теплотворная способность, МДж/кг
«Лигносорб» + нефть	38,8 ± 0,2
«Лигносорб» + дизельное топливо	32,3 ± 0,2
«Лигносорб» + индустриальное масло	32,1 ± 0,2
«Лигносорб»	22,7 ± 0,2
Бурый уголь	10,5 ÷ 15,7
Каменный уголь	20,9 ÷ 30,1
Антрацит	26,8 ÷ 31,4

твердых топлив. Полученные образцы топлива характеризуются малым содержанием серы, что свидетельствует о его низкой токсичности и пригодности для сжигания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что:

1) гидрофилизация поверхности активированных углей целлюлозным полиэлектролитом обеспечивает получение эффективного и одновременно селективного сорбента, способного удалять растворенные и тонко эмульгированные органические соединения за счет их преимущественной адсорбции в порах и электростатического взаимодействия с полимером. Отличительной особенностью модифицированного АУ по сравнению с исходным является его способность самопроизвольно диспергироваться в воде с образованием однородной устойчивой суспензии, что позволяет интенсифицировать технологический процесс очистки воды;

2) гидрофобизация гидролизного лигнина способствует получению сорбента для удаления поверхностно наслоенных нефтепродуктов за счет объемно-капиллярной сорбции. Образование нефтенасыщенным сорбентом твердого монолитного слоя, обладающего значительной прочностью и длительной плавучестью, обеспечивает легкость его удаления с поверхности воды и последующее использование в качестве высококалорийного топлива.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. Л. : Химия, Ленинград. отд-ние, 1984.

2. *Фрог Б. Н., Левченко А. П.* Водоподготовка. М. : Химия, 1996.

3. *Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И.* Нефтяные сорбенты. М. ; Ижевск, 2005.

4. ASTM F726 Sorbent performance of Adsorbents, 1999. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 11.02. American Society of Testing and Materials. Philadelphia, PA.

5. *Savitskaya T. A., Reznikov I. V., Shcheglov V. A.* [et al.]. Rheological properties of disperse systems based on hydrolyzed lignin and oil // J. Eng. Phys. Thermoph. 2012. Vol. 85, issue 3. P. 662–667.

6. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. : Мир, 1984.

7. *Иванец М. Г., Савицкая Т. А., Невар Т. Н., Гриншпан Д. Д.* Адсорбция додецилсульфата натрия на модифицированных угольных адсорбентах // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 11. С. 1835–1840.

8. *Иванец М.Г., Савицкая Т.А., Гриншпан Д.Д.* [и др.]. Моделирование адсорбционно-коагуляционной очистки жидких радиоактивных отходов от поверхностно-активных веществ // Журн. прикл. хим. 2012. Vol. 85. №. 1. С. 49–54.

9. *Bi H., Yin Z., Cao X.* Carbon fiber aerogel made from raw cotton: a novel, efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents // Adv. Mater. 2013. Vol. 25, № 41. P. 5916–5921.

Поступила в редакцию 24.12.2014

УДК 541.14; 535.853.31; 539.213

А. В. СТРОНСКИЙ[1], Е. И. АКИМОВА[2]

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ И СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ПОЛИМЕРОВ

[1] *Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина*
[2] *Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Молдова*

Исследовано влияние легирования переходными или редкоземельными металлами на оптические, тепловые, люминесцентные и магнитные свойства халькогенидных стекол системы As–S. Показана возможность использования многослойных нанокомпозитов на основе халькогенидных стекол (As_2S_3–Se, $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se) как регистрирующих сред для получения дифракционных решеток. Определено, что нанокомпозиты на основе халькогенидных стекол позволяют реализовывать прямую запись поверхностного рельефа или получение рельефов оптических элементов с применением селективного травления на тонких пленках полиэпипропилкарбазола.

Influence of doping by transitional or rare-earth metals on properties of As–S chalcogenide glasses was investigated. It was shown that optical, thermal, luminescent and magnetic properties of glasses can be sufficiently changed. Possibility to use multilayer nanocomposites on the base of chalcogenide glasses (As_2S_3–Se, $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se) as registering media for the fabrication of diffraction gratings has been shown. It has been defined that multilayer nanocomposites on the base of chalcogenide glasses provide possibility of direct surface relief recording or relief fabrication with the use of thin films of polyepoxypropilcarbazole and selective etching.

Ключевые слова: халькогенидные стекла; полимеры; многослойные нанокомпозиты; оптические свойства; люминесценция; магнитные свойства; дифракционные решетки.

Keywords: chalcogenide glasses; polymers; multilayer nanocomposites; optical properties; luminescence; magnetic properties; diffraction gratings.

Композиты на основе халькогенидных стекол (ХС) являются новыми материалами, перспективными для разнообразных применений в фотонике [1–9]. В работах [2–9] показано, что применение нанокомпозитов на основе ХС и полимеров позволяет повышать чувствительность и стабильность регистри-

рующих сред, решать проблемы, связанные с требованиями экологии, упрощать технологию изготовления материалов и т. п.

Получение многослойных тонкопленочных структур на основе халькогенидов с высокими значениями показателя преломления является особо привлекательным, поскольку помимо новых полезных свойств материалов [10–11] достигается и другой эффект – возможность прямого формирования поверхностного рельефа дифракционных структур без применения процессов селективного травления [12–13]. Использование ХС в фотонике затруднено в связи с их токсичностью, высоким коэффициентом термического расширения, старением и т. п. [1]. Решение этой проблемы может быть найдено при использовании композитных пленок на основе ХС и полимеров.

Особый интерес представляют ХС, легированные редкоземельными и переходными металлами, поскольку эти примеси изменяют электрические, механические и оптические свойства материала матрицы [14–17]. В результате легирования могут изменяться такие важные параметры, как показатели преломления и поглощения, величина оптической запрещенной зоны ХС [1, 14, 18].

В настоящей работе рассмотрено влияние легирования переходными и редкоземельными металлами на тепловые, структурные, оптические и магнитные свойства ХС. Рассмотрены также особенности получения нанокомпозитов на основе ХС и полимеров, их свойства и применение в качестве регистрирующих сред для записи голограммных дифракционных решеток.

I. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА ТЕПЛОВЫЕ, СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХС

Наиболее часто используются такие образующие стекла халькогенидные системы, как $GeS_2/GeSe_2$ и As_2S_3/As_2Se_3 с другими промежуточными элементами (Ga, Sb, Te) или модификаторами (S, Se, I). Под промежуточными элементами понимаются те, которые не формируют свое стекло, но являются стеклообразующими в соединениях с другими материалами. Модификаторы изменяют структуру сетки и/или помогают предотвратить расстекловывание. Небходимо отметить, что влияние легирующих примесей на структуру ХС более разнообразно, чем в случае оксидных стекол, и трудно поддается прогнозированию [1].

В настоящей работе исследовано влияние легирования переходными и редкоземельными металлами (Cr, Mn, Yb) на тепловые, структурные, оптические и магнитные свойства ХС состава As_2S_3. Об аморфной структуре стекол после легирования свидетельствует отсутствие острых пиков на рентгенограммах. Функции радиального распределения легированных и нелегированных стекол не имеют существенных различий.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры стеклования легированных и нелегированных стекол [17]. Установлено, что легирование переходными металлами и редкоземельными

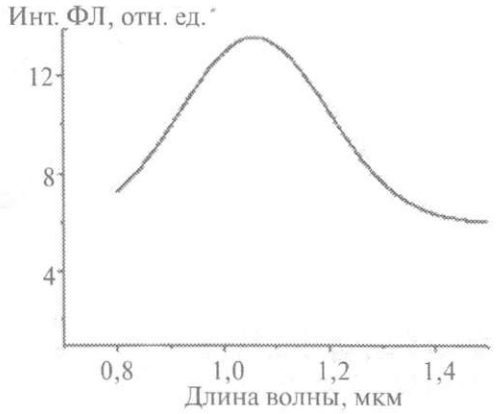


Рис. 1. Люминесценция стекол As_2S_3, легированных Cr (0,5 масс. %, $T = 77$ K). Длина волны возбуждения – 514 нм

элементами приводит к понижению температуры стеклования. Сопоставление спектров комбинационного рассеяния свидетельствует, что при введении в стекла состава As_2S_3 переходных и редкоземельных металлов наблюдается изменение относительной концентрации основных и нестехиометрических структурных элементов, характерных для стекол [17].

Пики фотолюминесценции (ФЛ) исходных стекол As_2S_3, а также стекол, легированных переходными металлами (Cr, Mn), имеют энергию, приблизительно равную половине ширины оптической запрещенной зоны, $E_{PL} \approx E_g/2$ (рис. 1). Эти пики широкие и имеют гауссову форму, что соответствует известным литературным данным [20]. В предложенной в [20] модели ФЛ при энергии, равной половине ширины запрещенной зоны, предполагается, что ФЛ возникает в результате рекомбинации электронов, захваченных антисвязывающими состояниями неправильных (и напряженных) связей в окрестности уровня Ферми около энергии половины запрещенной зоны, и дырок в состояниях урбаховского края на вершине валентной зоны. Неправильные связи (в нестехиометрических молекулярных фрагментах, содержащих гомополярные связи), по-видимому, являются доминирующими дефектами в ковалентных халькогенидных полупроводниках, таких как $As_2S(Se)_3$.

В спектрах люминесценции стекол системы As–S, модифицированных Yb, имеются две полосы в ближней ИК-области (около 980 и 1060 нм, возбуждение при длине волны 980 нм, комнатная температура). Эти полосы соответствуют переходам, которые характерны для ионов Yb^{3+}.

Халькогенидные стекла являются диамагнетиками. Введение примесей переходных и редкоземельных металлов изменяет магнитные свойства стекол. Так, ранее нами было установлено, что при полях около 5Т наблюдается зависимость $M(T)$, характерная для парамагнетиков и ферромагнетиков в парамагнитной области температур [16].

II. ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ПОЛИМЕРОВ

Пленки двухкомпонентных нанокомпозитов на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников и фталоцианинов металлов получали одновременной конденсацией компонентов на поверхность подложек в вакууме.

В качестве матрицы использовали двух- и трехкомпонентные халькогенидные стеклообразные полупроводники. При термическом испарении двух компонентов в вакууме их молекулярные пучки регистрировали раздельно с помощью кварцевого резонатора. В качестве подложек использовали кремний, германий, плавленый кварц. Морфологию поверхности пленок контролировали методом атомно-силовой микроскопии (рис. 2). Оптические свойства пленок исследовали в области 190–1100 нм. Установлено, что в случае композитов наблюдается сдвиг края пропускания в коротковолновую область. В спектрах сохраняются полосы, характерные для фталоцианинов. В окружении матрицы халькогенидного стеклообразного полупроводника атом металла может участвовать в образовании дополнительных координационных связей с атомами одного из халькогенов матрицы. Сдвиг края поглощения композитов можно объяснить образованием координационных связей металла с молекулами фталоцианина.

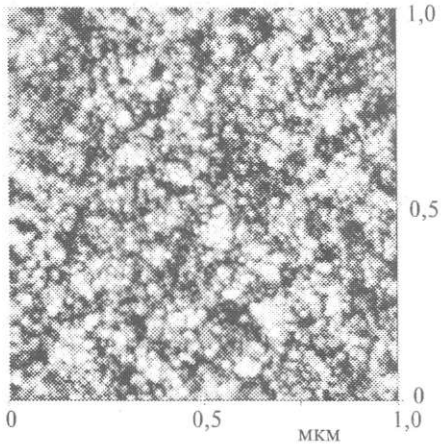


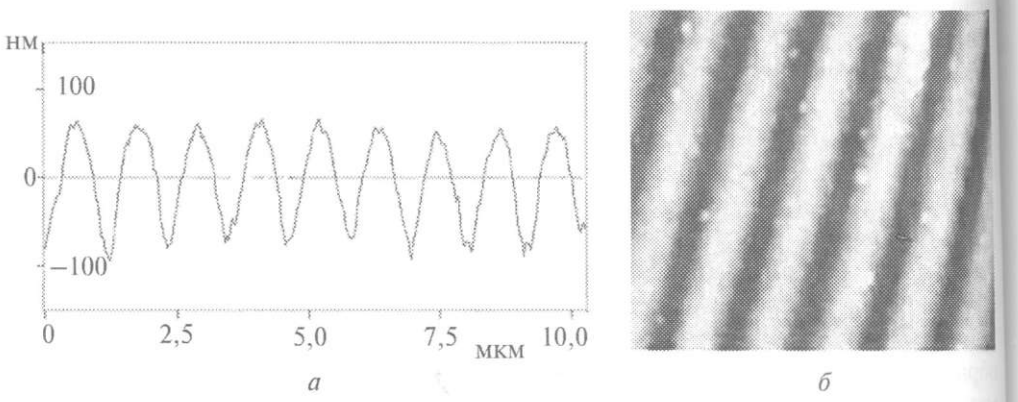
Рис. 2. АСМ изображение поверхности пленок двухкомпонентных нанокомпозитов на основе ХС и фталоцианинов металлов

В качестве исследуемого полимерного материала как регистрирующей среды был выбран полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК). Тонкие пленки были нанесены методом полива из раствора на программируемой установке центрифужного вращения, что обеспечило получение слоев с необходимой равномерностью путем соответствующего подбора условий полива, выбора растворителя и вязкости раствора.

Поскольку полимерный материал чувствителен только в УФ-области, его спектральную чувствительность было необходимо расширить до длины волны используемого лазера. Для обеспечения сдвига спектральной чувствительности в синюю область в образцы вводили сенсибилизирующий краситель – иодоформ CHI_3. Зависимость фоточувствительности нанесенных пленок от содержания иодоформа была исследована ранее [19], и было установлено, что оптимальная концентрация иодоформа составляет ~10 масс. %. Полученные пленки исследовали методами УФ-ВИД спектроскопии, оптической и атомно-силовой микроскопии. Пленки имели высокую прозрачность (>80 %) в видимой и УФ-областях. Исследования тонких пленок показали их однородность и хорошее качество поверхности.

Запись голограммных дифракционных элементов проводили при комнатной температуре при длине волны $\lambda = 473$ нм, мощность лазерного излучения составляла $W = 100$ мВт. Отношение интенсивности пучков было равно 1 : 1, пространственная частота интерференционной картины составляла

~900 лин/мм. После записи голограммных дифракционных решеток проводили селективное травление для получения поверхностного рельефа. Дифракционную эффективность в пропускании при длине волны 633 нм определяли как отношение интенсивности света первого порядка дифракции к интенсивности падающего излучения $\eta = I_1 / I_2$ 100 %. Для формирования поверхностного рельефа проводили селективное травление экспонированных слоев в четыреххлористом углероде.



а *б*

Рис. 3. Голограммные решетки, полученные на основе пленок полиэпоксипропилкарбазола:
профиль решетки (*а*), АСМ изображение поверхности решеток (*б*).
Пространственная частота ~900 лин/мм

В результате селективного травления решеток была достигнута дифракционная эффективность ~18 %. Высота рельефа полученных решеток (рис. 3, *а*) составляла ~140 нм, что дает глубину модуляции рельефа $h / d \sim 0{,}12$ (h – высота рельефа, d – период решетки). Данные атомно-силовой микроскопии показали хорошее качество рельефа решеток (рис. 3, *б*).

Полученные результаты свидетельствуют, что исследованные карбазолсодержащие тонкопленочные полимерные структуры перспективны для использования в качестве регистрирующих сред в голографии, для изготовления различных голограммных оптических элементов.

III. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

Аморфные многослойные наноструктуры ($As_{40}S_{60}$–Se, $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se) были получены вакуумным термическим испарением на вращающуюся подложку из двух изолированных испарителей с $As_{40}S_{60}$ или $Ge_5As_{37}S_{58}$ и Se при комнатной температуре в одном вакуумном цикле нанесения. Технология позволяла наносить тонкие пленки толщиной от 0,005 до 3,0 мкм. Контроль толщины в процессе термического испарения осуществляли с помощью интерференционного сенсора при длине волны $\lambda = 0{,}95$ мкм. Перекрывающаяся часть образцов состояла из чередующихся нанослоев $As_{40}S_{60}$ (или $Ge_5As_{37}S_{58}$) и Se толщиной

7–10 нм. Общее число нанослоев было ~200. Внешние и внутренние кольца слоев соответствовали Se и $As_{40}S_{60}$ (или $Ge_5As_{37}S_{58}$) соответственно. Контрольные слои Se и $As_{40}S_{60}$ (или $Ge_5As_{37}S_{58}$) наносили в то же время на подложку через маски и использовали для контроля состава и получения нужного соотношения толщин нанослоев разного состава в одном модуляционном периоде. Результирующая структура ($As_{40}S_{60}$–Se или $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se) имела общую толщину 1700–2000 нм с периодом модуляции состава 17–20 нм.

Оптическое пропускание образцов измеряли в области 200–900 нм. Значения оптических постоянных, толщины, величины запрещенной зоны были рассчитаны из данных по пропусканию с использованием метода Сванпула. Анализ проводили в рамках одноосцилляторной модели. Проводили также контроль толщины пленок методом атомно-силовой микроскопии. Структурные свойства полученных пленок исследовали методом комбинационного рассеяния и атомно-силовой микроскопии.

Запись голограммных дифракционных решеток проводили при длине волны $\lambda = 532$ нм с одновременным измерением дифракционной эффективности решеток в первом дифракционном порядке при длине волны $\lambda = 650$ нм. Типичная зависимость дифракционной эффективности решеток от времени экспозиции при записи на многослойных наноструктурах на основе халькогенидов показана на рис. 4, *а*. Дифракционная эффективность полученных решеток была в пределах 20–30 %. Методом атомно-силовой микроскопии было выявлено высокое качество поверхности решеток (рис. 4, *б*).

Полученные данные показали, что изменение характеристик многослойных наноструктур на основе халькогенидов под действием облучения может быть использовано для получения оптических элементов и записи информации.

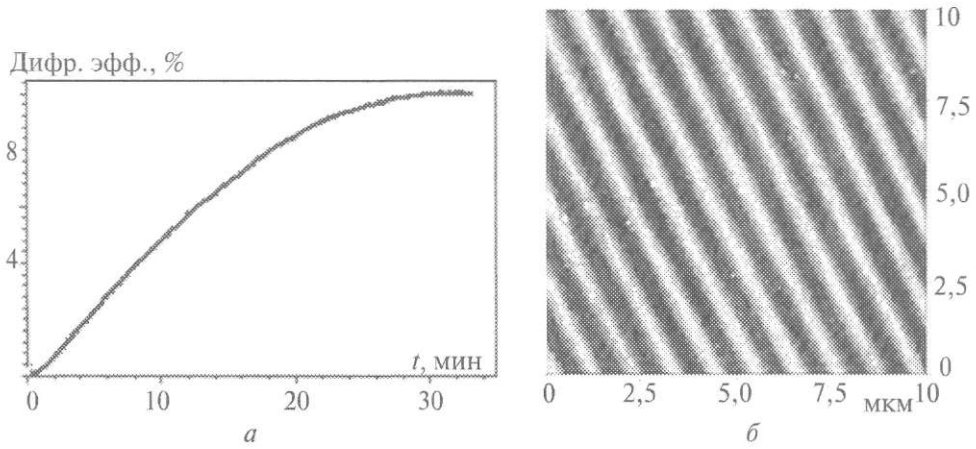


Рис. 4. Зависимость дифракционной эффективности решеток от времени экспозиции многослойной наноструктуры $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se (*а*). АСМ изображение поверхности решеток (*б*)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено влияние условий легирования переходными или редкоземельными металлами (Cr, Mn, Yb) на оптические, тепловые, люминесцентные и магнитные свойства халькогенидных стекол системы As–S. Показано, что ХС могут использоваться как матрицы для редкоземельных элементов (Yb), что обеспечивает возможность одновременного изменения люминесцентных и магнитных свойств стекол системы As–S.

Показана возможность прямой записи поверхностного рельефа без использования процессов селективного травления на тонкопленочных многослойных нанокомпозитах на основе халькогенидных стекол и получения композитов халькогенидное стекло – полимеры, фталоцианины металлов, а также возможность создания поверхностных рельефов оптических элементов с применением селективного травления, что свидетельствует о перспективности использования этих материалов в качестве высокоразрешающих регистрирующих сред для получения элементов оптики и оптоэлектроники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Стронский А. В., Тельбиз Г. М., Олексенко П. Ф.* Свойства и применения халькогенидных стекол // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2013. Т. 48. С. 30–53.

2. *Kohoutek T., Orava J., Hrdlička M.* [et al.]. Planar Quarter Wave Stacks Prepared from Chalcogenide Ge-Se and Polymer Polystyrene Thin Films // J. Phys. Chem. Solids. 2007. Vol. 68. P. 2376–2380.

3. *Balan V., Vigreux C., Pradel A.* [et al.]. Waveguides Based Upon Chalcogenide Glasses // J. Optoelectronics and Adv. Mat. 2001. Vol. 3. P. 367–372.

4. *Kim S. H., Hwangbo C. K.* Design of omnidirectional high reflectors with quarter-wave dielectric stacks for optical telecommunication bands // Applied Optics. 2002. Vol. 41. P. 3187–3192.

5. *De Corby R. G., Nguen, N. T., Dwivedi P. K.* [et al.]. Planar omnidirectional reflectors in chalcogenide glass and polymer // Optics Express. 2005. Vol. 13. P. 6228–6233.

6. *De Corby R. G., Ponnampalam N., Pai M. M.* [et al.]. High index contrast waveguides in chalcogenide glass and polymer // IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron. 2005. Vol. 11. P. 539–546.

7. *Clement T. J., Ponnampalam N., Nguen N. T.* [et al.]. Improved omnidirectional reflectors in chalcogenide glass and polymer by using the silver doping technique // Optics Express. 2006. Vol. 14. P. 1789–1793.

8. *Kohoutek T., Wagner T., Orava J.* [et al.]. Multilayer Planar Structures Prepared from Chalcogenide Thin Films of As-Se and Ge-Se Systems and Polymer Thin Films using Thermal evaporation and Spincoating Techniques // J. Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354. P. 529–532.

9. *Bormashenko E., Pogreb R., Pogreb Z.* [et al.]. Development of new infrared filters based on the «sandwich» polymer- chalcogenide-polymer composites // Physica Status Solidi B. 2009. Vol. 246. P. 1842–1865.

10. *Kim S. H., Hwangbo C. K.* Design of Omnidirectional High Reflectors with quarter-Wave Dielectric Stacks for Optical Telecommunication Bands // Optics Letters. 1998. Vol. 23. P. 1573–1575.

11. *Iovu M. S., Andriesh A. M., Buzurniuc S. A.* [et al.]. Optical properties of As_2S_3 : Pr and As_2Se_3 : Dy amorphous composites // Digest J. of Nanomaterials and Biostructures. 2007. Vol. 2, № 2. P. 201–206.

12. *Kokenyesi S.* Amorphous chalcogenide nano-multilayers: research and development // J. Optoelectronics and Adv. Mat. 2006. Vol. 8, № 6. P. 2093–2096.

13. *Stronski A., Akimova E., Paiuk A.* [et al.]. Surface relief formation in $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se nanomultilayers // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 4096, № 2. P. 43–48.

14. *Iovu M. S. , Shutov S. D. , Andriesh A. M.* [et al.]. Spectroscopic studies of bulk As_2S_3 glasses and amorphous films doped with Dy, Sm and Mn // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2001. Vol. 3, № 2. P. 443–454.

15. Trnovcova V. , Frumar I. , Lezal D. Influence of doping on physical properties of vitreous As_2Se_3 // J. Non-Cryst. Solids. 2007. Vol. 353. P. 1311–1314.

16. *Gubanova A., Kryskov Ts., Paiuk O.* [et al.]. Some magnetic properties of chalcogenide glasses As_2S_3 and As_3Se_3 doped with Cr, Mn, and Yb // Mold. J. Phys. Sci. 2009. Vol. 8, № 2. P. 178–185.

17. *Stronski A. V., Paiuk O. P., Strelchuk V. V.* [et al.]. Photoluminescence of As_2S_3 doped by Cr and Yb // Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. 2014. Vol. 17, № 4. P. 341–345.

18. *Stronski A. V., Stetsun A. I., Sklenar A., Shepeljavi P. E.* Raman spectra of Ag- and Cu photodoped $As_{40}S_{60-X}Se_X$ films // J. Non-Cryst. Solids. 2000. Vol. 270, № 1–3. P. 129–136.

19. *Andries A., Abaskin V., Achimova E.* [et al.]. Application of carbazole-containing polymer materials as recording media // Phys. Status Solidi A. 2011. Vol. 208, № 8. P. 1837–1840.

20. *Tanaka K.* Photoluminescence in chalcogenide glasses: revisited // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2013. Vol. 15, № 11–12. P. 1165–1178.

Поступила в редакцию 24.12.2014

УДК 543.253

**И. К. УСКОВА,
П. Д. ХАЛФИНА, Е. А. ЛЕВКОВИЧ**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИНИТРОФЕНОЛОВ И ФЕНОЛА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет», Кемерово, Россия

Изучено электрохимическое поведение 2,4-динитрофенола (ДНФ) и 2,5- динитрофенола на модифицированных стеклоуглеродных электродах в различных фоновых электролитах индивидуально, при раздельном или совместном присутствии и при наличии фенола. Показано влияние природы фонового электролита на аналитический сигнал 2,4- и 2,5-динитрофенолов и выявлены преимущества использования в качестве фонового электролита ацетатного буферного раствора. Установлены интервалы линейной зависимости на вольтамперных (ВАМ) кривых тока пиков обоих динитрофенолов от их концентрации в растворе. Определено влияние последовательности введения 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ в раствор на появление аналитических сигналов, количество, положение и величину пиков на ВАМ-кривых. Определены соотношения концентраций, позволяющие идентифицировать 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ при совместном присутствии. Установлено, что введение фенола позволяет получить раздельные измеряемые пики фенола, 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ на ВАМ-кривых.

The electrochemical behavior of 2,4-dinitrophenol (DNF) and 2,5-dinitrophenol on the modified glassy carbon electrode in different background electrolytes under their separate and joint presence and at the phenol availability has been studied. The influence of the nature of the background electrolyte on analytical signals of 2,4- and 2,5-dinitrophenols has been shown and the advantages of the usage of acetate buffer solution as background electrolyte have been revealed. The intervals of a linear dependence between the currents in maximums in voltammetric (VAM) curves of both DNFs and their concentration in the solution have been determined. The effect of the sequence of 2,4- and 2,5-DNFs introduction into the solution on the appearance of analytical signals, the quantity, location and magnitude of peaks on the VAM curves has been discovered. The ratio of 2,4-DNF and 2,5-DNF in solutions providing their identification under their joint presence has been evaluated. It was shown that phenol introduction provides obtaining measurable isolated peaks of phenol, 2,4-DNP and 2,5-DNP on the VAM curves.

Ключевые слова: фенол; 2,4- и 2,5-динитрофенолы; стеклоуглеродные электроды; модификация поверхности; вольтамперометрия.

Keyword: phenol; 2,4- and 2,5-dinitrophenols; glassy carbon electrodes; surface modification; voltammetry.

Одним из наиболее опасных и распространенных загрязнений природной среды является фенол, а также его алкильные гомологи, хлор- и нитропроизводные фенола. Препараты на основе фенола широко используются практически во всех областях промышленности и народного хозяйства. Предельно допустимая концентрация фенола в местах водопользования составляет 1 мкг/дм^3, а суммарное содержание фенола и его производных должно быть не более 0,5 мкг/ дм^3. В России ПДК нитрофенолов в 200–500 раз больше, чем фенола [1]. Прямое определение нитрофенолов на уровне ПДК часто осложнено недостаточной чувствительностью методов анализа. Для снижения нижней границы чувствительности определения нитрофенолов в водах применяются комбинированные варианты разделения и концентрирования, что приводит к увеличению временных затрат, усложнению и удорожанию анализа. Вольтамперометрический метод анализа позволяет определять фенол и нитрофенолы на уровне ПДК без предварительного концентрирования. Для определения нитрофенолов предлагается метод вольтамперометрии с использованием стеклоуглеродных электродов (СУЭ) на фоне диметилформамида в присутствии перхлората натрия [2], циклической вольтамперометрии на модифицированном наночастицами золота СУЭ [3] и Au-электроде, модифицированном ZnO и α-Fe_2O_3 [4]. Изучено вольтамперометрическое (ВАМ) поведение 2,4- и 2,5-динитрофенола (ДНФ) на угольно-пастовых электродах (УПЭ), модифицированных полимерными сорбентами серии Порапак. При проведении вольтамперометрических исследований после накопления на УПЭ исследуемые динитросоединения восстанавливаются с образованием двух четких пиков от –0,01 до –0,65 В в зависимости от природы заместителей и их взаимного расположения в ядре [5, 6]. Однако изготовление УПЭ с воспроизводимыми характеристиками достаточно сложно и трудоемко. Для исследования поведения фенола вольтамперометрическим методом применяются также электрохимически модифицированные стеклоуглеродные электроды (СУЭ), что позволяет регистрировать аналитический сигнал фенола на уровне ПДК [7, 8].

Настоящая работа посвящена изучению электрохимического поведения модифицированного стеклоуглеродного электрода в растворах 2,5-динитрофенола и 2,4-динитрофенола для выяснения возможности и условий их аналитического определения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Количественное определение ДНФ проводили на «Анализаторе вольтамперометрическом ТА-4», представляющем собой комплекс из вольтамперометрического прибора и IBM – совместного персонального компьютера с установленным пакетом программ ТА-4. Для ВАМ-исследований применяли трехэлектродную ячейку, состоящую из идентичных электрохимически модифицированных стержневых стеклоуглеродных электродов. Электрохимическую обработку СУЭ проводили в течение 30 с стабилизированным током с помощью внешнего источника тока в водном 0,1 растворе М КОН с добавлением ацетона в объемном соотношении 19 : 1 [4].

В качестве фонового раствора использовали 0,2 М раствор K_2HPO_4 и раствор ацетатного буфера (pH 4,5). Потенциал накопления $E_{нак} = 0{,}0$ В, время накопления $\tau_{нак} = 100$ с. Стандартные растворы 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ готовили по точной навеске из 97 масс. % порошка растворением в этаноле, стандартные растворы фенола – разбавлением этанолом из Государственного стандартного образца 7270-96 с аттестованным значением массовой концентрации фенола 1,00 мг/см^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании в качестве фонового электролита ацетатного буферного раствора наблюдается фоновая кривая без пиков с рабочей областью потенциалов от –0,1 до +1,5 В. В растворе гидрофосфата калия рабочая область потенциалов сужается и составляет от –0,1 до +1,3 В. Вид ВАМ-кривых приведен на рис. 1.

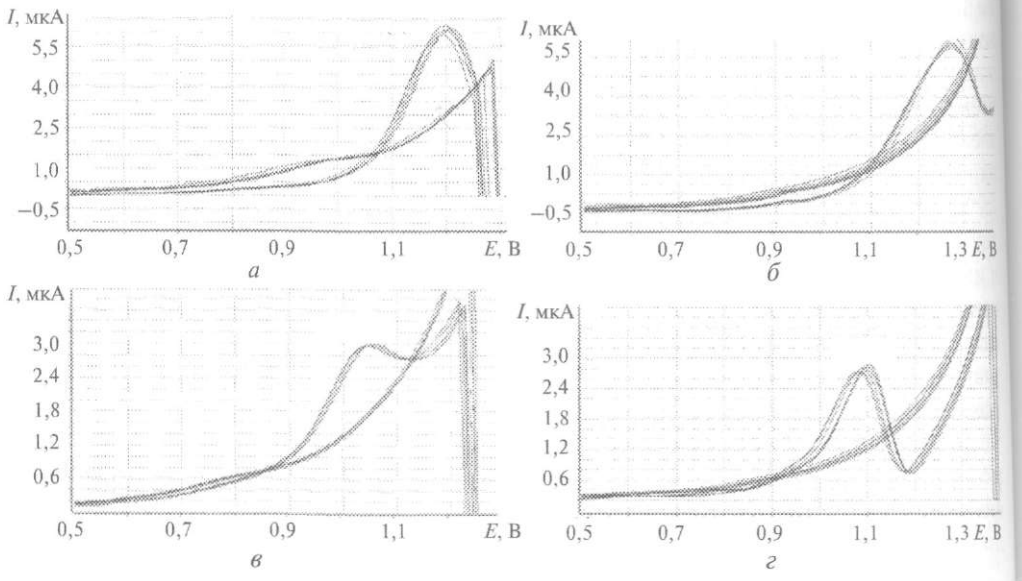


Рис. 1. Вид вольтамперных кривых, иллюстрирующих поведение электрохимически модифицированных СУЭ в растворах динитрофенолов: *а*, *в* – фосфатный буферный раствор, *б*, *г* – ацетатный буферный раствор; *а*, *б* – 2,4-ДНФ; *в*, *г* – 2,5-ДНФ

При введении стандартного раствора 2,4-ДНФ в растворы фоновых электролитов на вольтамперных кривых наблюдается аналитический сигнал в виде пика ($E_{2,4\text{-ДНФ}} = 1{,}250 \pm 0{,}150$ В), величина которого возрастает при увеличении концентрации 2,4-ДНФ. Зависимость тока пика от концентрации линейна в интервале концентраций $c = (0{,}5\text{–}4{,}0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3.

При введении стандартного раствора 2,5-ДНФ в растворы фоновых электролитов на вольтамперных кривых наблюдается аналитический сигнал в виде пика ($E_{2,5\text{-ДНФ}} = 1{,}100 \pm 0{,}110$ В), величина которого возрастает при увеличении концентрации 2,5-ДНФ. Зависимость тока пика от концентрации линейна в интервале концентраций $C = (0{,}5–4{,}0) \cdot 10^{-6}$ моль/дм^3.

Учитывая сложности измерения аналитического сигнала в фосфатном фоновом электролите, дальнейшие исследования проводили с использованием ацетатного буферного раствора.

Изучено взаимное влияние динитрофенолов и фенола при их совместном присутствии на вид ВАМ-кривых. Добавление к ацетатному буферному раствору смеси 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ в соотношении 1 : 1 приводит к образованию суммарного широкого пика без выраженных вершин на ВАМ-кривой ($E = 1{,}100$ В). При увеличении концентрации 2,4-ДНФ до соотношения 3 : 1 наблюдается разделение вершин пиков, однако аналитический сигнал трудноизмерим.

Введение фенола в смешанный раствор позволяет получить раздельные измеряемые пики фенола, 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ на вольтамперной кривой. Так, при добавлении фенола к $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ М раствору 2,5-ДНФ (при соизмеримой концентрации веществ) на ВАМ-кривых наблюдается два раздельных пика при потенциалах $E_{Ф} = 0{,}690$ В и $E_{2,5\text{-ДНФ}} = 1{,}120$ В (рис. 2, *а*). Увеличение концентрации фенола в десять раз не оказывает влияния на положение пика ДНФ ($E = 1{,}110 \pm 0{,}010$ В), при этом величина пика ДНФ уменьшается ~ на 18 %. Дальнейшее увеличение концентрации фенола приводит к резкому уменьшению тока пика ДНФ, что, скорее всего, связано с заполнением активной поверхности СУЭ.

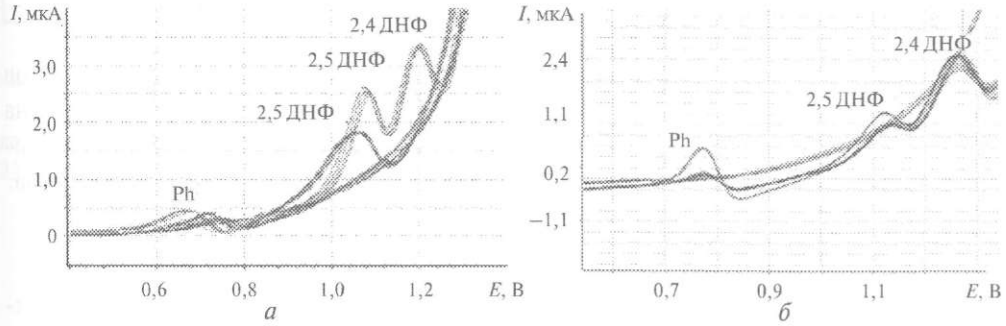


Рис. 2. ВАМ-кривые, иллюстрирующие поведение электрохимически модифицированного СУЭ в растворах фенола и динитрофенолов при совместном присутствии:
а – введение фенола в смешанный раствор динитрофенолов;
б – обратный порядок введения растворов

Последовательность введения анализируемых веществ (фенол, 2,5-ДНФ, 2,4-ДНФ) в раствор влияет на вид аналитических сигналов. Так, введение стандартного раствора 2,5-ДНФ в раствор, содержащий фенол, приводит

к образованию двух пиков при потенциалах $E_{Ф} = 0{,}720$ В и $E_{2,5\text{-ДНФ}} = 1{,}040$ В на ВАМ-кривой (рис. 2, *б*). При этом пик фенола смещается в анодную область на ~0,07 В и уменьшается величина пика. Добавление стандартного раствора 2,4-ДНФ к такой системе приводит к появлению на ВАМ-кривой пика фенола $E_{Ф} = 0{,}740$ В и суммарного пика динитрофенолов с разделенными вершинами $E_{2,5\text{-ДНФ}} = 1{,}080$ В и $E_{2,4\text{-ДНФ}} = 1{,}200$ В (рис. 2, *б*).

При одновременном введении фенола и динитрофенолов в фоновый раствор на ВАМ-кривой наблюдается три раздельных измеряемых пика с явно выраженными вершинами, дальнейшее добавление фенола незначительно влияет на параметры аналитических сигналов динитрофенолов (см. рис. 2, *б*). Концентрации компонентов, их соотношение в исследуемом растворе и потенциалы пиков приведены в таблице.

Характеристики вольтамперометрического определения фенола и динитрофенолов при совместном присутствии

Вещество	Концентрация фенола, М	Потенциалы пиков, В	Соотношение концентраций
Фенол	$1{,}02 \cdot 10^{6}$	0,670	
Фенол 2,5-ДНФ	$1{,}81 \cdot 10^{6}$	0,730 1,050	1 : 2
Фенол 2,5-ДНФ 2,4-ДНФ	$5{,}43 \cdot 10^{6}$	0,720 1,080 1,280	1 : 2 : 6

Результаты свидетельствуют, что последовательность введения растворов фенола и динитрофенолов в ацетатный буфер влияет на положение пиков на вольтамперограммах, что связано с различной способностью электрохимически модифицированного электрода адсорбировать анализируемые вещества.

ВЫВОДЫ

1. Показана перспективность использования электрохимически модифицированного СУЭ для вольтамперометрического исследования поведения фенола и динитрофенолов в водных растворах, содержащих ацетатный буферный раствор в качестве фонового электролита.

2. Выявлено, что введение фенола в растворы динитрофенолов обеспечивает появление на вольтамперограммах раздельных пиков, принадлежащих фенолу и каждому из его изученных производных. В отсутствие фенола пики плохо разделяются.

3. Определено, что последовательность введения растворов фенола и динитрофенолов в ацетатный буфер влияет на положение пиков на вольтампе-

рограммах, что связано с различной адсорбционной способностью электрохимически модифицированного электрода к анализируемому веществу.

4. Найдены условия регистрации пиков 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ (электрохимически модифицированный СУЭ, фоновый электролит – ацетатный буферный раствор, интервал потенциалов регистрации ВАМ-кривых от –0,1 до +1,5 В, добавление фенола в соотношении 1 : 2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Митрюшкин К. П.* [и др.]. Справочник по охране природы / под ред. К. П. Митрюшкина. М. : Лесная пром-сть, 1980.

2. *Конарев А. А.* Пат. 2159424 РФ: МПК GO1N27/48, № 98123445/28 ; дата публ. : 20.11.2000.

3. *Lin Chu, Lu Han, Xiaoli Zhang.* Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode // J. Appl. Electrochem. 2011. Vol. 41. P. 687–694.

4. *Kulvinder Singh, Appanjeet Kaur, Ahmad Umar* [et al.]. A comparision on the performance of zinc oxide and hematite nanoparticles for highly selective and sensitive detection of para-nitrophenol // J. Appl. Electrochem. 2015. Vol. 45. P. 253–261.

5. *Сапельникова С. В., Кузьмина Н. В., Майстренко В. Н., Кудашева Ф. Х.* Концентрирование нитросоединений при вольтамперометрическом определении на угольных пастовых электродах // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 5. С. 532–537.

6. *Кузьмина Н. В., Сапельникова С. В., Майстренко В. Н., Кудашева Ф. Х.* Механизм накопления ароматических нитросоединений в объеме угольно-пастового // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы II Всерос. науч. конф. Томск, 2002. С. 123–125.

7. *Ускова И. К., Булгакова О. Н.* Циклическая вольтамперометрия фенола // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 6. С. 604–609.

8. *Ускова И. К. Булгакова О. Н.* Изучение условий вольтамперометрического определения фенола на уровне ПДК // Вестн. Кемеров. гос. ун-та. 2014. Т. 58, № 2. С. 226–231.

Поступила в редакцию 01.12.2014

УДК 621.357.7+537.311:31

А. С. ФЕДОТОВ[1], С. К. ПОЗНЯК[2], Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ[2], И. А. СВИТО[1], В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ[1], А. В. МАЗАНИК[1], А. К. ФЕДОТОВ[1], Т. В. ГАЕВСКАЯ[2]

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА

[1] *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2] *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Изучены пленки висмута, полученные разными методами: электрохимическим осаждением, центробежным затвердеванием либо электрохимическим осаждением с последующим отжигом. С помощью рентгенодифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии исследована структура пленок, определены размеры зерен и текстура. Измерены удельное сопротивление, магнитосопротивление, коэффициент Зеебека, коэффициент Холла в диапазоне температур 4–300 K и магнитных полей до 8 Тл. Рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда. Различия в электрофизических свойствах исследованных пленок висмута объяснены разными механизмами рассеяния носителей заряда.

Bismuth films fabricated by different methods such as electrochemical deposition, melt spinning and electrochemical deposition with further annealing, have been studied. Films structure, grain size and texture were investigated using XRD and SEM methods. Resistivity, magnetoresistance, Seebeck coefficient, Hall coefficient were measured in the temperature range from 4 to 300 K under magnetic field up to 8 T. Charge carriers concentration and mobilities were calculated. The difference in the electrophysical properties of the bismuth films studied was explained by different mechanisms of charge carrier scattering.

Ключевые слова: пленки висмута; электрохимическое осаждение; центробежное затвердевание; структура; электрофизические свойства.

Keywords: bismuth films; electrochemical deposition; melt spinning; structure; electrophysical properties.

Висмут – полуметалл, обладающий низкой концентрацией и высокой подвижностью носителей заряда, что связано с его специфической зонной структурой: непараболическим законом дисперсии для электронов и перекрытием валентной зоны и зоны проводимости. Висмут проявляет очень сильные диамагнитные свойства, что позволяет использовать его для защиты от магнитного поля, а также в качестве компонента датчиков магнитного поля. На основе висмута синтезируются многие промышленные термоэлектрические матери-

алы (сплавы с теллуром, сурьмой и т. д.), работающие в низком и среднем температурном диапазоне (до 500 K) [1].

Поликристаллические пленки сохраняют многие из характерных свойств монокристаллов [2, 3], но их приготовление гораздо дешевле и проще. Тем не менее поликристаллические пленки висмута недостаточно хорошо изучены по сравнению с монокристаллами [4].

Цель настоящей работы заключалась в получении пленок висмута различными методами, исследовании их структуры, морфологии и электрофизических характеристик (удельное электросопротивление, магнитосопротивление, эффекты Холла и Зеебека), а также проведении расчетов концентрации и подвижности носителей заряда.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез пленок висмута методом электрохимического осаждения. Электроосаждение висмута проводили из оптимизированного скоростного электролита, содержащего, моль/л: $Bi(ClO_4)_3$ – 0,174 и $HClO_4$ – 3. Для приготовления электролита гидроксид висмута растворяли в горячей концентрированной хлорной кислоте при интенсивном перемешивании и разбавляли дистиллированной водой до требуемой концентрации. Пленки висмута толщиной 70 мкм (далее обозначены как пленки ЭХ) электрохимически осаждали на прямоугольные пластины из гибкого одностороннего фольгированного текстолита в гальваностатическом режиме при плотности тока 2,5 А/дм^2 с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro. Электроосаждение проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании электролита магнитной мешалкой. В качестве анода использовали стержни из висмута (чистота 99,6 %). Электроосажденные Bi-покрытия промывали дистиллированной водой и затем отделяли от подложки посредством ее изгибания под струей воды. Для увеличения размеров микрокристаллитов проводили термообработку полученных пленок висмута (далее обозначенных как пленки ОЭХ) при температуре 540±0,5 K в течение 5–6 ч в запаяных ампулах в среде инертного газа (He).

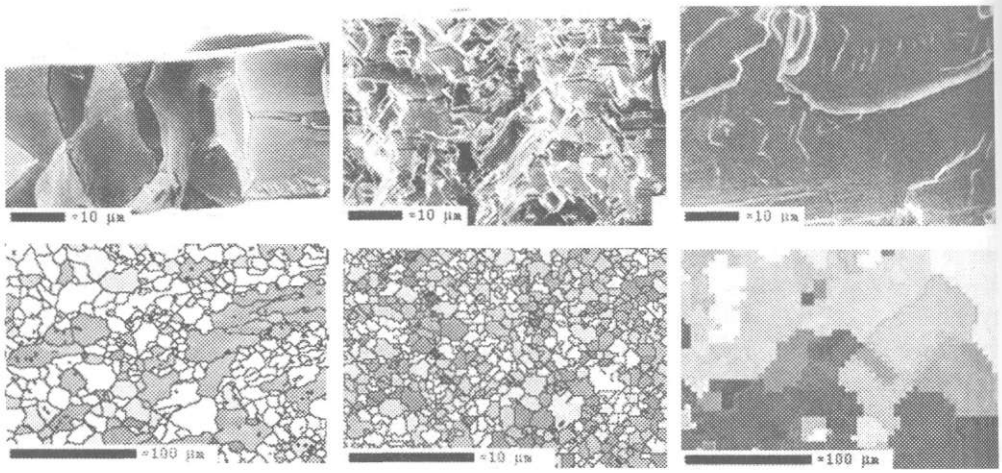
Синтез пленок висмута методом центробежного затвердевания. Для синтеза пленок методом центробежного затвердевания (далее обозначены как пленки ЦЗ) использовали висмут чистотой 99,9999 %. Расплав висмута наносили на внутреннюю полированную поверхность вращающегося с частотой 20 с$^{-1}$ медного цилиндра диаметром 20 см, что обеспечивало скорость охлаждения порядка 10^6–10^7 K/с [5, 6].

Методы исследования структуры, морфологии и электрофизических свойств пленок висмута. Исследование морфологии и зеренной структуры образцов проводили на электронном микроскопе LEO 1455VP с приставкой для измерения дифракции отраженных электронов. Перед исследованием зеренной структуры методом дифракции отраженных электронов с помощью СЭМ поверхность висмутовых пленок подвергали очистке в ультразвуковой ванне и полировке.

Рентгенофазовый анализ пленок выполняли на дифрактометре PanAnalytical Empyrean с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения. Удельное сопротивление (ρ), магнитосопротивление (МС), постоянную Холла (R_H) и коэффициент Зеебека (S) определяли в интервале температур 2–300 К и в магнитных полях до 8 Тл с помощью бескриогенной системы High Field Measurement System (Cryogenic Ltd). Источник постоянного тока Sub-Femtoamp Remote SourceMeter Keithley 6430 служил для прецизионного задания тока через образец, что обеспечивало измерение сопротивления в диапазоне 100 мкОм – 20 ГОм с точностью 0,1 %. Температура образцов стабилизировалась с точностью не хуже 0,005 К с помощью контроллера-измерителя LakeShore 331.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура висмутовых пленок. Из рис. 1 видно, что линейный размер зерен Bi (l_G) для пленок ЦЗ изменяется в пределах от 5 до 15 мкм, в то время как для пленок ЭХ зерна значительно мельче (l_G ~ 0,5–1,5 мкм). Линейная плотность межзеренных границ в направлении протекания тока при проведении электрофизических измерений была оценена как 0,11 мкм$^{-1}$ для пленок ЦЗ и 1,4 мкм$^{-1}$ для пленок ЭХ. Как следует из рис. 1, *б*, *в*, в результате отжига размер зерен в пленках ЭХ возрастает более чем на порядок, что делает их структуру более похожей на структуру пленок ЦЗ.



а *б* *в*

Рис. 1. СЭМ-снимки границ зерен (сверху) и изображения поперечного сечения в режиме дифракции отраженных электронов (снизу) в пленках висмута ЦЗ (*а*), ЭХ (*б*) и ОЭХ (*в*)

Отжиг пленок ЭХ ведет к изменению ориентации зерен. Согласно данным рентгенодифракционного анализа (рис. 2) в пленках ЦЗ и пленках ЭХ 67 и 39 % зерен соответственно имеют преимущественную ориентацию <012> к плоско-

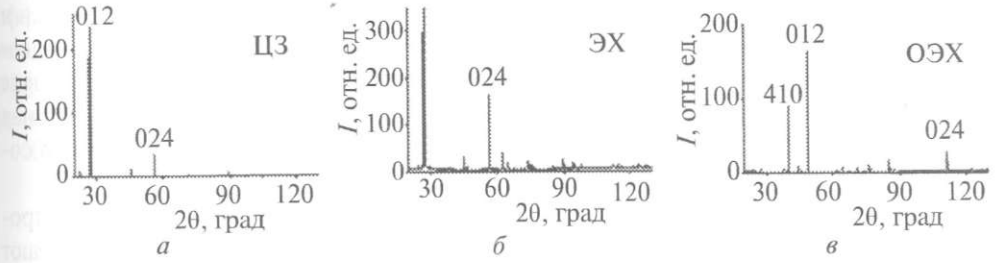


Рис. 2. Рентгенограммы пленок висмута ЦЗ (*а*), ЭХ (*б*), ОЭХ (*в*)

сти пленки. После отжига в пленках ЭХ преимущественная ориентация выражена гораздо слабее, что ведет к увеличению изотропии транспортных свойств.

Электрофизические свойства. Для пленок изученных типов наблюдается различный характер температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ (рис. 3, *а*). Кривая $\rho(T)$ для пленок ЭХ имеет вид, характерный для классических полупроводников, для которых $(d\rho/dT) < 0$, в то время как для пленок ЦЗ и ОЭХ зависимость $r(T)$ имеет вид, характерный для металлов (с положительным знаком $d\rho/dT$).

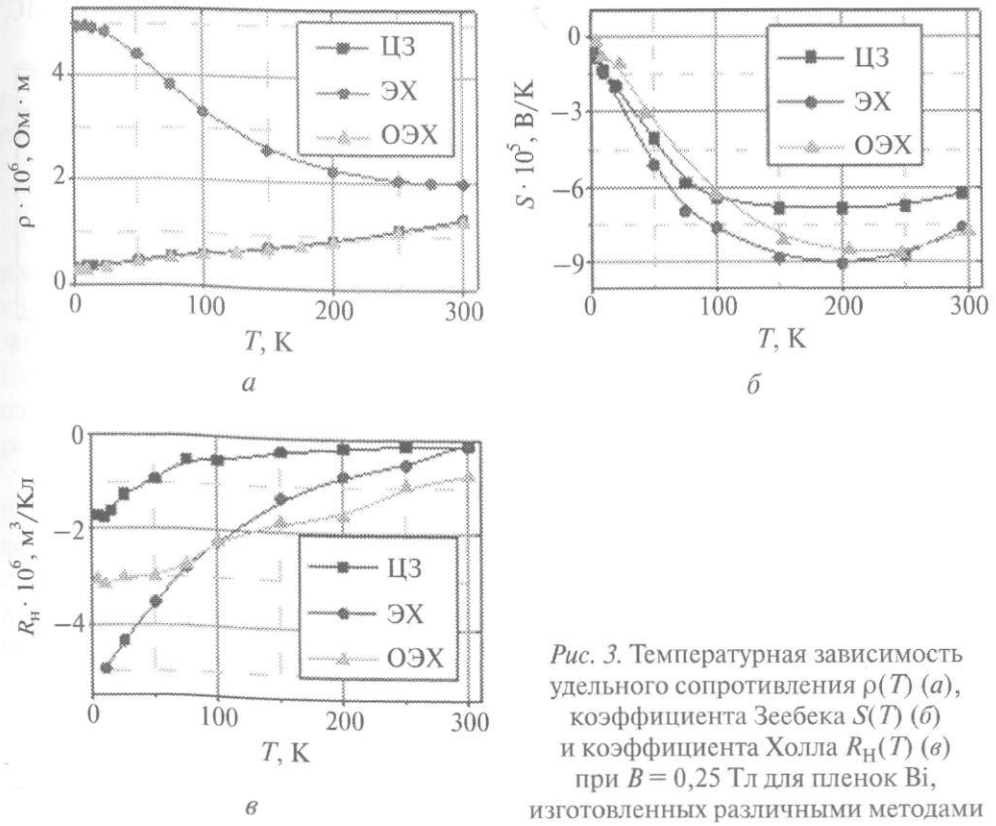


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ (*а*), коэффициента Зеебека $S(T)$ (*б*) и коэффициента Холла $R_H(T)$ (*в*) при $B = 0{,}25$ Тл для пленок Bi, изготовленных различными методами

Коэффициент Зеебека S для всех изученных типов пленок отрицателен и имеет максимум по модулю при $T \sim 200$ К (рис. 3, *б*). При температурах, близких к комнатной, абсолютные значения S для пленок ЦЗ несколько меньше по сравнению с пленками, полученными методами ЭХ и ОЭХ. Постоянная Холла также отрицательна и уменьшается с температурой (рис. 3, *в*), что согласуется с результатами, полученными в [6, 7].

Было обнаружено, что при 4 К величины относительного магнитосопротивления МС ($\Delta\rho/\rho_0 = (\rho(B) - \rho(0))/\rho(0)$) в магнитном поле $B = 8$ Тл достигают около 4500 для пленок ОЭХ, тогда как для пленок ЦЗ $\Delta\rho/\rho_0 \sim 1600$ и для пленок ЭХ $\Delta\rho/\rho_0 \sim 12$ (рис. 4). При анализе МС следует принять во внимание следующие факторы. При высоких температурах средняя длина свободного пробега электронов l заметно меньше линейного размера зерен l_G (из-за большого числа фононов), так что фононы являются основным лимитирующим фактором длины свободного пробега, приводя к снижению относительного МС [8]. При низких температурах, когда l становится сравнимой с l_G, роль рассеяния на границах зерен возрастает.

Температурные зависимости концентраций ($n = p$) и подвижностей электронов и дырок (μ_n и μ_p) были рассчитаны с помощью двух различных систем уравнений. В одном случае использовались результаты измерения МС,

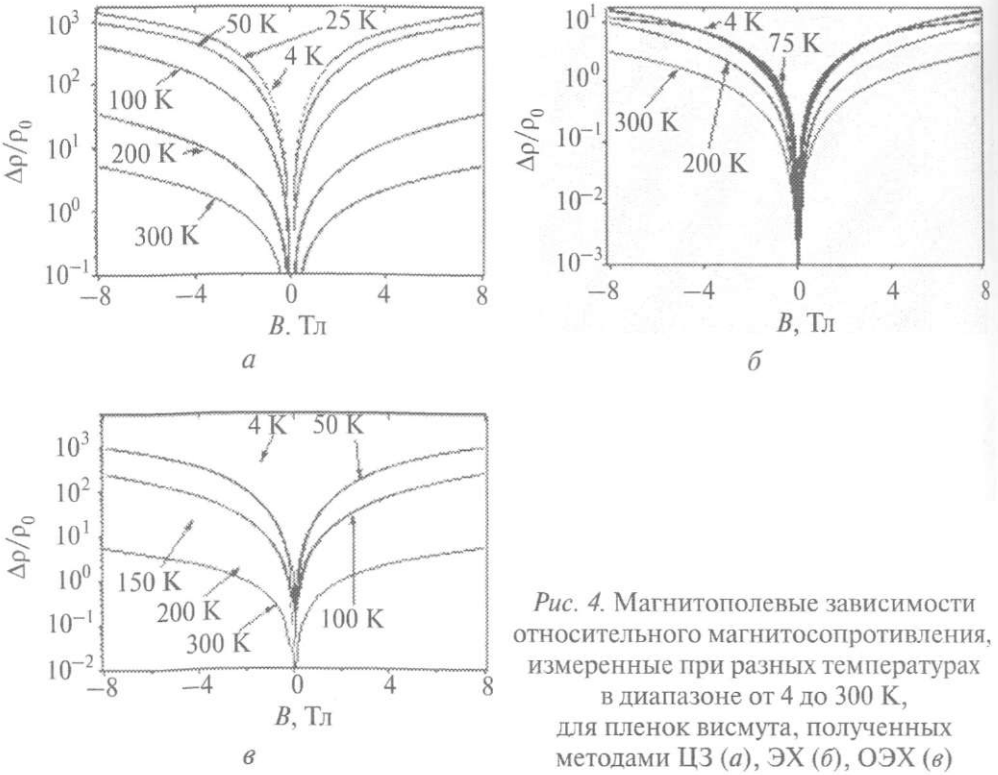


Рис. 4. Магнитополевые зависимости относительного магнитосопротивления, измеренные при разных температурах в диапазоне от 4 до 300 К, для пленок висмута, полученных методами ЦЗ (*а*), ЭХ (*б*), ОЭХ (*в*)

эффекта Холла и удельной электропроводности (система А, включающая приведенные ниже уравнения (1), (2) и (4)), в другом – результаты измерения МС, эффекта Зеебека и удельной электропроводности (система Б, включающая уравнения (1), (3) и (4)).

Согласно [9] в слабых магнитных полях

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B B^2} = \frac{9\pi}{16}\left(\frac{(3r+3/2)!}{((r+3/2)!^3}\,\frac{p\mu_p^3 + n\mu_n^3}{p\mu_p + n\mu_n} - \left(\frac{(2r+3/2)!}{((r+3/2)!^2}\,\frac{p\mu_p^2 + n\mu_n^2}{p\mu_p + n\mu_n}\right)^2\right), \tag{1}$$

где B – индукция магнитного поля, $r = 1/2$ – фактор рассеяния (в предположении рассеяния на акустических фононах).

В пределе исчезающего поля эффективный коэффициент Холла может быть выражен как [10]:

$$R_H = \frac{r_H}{e}\,\frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}, \tag{2}$$

где фактор Холла r_H обычно близок к 1 и слабо зависит от фактора рассеяния r.

Коэффициент Зеебека определяется правилом Матиссена [11, 6, 12]:

$$S = \frac{S_p\sigma_p + S_n\sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n}, \tag{3}$$

где σ_n и σ_p – электронный и дырочный вклады в удельную проводимость. Последняя, как известно, может быть записана в виде

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_n = ep\mu_p + en\mu_n. \tag{4}$$

Парциальный коэффициент Зеебека для дырок S_p рассчитывался в предположении параболического закона дисперсии согласно [5]. Для расчета парциального коэффициента Зеебека для электронов S_n была использована модель Лэкса, учитывающая непараболичность закона их дисперсии [5, 13]. Использованные в расчетах температурные зависимости ширины запрещенной зоны (L-точки) и энергий Ферми для электронов и дырок были взяты из работы [5].

Зависимости $n(T)$, $\mu_n(T)$ и $\mu_p(T)$, рассчитанные с помощью систем уравнений А и Б для различных типов пленок, представлены на рис. 5 и 6. Из рис. 5 видно, что концентрации электронов (дырок) монотонно возрастают для нелегированных монокристаллов Bi. Концентрации носителей заряда, рассчитанные для пленок Bi, полученных разными методами, различаются незначительно (в пределах экспериментальных погрешностей измерений), что указывает на правильность проведенного анализа.

Как видно из рис. 6, подвижность носителей для мелкозернистых пленок ЭХ слабо зависит от температуры, в то время как для пленок ЦЗ и ОЭХ наблюдается заметно более резкая зависимость для всей исследованной области температур.

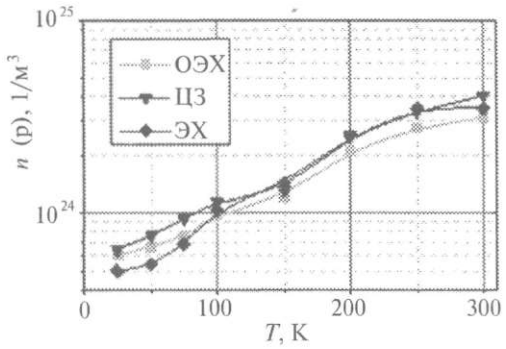
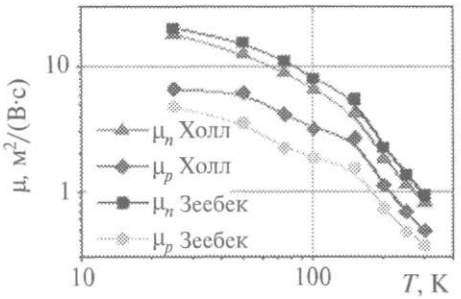
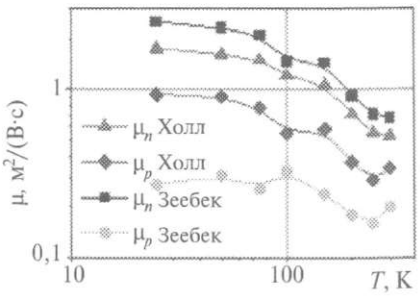


Рис. 5. Температурные зависимости концентрации носителей заряда для пленок висмута, полученных различными методами

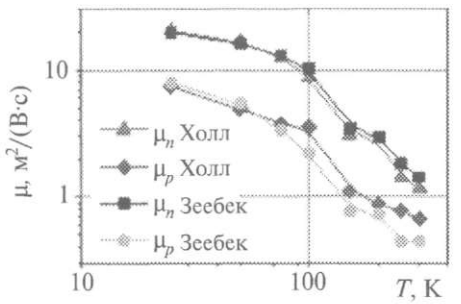
Полученные результаты можно интерпретировать, предполагая два основных механизма рассеяния носителей заряда: слабо зависящее от температуры рассеяние на границах зерен и возрастающее с повышением температуры рассеяние на фононах [13]. Поскольку в пленках ЭХ линейная плотность границ зерен гораздо выше, можно предположить, что в них доминирует рассеяние на границах зерен, в то время как для пленок ЦЗ и ОЭХ – на фононах. Это объясняет заметное расхождение между подвижностями, рассчитанными с помощью систем уравнений А и Б в приближении рассеяния на акустических фононах для пленок ЭХ (рис. 6, *б*), и малое расхождение для пленок ЦЗ и ОЭХ (рис. 6, *а, в*).



а



б



в

Рис. 6. Температурные зависимости подвижностей электронов и дырок, рассчитанные из систем уравнений А и Б, для пленок ЦЗ (*а*), ЭХ (*б*) и ОЭХ (*в*)

Различие плотности границ зерен объясняет также принципиально различные температурные зависимости сопротивления для крупно- и мелкозернистых пленок (рис. 3, *а*). Как видно из рис. 5, концентрация носителей заряда увеличивается в 5–7 раз в диапазоне от 25 до 300 K для всех типов пленок. В то же время подвижность носителей в мелкозернистых пленках ЭХ уменьшается с температурой лишь в 2–3 раза, тогда как в случае крупнозернистых пленок ЦЗ и ОЭХ – более чем на один порядок величины. Поэтому для пленок ЭХ температурная зависимость сопротивления должна определяться в основном температурной зависимостью концентрации носителей. Напротив, в крупнозернистых пленках ЦЗ и ОЭХ, где подвижности носителей быстро снижаются с увеличением температуры, температурная зависимость сопротивления определяется главным образом температурной зависимостью подвижностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование удельного сопротивления, магнитосопротивления, коэффициентов Зеебека и Холла в диапазоне температур от 4 до 300 K, а также расчеты, основанные на этих данных, показали корреляцию между электрическими свойствами и структурой зерен поликристаллических пленок висмута, полученных методом центробежного затвердевания из расплава и методом электрохимического осаждения. Концентрации и подвижности носителей заряда были рассчитаны в предположении доминирующего механизма рассеяния на фононах с использованием модели Лэкса с непараболическим законом дисперсии для электронов. Эти оценки позволили определить роль рассеяния носителей на границах зерен и объяснить температурные зависимости электрофизических характеристик.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Issi J.-P.* Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano. Thermoelectric properties of the Group V Semimetals / ed. D. M. Rowe. Boca Raton : Taylor and Francis, 2006.

2. *Caballero-Calero O., Díaz-Chao P., Abad B.* [et al.]. Improvement of bismuth telluride electrodeposited films by the addition of sodium lignosulfonate // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 123, № 5. P. 117–126.

3. *Tan M., Deng Y., Hao Y.* Improved thermoelectric performance of a film device induced by densely columnar Cu electrode // Energy. 2014. Vol. 70. P. 143–148.

4. *Henini M.* Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production / Elsevier Inc. 2013. P. 139–159.

5. *Boettinger W. J., Perepezko J. H., Liebermann H. H.* Rapidly solidified alloys: processes, structures, properties, applications / ed. J. A. Schwarz, C. I. Contescu, K. Putyera. N. Y. : Marcel Dekker Inc. 1993. P. 17–78.

6. *Gallo C. F., Chandrasekhar B. S., Sutter P. H.* Properties of bismuth single crystals // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34, № 1. P. 268–273.

7. *Kochowski S.; Opilski A.* Concentration and mobility of charge carriers in thin polycrystalline films of bismuth // Thin Solid Films. 1978. Vol. 48, № 3. P. 345–351.

8. *Jeun M. H., Lee K. I., Lee W. Y.* Magnetoresistance in semimetallic bismuth thin films // J. Korean. Phys. Soc. 2005. Vol. 46. P. 80–82.

9. *Seeger K.* Semiconductor Physics: An Introduction / Berlin: Springer. 2004. P. 62–68.

10. *Ehrstein J. R.* Nondestructive Evaluation of Semiconductor Materials and Devices / ed. J. N. Zemel. N. Y. : Plenum Press. 1979. P. 1–66.

11. *Nakamura D., Murata M., Yamamoto H.* [et al.]. Thermoelectric properties for single crystal bismuth nanowires using a mean free path limitation model // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110. P. 053702.

12. *Lax B., Mavroides J. G., Zeiger H. J.* [et al.]. Infrared magnetoreflexion in bismuth. Highfields // Phys. Rev. Lett. 1960. Vol. 5, № 6. P. 241–243.

13. *Heremans J., Hansen O. P.* Influence of non-parabolicity on intravalley electron-phonon scattering; the case of bismuth // J. Phys. Chem. 1979. Vol. 12. P. 3483–3496.

Поступила в редакцию 02.02.2015

УДК 543.422 + 621.357

К. В. ЧЕРНЯКОВА[1], Р. КАРПИЧ[2], С. М. ЗАВАДСКИЙ[1], Е. КОВГЕР[2], О. Н. ПОКЛОНСКАЯ[3]

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ В ПОРИСТОМ АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

[1] *Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь*
[2] *Государственный научно-исследовательский институт Центр физических наук и технологии, Вильнюс, Литва*
[3] *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Методами ИК- и ЭСР-спектроскопии исследованы особенности структуры и состояния углеродсодержащих компонентов в пористом анодном оксиде алюминия, полученном в водном растворе винной кислоты в гальваностатическом режиме, а также их превращения при термическом отжиге. Установлено, что массовая доля углерода в неотожженных образцах составляет 3,2 %. В исходном и отожженных на воздухе при 200–700 °С образцах анодного оксида алюминия присутствуют объемные полимерные структуры из атомов углерода в sp^2- и sp^3-конфигурациях с преобладанием атомов в sp^2-гибридном состоянии. Регистрировались сигналы ЭСР, обусловленные электронами, локализованными на оборванных связях четырех- и трехкоординированных атомов углерода. Для неотожженного углеродсодержащего анодного оксида алюминия g-фактор равен 2,0033, ширина линии $\Delta B = 0{,}68$ мТл.

The effect of heat treatment on structural and chemical changes in carbon-bearing components in anodic alumina formed in aqueous solution of tartaric acid in galvanostatic mode was studied by FTIR and ESR spectroscopy. It was also established that in as-anodized samples carbon content is about 3.2 % (wt.). In as-anodized and heat treated in air at 200–700 °C samples there are three-dimensional polymeric structures built of sp^2 and sp^3 hybridized carbon atoms; and sp^2 type threefold coordinated bonds are dominated. The ESR signals with g 2.0033 and $\Delta B = 0.68$ mT resulted from electrons localized on the daggling bonds of tetrahedrally and threefold coordinated carbon atoms were observed.

Ключевые слова: композитный материал; углеродсодержащий анодный оксид алюминия; винная кислота; отжиг; ИК-спектроскопия; ЭСР-спектроскопия; фотолюминесценция.

Keywords: composite materials; carbon-bearing anodic alumina; tartaric acid; heat treatment; IR spectroscopy; ESR spectroscopy; photoluminescence.

В настоящее время анодный оксид алюминия (АОА) с упорядоченной структурой пор используется как матрица с высоким структурным совершенством

для получения на его основе композитных материалов, например полимер/анодный Al_2O_3 [1], металл/анодный Al_2O_3 [2] и углерод/анодный Al_2O_3 [3]. Ранее нами [4–6] была показана возможность формирования углеродсодержащего АОА в процессе анодирования алюминия в водном растворе винной кислоты при плотности тока анодирования $J_a = 60$ А · м$^{-2}$. Однако при этом массовая доля углерода в образцах не превышала 1,7 %. Также установлено, что АОА имеет сложный состав и содержит разные по своей химической природе углеродсодержащие компоненты, в том числе аморфный углерод, которые и определяют физико-химические и оптические свойства АОА. Содержание углерода в АОА линейно увеличивается с увеличением логарифма плотности тока анодирования [7]. Целью настоящей работы является формирование композитного материала углерод/АОА с повышенной массовой долей углерода путем анодирования алюминия в водном растворе винной кислоты при плотности тока анодирования порядка 700 А · м$^{-2}$, а также исследование особенностей структуры и состояния углеродсодержащих компонентов в полученном пористом АОА и изучение их превращений при отжиге.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали Al-фольгу толщиной 100 мкм (99,99 %, AlfaAesar). Поверхность образцов обезжиривали в 1,5 М растворе NaOH при 80 °С в течение 15 с, а затем выдерживали 120 с в 1,5 М растворе HNO_3 и высушивали на воздухе [8]. Далее образцы анодировали в 0,4 М водном растворе винной кислоты с двух сторон в гальваностатическом режиме ($J_a = 700$ А · м$^{-2}$) по стандартной методике до полного окисления алюминия [9]. Напряжение анодирования на участке стационарного роста АОА составляло 200 В. Процесс проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке при постоянной температуре (18,0 ± 0,1) °С с использованием термостата F 12 (Julabo). Образцы отжигали на воздухе в интервале температур 200–800 °С в муфельной печи DM 50 (Zhermack).

Содержание углерода в АОА определяли методом химического полумикроанализа путем окисления навесок измельченных образцов в потоке кислорода при температуре 1500 °С с помощью анализатора серы и углерода CS-2000 (Eltra). Морфологию поперечного сечения углеродсодержащего АОА исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 840A (JEOL).

Регистрацию электронного спинового резонанса (ЭСР) образцов углеродсодержащего пористого АОА проводили на радиоспектрометре SE/X-2543 (RadioPan) с H_{102}-резонатором в X-диапазоне (частота 9,31 ГГц) при комнатной температуре в темноте, на воздухе по стандартной методике [10]. Мощность сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного излучения не превышала 100 мВт. Поляризующее спины постоянного магнитного поля модулировали с частотой 100 кГц и амплитудой до 0,1 мТл. Величину индукции B постоянного магнитного поля регистрировали датчиком протонного магнитного резонанса и датчиком Холла, закрепленными между полюсными наконечниками элек-

тромагнита. Для контроля добротности резонатора и настройки фазы модуляции магнитного поля использовали кристалл рубина (Al_2O_3 : Cr), закрепленный на торцевой стенке H_{102}-резонатора. Чувствительность ЭСР-спектрометра составляла $3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл.

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения записывали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) в интервале волновых чисел 2800–3150 $см^{-1}$ на воздухе, разрешение 4 $см^{-1}$ и накопление 32 скана. Анализировали экспериментальные данные ИК-спектроскопии по методике, описанной в работе [11]. Для этого корректировали базовую линию спектров относительно поглощения АОА, не содержащего углерода, т. е. полученного анодированием 100 мкм Al-фольги в растворе винной кислоты при $J_a = 700$ А $\cdot$ $м^{-2}$ и отожженного при 1400 °С.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) записывали на спектрометре F900 (Edinburgh Instruments) в интервале длин волн 400–800 нм с шагом 1 нм при ширине оптической щели 2 нм. В качестве источника возбуждения ФЛ использовали импульсный полупроводниковый диодный лазер EPL-375 (продолжительность одного импульса 70 пс), создающий на поверхности образца облученность 0,15 МВт $\cdot$ $мм^{-2}$ на длине волны $\lambda_{ex} = 375$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродсодержащий пористый АОА, полученный в 0,4 М водном растворе винной кислоты при плотности тока анодирования $J_a = 700$ А $\cdot$ $м^{-2}$, имеет упорядоченную ячеисто-пористую структуру, в которой преобладают цилиндрические, параллельные друг другу, ориентированные перпендикулярно к поверхности образцов поры диаметром 90–100 нм. Расстояние между центрами пор составляет 400–440 нм (рис. 1). Согласно данным химического полумикроанализа массовая доля углерода в исходных образцах АОА составляет 3,2 %, что приблизительно в два раза больше, чем в образцах, полученных при $J_a = 60$ А $\cdot$ $м^{-2}$ [6].

Сигнал ЭСР углеродсодержащего пористого АОА представляет собой симметричную линию с g-фактором (фактором спектроскопического расщепления) равным 2,0033 и шириной 0,68 мТл (рис. 2, *а*, вставка). В результате отжига в интервале температур 200–600 °С g-фактор изменяется незначительно (от 2,0032 до 2,0034). После отжига при 700 °С значение g-фактора уменьшается до 2,0027, а после отжига при 800 °С увеличивается до 2,0033 (рис. 2, *а*).

В случае исходного и отожженных при 200–600 °С образцов углеродсодержащего АОА асимметрии линии ЭСР

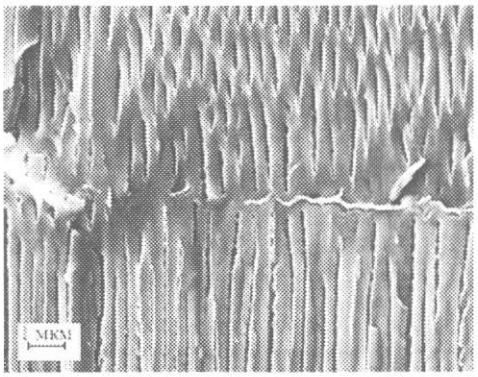


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного сечения углеродсодержащего АОА, полученного в 0,4 М водном растворе винной кислоты при $J_a = 700$ А $\cdot$ $м^{-2}$

(отношение амплитуды низкополевого A крыла линии к высокополевому B крылу линии) не наблюдается ($A/B \approx 1{,}0$). После отжига при 700 °С образца АОА линия ЭСР становится асимметричной ($A/B = 2{,}6$), т. е. приобретает форму линии Дайсона. После отжига при 800 °С асимметрия A/B уменьшается до 0,7 (рис. 2, *б*). Регистрация асимметричных линий свидетельствует о появлении в образце кластеров из углерода с достаточно высокой СВЧ-электропроводностью [12, 13].

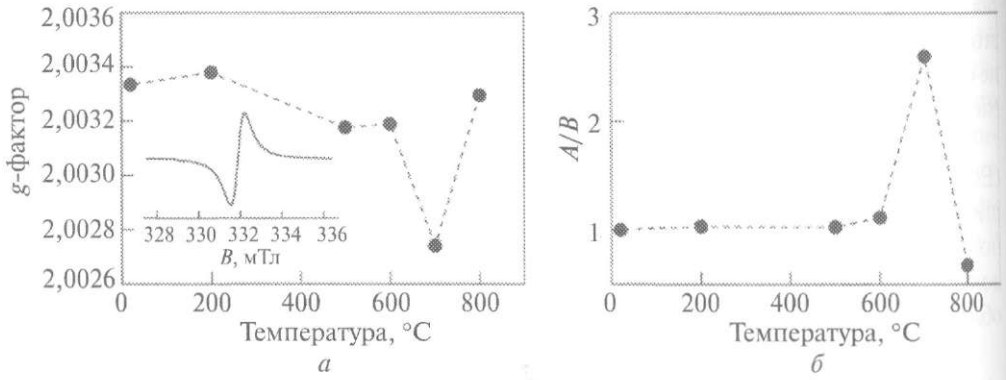


Рис. 2. Параметры ЭСР исходного и отожженных на воздухе образцов углеродсодержащего АОА в зависимости от температуры отжига:
а – g-фактор (на вставке: линия ЭСР исходного образца);
б – асимметрия A/B амплитуд крыльев линии ЭСР.
Штриховые линии проведены для удобства восприятия

Сигналы ЭСР с описанными выше параметрами появляются при карбонизации органических соединений [14, 15]. Природа парамагнитного центра обусловлена наличием нескомпенсированного (неспаренного) спинового магнитного момента электрона, локализованного на оборванной углерод-углеродной химической связи [16]. Образец АОА, полученный анодированием в органических кислотах, является аморфным материалом, содержащим разные по своей химической природе углеродсодержащие компоненты [17]. Кроме того, установлено, что кристаллизация АОА в зависимости от условий анодирования начинается в интервале температур 860–900 °С [18].

Следовательно, сигнал ЭСР может быть обусловлен электронами, локализованными на оборванных химических связях атомов углерода, как в четырехкоординированном ($g = 2{,}0030$), так и в трехкоординированном окружении ($g = 2{,}0027$) [19]. Поэтому установить характер химических связей углерода в исследуемых образцах АОА только методом ЭСР-спектроскопии не представляется возможным.

Для определения качественного состава углеродсодержащих компонентов в АОА и объяснения происходящих при отжиге структурных изменений записывали ИК-спектры поглощения образцов в области характеристиче-

ских колебаний CH-связей (рис. 3, *а*). Природа этих колебаний определяется CH_n-группами с атомами углерода в sp^3- и sp^2-валентном состояниях. Поскольку полосы поглощения, относящиеся к колебаниям разных CH-групп, перекрываются, контур экспериментальных полос поглощения раскладывали на индивидуальные компоненты (рис. 3, *б*). При разложении спектров пользовались следующими правилами: 1) экспериментальные данные аппроксимировали суммой функций Гаусса; 2) количество гауссиан, начальные значения максимумов полос поглощения и ширину линий (полная ширина на полувысоте) для аппроксимации ИК-спектров выбирали в соответствии с данными для валентных колебаний CH-групп в пленках аморфного гидрогенизированного углерода (*а*-C:H) [11, 20–22].

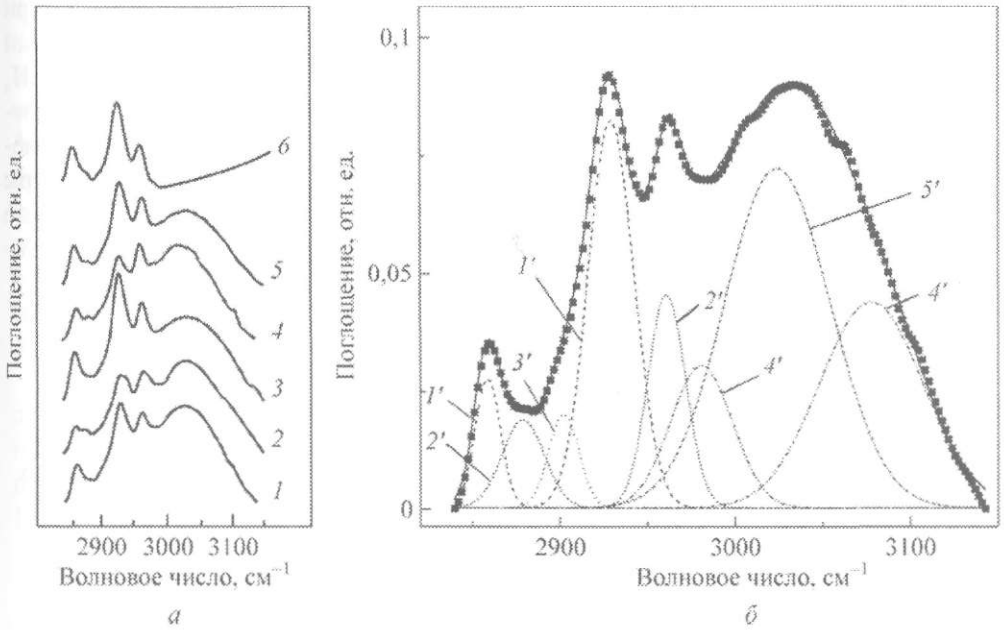


Рис. 3. ИК-спектры поглощения углеродсодержащего АОА в области характеристических колебаний CH-связей:
а – для разных температур отжига на воздухе (спектры смещены по вертикальной оси для наглядности):
1 – исходный; *2* – 200 °C; *3* – 500 °C; *4* – 600 °C; *5* – 700 °C; *6* – 800 °C;
б – пример деконволюции контура ИК-спектра на индивидуальные компоненты:
▪ – эксперимент; ——— – контур деконволюции;
1′ – sp^3CH_2; *2′* – sp^3CH_3; *3′* – sp^3CH; *4′* – sp^2CH_2; *5′* – sp^2CH аром.

В результате разложения ИК-спектров исходного АОА и образцов, отожженных при 200–700 °C, установили наличие следующих полос поглощения (см. рис. 3, *б*): 2855 $см^{-1}$ (sp^3CH_2 сим.), 2875 $см^{-1}$ (sp^3CH_3 сим.), 2900 $см^{-1}$ (sp^3CH), 2930 $см^{-1}$ (sp^3CH_2 асим.), 2960 $см^{-1}$ (sp^3CH_3 асим.), 2980 $см^{-1}$ (sp^2CH_2 олеф. сим.), 3025 $см^{-1}$ (sp^2CH аром.), 3080 $см^{-1}$ (sp^2CH_2 олеф. асим.). Таким образом,

в исходном и отожженных образцах АОА присутствуют атомы углерода в sp^2- и sp^3-валентном состоянии. Следует отметить, что данные ИК-спектроскопии углеродсодержащего АОА хорошо согласуются с литературными данными для *a*-C:H, полученного электролизом водных растворов метанола и этанола [23], расплавов ацетатов и формиатов [24], а также ацетиленида лития [25]. После отжига АОА при 800 °С ИК-спектр существенно изменяется: в диапазоне волновых чисел 2980–3100 $см^{-1}$ исчезают полосы, соответствующие колебаниям связей CH с атомами углерода в sp^2-валентном состоянии.

Количественный состав АОА, содержащего углерод, оценивали по ИК-спектрам согласно методике, описанной в [11, 21]. Долю атомов углерода в sp^3- и sp^2-валентном состояниях в исходном и отожженных образцах определяли по площади под соответствующими полосами поглощения [11]. При этом согласно [26, 27] полагали, что относительный вклад отдельных линий в спектре одинаковый. Анализ интегральных интенсивностей полос sp^2–CH_n по отношению к колебаниям CH-связей в sp^3–CH_n (sp^2/sp^3) показал, что соотношение sp^2/sp^3 для исходного и отожженных при 200–600 °С образцов изменяется незначительно и составляет 1,45–1,64. При повышении температуры отжига до 700 °С соотношение sp^2/sp^3 уменьшается до 1,08 и в случае отжига при 800 °С становится практически равным нулю (рис. 4), так как доля атомов в sp^2-валентном состоянии практически равна нулю.

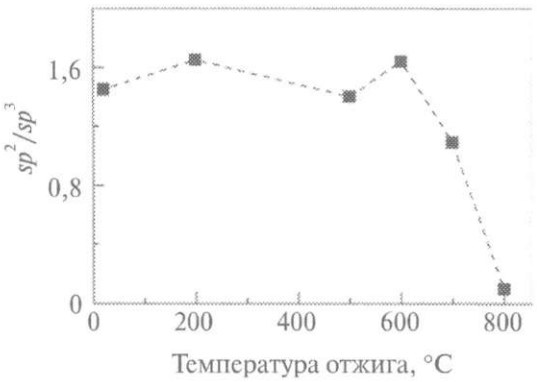


Рис. 4. Соотношение содержания атомов углерода в sp^2- и sp^3-валентном состояниях в исходном и отожженных на воздухе при 200–800 °С образцах углеродсодержащего АОА. Штриховая линии проведена для удобства восприятия

Таким образом, проведенные спектроскопические исследования позволяют сделать вывод о том, что в исходном и отожженных при 200–700 °С образцах АОА присутствуют объемные полимерные углеродные структуры из атомов углерода в sp^2- и sp^3-конфигурациях, в которых преобладают атомы в sp^2-гибридном состоянии. ЭСР-сигнал обусловлен электронами, локализованными на оборванных связях углерода в четырех- и трехкоординированном окружении. После отжига при 800 °С структура образца углеродсодержащего АОА существенно изменяется. Практически полностью окисляются атомы углерода в sp^2-валентном состоянии. Следовательно, ЭСР-сигнал обусловлен

только электронами, локализованными на оборванных связях четырехкоординированного углерода.

Образование аморфного углерода возможно в процессе анодирования алюминия в результате последовательных реакций диссоциативной адсорбции, дегидрирования, декарбоксилирования, дегидроциклизации и поликонденсации тартрат-ионов [23]. Как было показано в [4], *a*-C:H в АОА взаимодействует с Al^{3+}-ионами за счет кислородсодержащих функциональных групп, обладающих ионообменными свойствами, например карбоксилатных, карбонильных и гидроксильных.

Известно, что конденсированные углеродные полимерные слои, образующиеся на поверхности Al_2O_3 в процессе каталического пиролиза углеводородов, не только блокируют реакционно-активные центры поверхности, но и прочно связаны с ней [28]. Однако отжиг на воздухе при 700 °С приводит к окислению части атомов углерода в sp^2-валентном состоянии (см. рис. 4) и удалению хемисорбированной воды. В результате освобождаются активные центры Al_2O_3 и совершенствуется его структура: возникает ближний порядок в расположении структурных единиц шпинельной фазы γ-Al_2O_3. Кроме того, в образцах может протекать упорядочение неокисленных C=C-связей на акцепторных центрах Al_2O_3, за счет которого в матрице возникает сеть локализованных проводящих каналов, разделенных тонкими диэлектрическими прослойками [29]. Это объясняет регистрацию асимметричных линий ЭСР и появление СВЧ-проводимости в образцах углеродсодержащего АОА, отожженного при 700 °С.

Присутствие аморфного углерода в образцах АОА определяет также и их люминесцентные свойства (см. рис. 5). Видно, что для исходного и отожженных в интервале температур 200–600 °С образцов ширина (полная ширина на полувысоте) спектров ФЛ практически не изменяется и равна приблизительно 135 нм. После отжига при 700 °С ширина спектра ФЛ увеличивается до 155 нм,

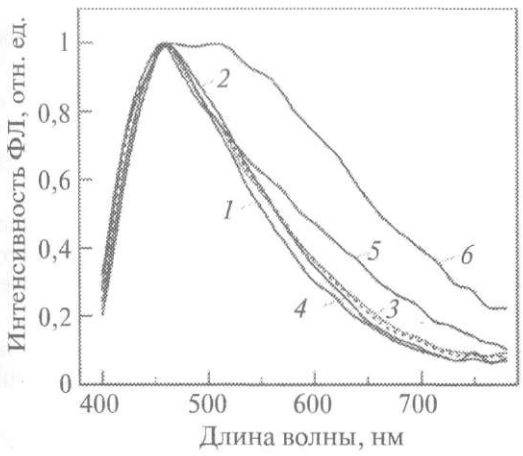


Рис. 5. Нормированные (на максимумы интенсивностей) спектры ФЛ исходного и отожженных на воздухе при 200–800 °С образцов углеродсодержащего АОА. Длина волны возбуждающего ФЛ лазерного излучения λ_{ex} = 375 нм: *1* – исходный; *2* – 200 °С; *3* – 500 °С; *4* – 600 °С; *5* – 700 °С; *6* – 800 °С

а после 800 °С становится равной 230 нм, что согласуется с нашими данными ЭСР- и ИК-спектроскопии об изменении структуры аморфного углерода в АОА при отжиге (см. рис. 2–4), а также с литературными данными о ФЛ анодного Al_2O_3, полученного в различных органических кислотах [6, 30], и аморфного гидрогенизированного углерода, полученного электролизом водных растворов или расплавов органических соединений [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в пористом анодном оксиде алюминия, полученном в 0,4 М водном растворе винной кислоты при постоянной плотности тока анодирования 700 А · м$^{-2}$, массовая доля углерода в исходных образцах АОА составляет 3,2 %. ИК- и ЭСР-спектроскопические исследования показали, что в исходном и отожженных на воздухе при 200–700 °С образцах АОА присутствуют объемные полимерные углеродные структуры из атомов углерода в sp^2- и sp^3-конфигурациях, в которых преобладают атомы углерода в sp^2-гибридном состоянии; ЭСР-сигнал обусловлен электронами, локализованными на оборванных связях четырех- и трехкоординированного углерода. После отжига на воздухе при 800 °С структура образцов углеродсодержащего АОА существенно изменяется: практически полностью окисляются атомы углерода в sp^2-валентном состоянии, и соответственно электронный спиновый резонанс обусловливается только электронами, локализованными на оборванных связях четырехкоординированных атомов углерода.

Работа выполнена в рамках совместного проекта фонда Литовского научного совета и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № TAP LB-12/2015).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Huber C. A., Huber T. E., Sadoqi M.* [et al.]. Nanowire array composites // Science. 1994. Vol. 263. P. 800–802.

2. *Masuda H., Fukuda K.* Ordered metal nanohole arrays made by two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science. 1995. Vol. 268. P. 1466–1468.

3. *Sui Y. C., Cui B. Z., Guardian R.* [et al.]. Growth of carbon nanotubes and nanofibers in porous anodic alumina film // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 1011–1016.

4. *Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И., Котиков Д. А.* Примесно-дефектная структура анодного оксида алюминия, сформированного методом двустороннего анодирования в растворе винной кислоты // Журн. прикл. спектрографии. 2012. Т. 79, № 1. С. 83–89.

5. *Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И., Азарко И. И.* Природа парамагнитных центров в анодном оксиде алюминия, сформированном в растворе винной кислоты // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86, № 10. С. 1747–1753.

6. *Vrublevsky I. A., Chernyakova K. V., Ispas A.* [et al.]. Optical properties of anodic alumina membranes formed in a solution of tartaric acid // Thin Solid Films. 2014. Vol. 556. P. 230–235.

7. *Santos A., Alba M., Rahman M. M.* Structural tuning of photoluminescence in nanoporous anodic alumina by hard anodization in oxalic and malonic acids // Nanoscale Research Lett. 2012. Vol. 7. P. 228–239.

8. *Vrublevsky I. A., Jagminas A. I., Chernyakova K. V.* Re-Anodizing technique as a method of investigation of thermally activated defects in anodic alumina films // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. P. C285–C290.

9. *Mehmood M., Rauf A., Rasheed M. A.* [et al.]. Preparation of transparent anodic alumina with ordered nanochannels by through-thickness anodic oxidation of aluminum sheet // Mater. Chem. Phys. 2007. Vol. 104. P. 306–311.

10. *Eaton G. R.* Quantitative EPR. Wien : Springer, 2010.

11. *Ristein J., Stief R. T., Ley L.* A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 87, № 7. P. 3836–3847.

12. *Поклонский Н. А., Вырко С. А., Поклонская О. Н.* [и др.]. Инвертирование сигнала электронного спинового резонанса каменных углей // Журн. прикл. спектроскопии. 2013. Т. 80. С. 379–384.

13. *Petit P., Jouguelet E., Fisher J. E.* [et al.]. Electron spin resonance and microwave resistivity of single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56, № 15. P. 9275–9278.

14. *Буянов Р. Л.* Закоксование катализаторов. Новосибирск : Наука, 1983.

15. Химические вещества из угля / под общ. ред. Ю. Фальбе. М. : Химия, 1980.

16. *Robertson J.* Dimond-like amorphous carbon // Mater. Sci. Eng., R: Reports. 2002. Vol. R37. P. 129–281.

17. *Чернякова К. В., Врублевский И. А., Ивановская М. И.* Фотолюминесценция пористого оксида алюминия, полученного в растворе винной кислоты // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2012. Вып. 8. С. 177–186.

18. *Mardilovich P. P., Govyadinov A. N., Mukhurov N. I.* [et al.]. New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes // J. Membrane Sci. 1995. Vol. 98. P. 131–142.

19. *Zhang F., Chen G., Zhang Y., Yu G.* IR and ESR studies of the structural properties of hydrogenated amorphous carbon films // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. Vol. 109. P. K39–K44.

20. *Dishler B.* Amorphous Hydrogenated Carbon Films // EMRS Symp. Proc. 1987. Vol. 17. P. 189.

21. *Jacob W., Unger M.* Experimental determination of the absorption strength of C–H vibrations for infrared analysis of hydrogenated carbon films // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 475–477.

22. *McNamara K. M., Williams B. E., Gleason K. K., Scruggs B. E.* Identification of defects and impurities in chemicalvapordeposited diamond through infrared spectroscopy // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76. P. 2466–2472.

23. *Sreejith K., Nuwad J., Pillai C. G. S.* Low voltage electrodeposition of diamond like carbon films // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 252. P. 296–302.

24. *Aublanc P., Novikov V. P., Kuznetsova L. V., Mermoux M.* Diamond synthesis by electrolysis of acetates // Diamond Relat. Mater. 2001. Vol. 10. P. 942–946.

25. *Shevchenko E., Matiushenkov E., Kochubey D.* [et al.]. Synthesis of carbon films with diamond-like structure by electrochemical oxidation of lithium acetylide // Chem. Commun. 2001. P. 317–318.

26. *Gielen J. W. A. M., Kleuskens P. R. M., van de Sanden M. C. M.* [et al.]. Optical and mechanical properties of plasma-beam-deposited amorphous hydrogenated carbon // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. P. 5986–5995.

27. *Pisana S., O'Leary S. K, Zukotynski S.* Optical properties of hydrogenated amorphou carbon thin films prepared by dc saddle field plasma-enhanced chemical vapor deposition J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351. P. 736–740.

28. *Zotov R. A., Molchanov V. V., Volodin A. M., Bedilo A. F.* Characterization of the active sites on the surface of Al_2O_3 ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes J. Catalysis. 2011. Vol. 278. P. 71–77.

29. *Grill A., Pate V., Cohen S.* Electrical resistivities of diamond-like carbon // Diamond Related Mater. 1994. Vol. 3. P. 281–284.

30. *Yamamoto Y., Baba N.* Nature of carboxylate species incorporated in anodic alumina films formed in oxalic acid solution // Thin Solid Films. 1983. Vol. 101. P. 329–338.

31. *Новиков В. П., Ищенко Н. Н., Стецик А. Н., Мудрый А. В.* Синтез алмазоподобного углерода при низкой температуре // Актуальные проблемы физики твердого тела (ФТТ-2005): материалы Междунар. науч. конф. Минск, 26–28 окт. 2005 г. Минск, 2005. С. 432–434.

Поступила в редакцию 03.01.2015

УДК 546.05

**Д. С. ХАРИТОНОВ,
И. И. КУРИЛО, И. М. ЖАРСКИЙ**

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Предложен сольвотермический способ получения пигментов на основе ванадатов двухвалентных металлов (цинк, никель, медь, кальций) с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов. Изучены морфология, колористические характеристики, элементный и фазовый составы синтезированных ванадатов никеля, цинка, кальция и меди. Установлено, что размерно-морфологические характеристики, колористические и физико-химическими свойства полученных пигментов отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной и полиграфической промышленности. Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности замены традиционных хром- и свинецсодержащих пигментов на менее токсичные ванадиевые пигменты.

A solvothermal method using water solution of electrolytes as precursors for producing pigments based on vanadates of divalent metals (zinc, nickel, copper, calcium) has been provided. The morphology, coloristic characteristics, elemental and phase composition of the synthesized nickel, zinc, calcium and copper vanadates have been studied. It has been found that the size and morphological characteristics, coloristic and physical-chemical properties of the pigments meet the requirements of the pigments used in paint and printing industries. The conducted research led to the conclusion about the possibility of substituting traditional chrome and lead-containing pigments to less toxic vanadium pigments.

Ключевые слова: сольвотермический синтез; ванадаты; цинк; никель; кальций; медь; пигменты; морфология; физико-химические свойства.

Keywords: solvothermal synthesis; vanadates; zinc; nickel; copper; calcium; pigments; morphological characteristics; physical-chemical properties.

В настоящее время во всем мире ведется активная работа по снижению вредного воздействия химической промышленности на окружающую среду. В странах ЕС в связи с ужесточением экологического законодательства одним из направлений такой работы является замена в рецептурах лакокрасочных материалов токсичных компонентов, содержащих свинец, кобальт и хром. Альтернативой таким пигментам являются более экологически безопас-

ные соединения ванадия. На данный момент в ряде стран применяются желтые пигменты на основе ортованадата висмута $BiVO_4$ [1], который имеет более высокую красящую силу и более чистый оттенок по сравнению с хроматом свинца(II). Производство ортованадата висмута налажено фирмами BASF (серия Sicopal [2]) и Heubach (серия Vanadur). Для расширения цветовой гаммы и снижения себестоимости пигментов представляется целесообразным в составе ортованадата висмута проводить полную либо частичную замену висмута на более доступные компоненты.

Для синтеза ванадатов используют высокотемпературные и гидрохимические методы [3, 4]. Как правило, спекание оксидов, карбонатов или нитратов металлов с V_2O_5 или NH_4VO_3 требует высоких энергетических затрат, приводит к образованию примесей соединений ванадия в более низких степенях окисления, а также побочных токсичных газообразных продуктов. Более перспективным для синтеза ортованадатов является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов [5]. Данный метод позволяет управлять свойствами получаемой дисперсной фазы за счет варьирования условий синтеза (природа, концентрация реагирующих веществ и растворителя, pH раствора, температура, очередность стадий), прост и доступен в реализации, не требует специального оборудования и значительных энергетических затрат [6]. При проведении сольвотермического синтеза процессы не сопровождаются образованием побочных токсичных продуктов, протекают при атмосферном давлении и достаточно низких температурах (не более 100 °C). С целью снижения себестоимости пигментов в качестве ванадиевого компонента возможно использование продуктов комплексной переработки отработанных ванадиевых катализаторов и ванадийсодержащих шламов теплоэлектростанций, что позволит снизить объемы промышленных отходов и получить значительный экономический эффект за счет вовлечения их во вторичное использование [7, 8].

Цель настоящей работы заключается в исследовании структуры, физико-химических и колористических свойств синтезированных сольвотермическим методом ванадатов некоторых двухвалентных металлов (цинк, никель, медь, кальций) и установлении возможности их использования в качестве неорганических пигментов для лакокрасочной, полиграфической и керамической промышленности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза ванадатов цинка, никеля, меди и кальция сольвотермическим методом в качестве прекурсоров использовали растворы солей $NiSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4 \times 5H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \times 4H_2O$ в 1 М азотной кислоте (pH ~ 0). Для получения раствора ортованадата натрия V_2O_5 предварительно растворяли в 30 % растворе NaOH (pH ~ 13). Полученные растворы сливали в мольном соотношении Me(II) : V(V) = 3 : 2. Проведение реакций в растворах обеспечивало

равномерное распределение и высокую скорость диффузии реагентов и, как следствие, возможность образования ванадатов с большой скоростью уже при комнатной температуре.

Синтез ванадатов двухвалентных металлов включал следующие стадии:

1) смешивание щелочного раствора ванадата натрия с подкисленным раствором соли металла;

2) постепенное введение при постоянном перемешивании в течение 1 ч 1 М раствора гидроксида натрия до pH 6;

3) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения и pH 6 в течение 1 ч (корректировку pH осуществляли 1 М раствором гидроксида натрия);

4) постепенное введение в течение 1 ч 30 % раствора гидроксида натрия до pH 10;

5) нагрев смеси и выдерживание ее при температуре кипения и pH 10 в течение 1 ч (корректировку pH осуществляли 1 М раствором гидроксида натрия);

6) охлаждение смеси до комнатной температуры, фильтрование, промывка осадка дистиллированной водой;

7) сушка осадка при 90 °С;

8) перетирание синтезированного продукта в ступке до получения однородной смеси.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием CuK_{α}-излучения. Расшифровку полученных при анализе дифрактограмм проводили с применением специализированного программного обеспечения Crystal Impact Match 2, предназначенного для качественного и количественного определения фазового состава и параметров кристаллической решетки, по справочной базе Crystallography Open Database (COD).

Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенном системой EDX JED-2201, с точностью до 0,5 масс. %.

Маслоемкость пигментов и pH 10 % водной суспензии определяли по стандартным методикам (ГОСТ 21119.8 и ГОСТ 21119.3 соответственно).

Колористические характеристики полученных пигментов определяли с помощью спектрофотометра ColorDialog II в отраженном свете. Измерения включали установление оптической плотности пигмента и измерение цветовых координат в системе Lab (CIELAB). Методика измерения включает: 1) перетирание пигмента в агатовой ступке до получения однородной смеси с минимально возможным размером зерна исследуемого порошка; 2) нанесение на подложку порошка пигмента и уплотнение слоя до получения ровной гладкой поверхности толщиной не менее 5 мм; 3) определение цветовых характеристик пигмента в трех точках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе синтеза при добавлении к раствору соли металла раствора ортованадата натрия образования осадка не наблюдается. Раствор постепенно приобретает насыщенный оранжевый цвет, что, вероятно, связано с образованием на этом этапе хорошо растворимых декаванадат-ионов $V_{10}O_{28}^{6-}$, устойчивых при низких значениях pH [9]. При подщелачивании происходит ослабление окраски получаемого раствора, что может быть обусловлено протеканием процесса деполимеризации декаванадат-ионов по схеме [9]:

$$V_{10}O_{28}^{6-} + OH^- \rightarrow V_4O_{12}^{4-} + OH^- \rightarrow V_2O_7^{4-} + OH^- \rightarrow VO_4^{3-}.$$

При значении pH ~ 6 происходит образование рыхлого осадка темно-коричневого цвета переменного состава. При кипячении полученного осадка увеличивается степень его кристаллизации и, как показали данные СЭМ, уменьшается размер частиц. При отборе и прокаливании при 500 °С полученных на данной стадии продуктов происходит их разложение с образованием, судя по результатам РФА, фаз различного состава, что делает невозможным применение полученных соединений в качестве пигментов.

При доведении pH раствора до 10 образуется плотный кристаллический осадок постоянного состава. После фильтрования и сушки часть полученного пигмента прокаливали при температуре 500 °С в течение 1 ч.

По данным РФА, полученный сольвотермическим методом ванадат никеля является рентгеноаморфным (рис. 1, образец № 1). После прокаливания пигмент приобретает кристаллическую структуру, на дифрактограмме появляются ярко выраженные рефлексы основной фазы (рис. 1, образец № 2). Анализ рентгенограммы показал, что полученное соединение представляет собой ортованадат никеля $Ni_3(VO_4)_2$. При этом в ходе прокаливания цвет пигмента изменяется от зеленого до ярко-желтого.

Дифрактограмма полученного ванадата цинка (рис. 1, образец № 3) показывает, что при сольвотермическом синтезе образуется механическая смесь примерного состава $Zn_3(VO_4)_2$ (55 %) и ZnH_2VO_7 (45 %). После обжига полученного пигмента при 500 °С образуется стехиометрическое соединение ванадия с цинком – ортованадат цинка $Zn_3(VO_4)_2$ (рис. 1, образец № 4).

Данные РФА показывают, что в ходе синтеза ванадата кальция образуется соединение CaV_2O_6 модификации метароссит (рис. 1, образец № 5). При увеличении температуры сушки до 140 °С осадок становится бледно-желтым (практически белым) (рис. 1, образец № 6). После прокаливания (рис. 1, образец № 7) изменения цвета и структуры полученного пигмента не происходит.

В ходе синтеза ванадата меди на стадии корректировки pH суспензии до значения 10 на поверхности плотного желтого осадка формируются агрегаты шаровидной формы темно-зеленого цвета, которые разлагаются при

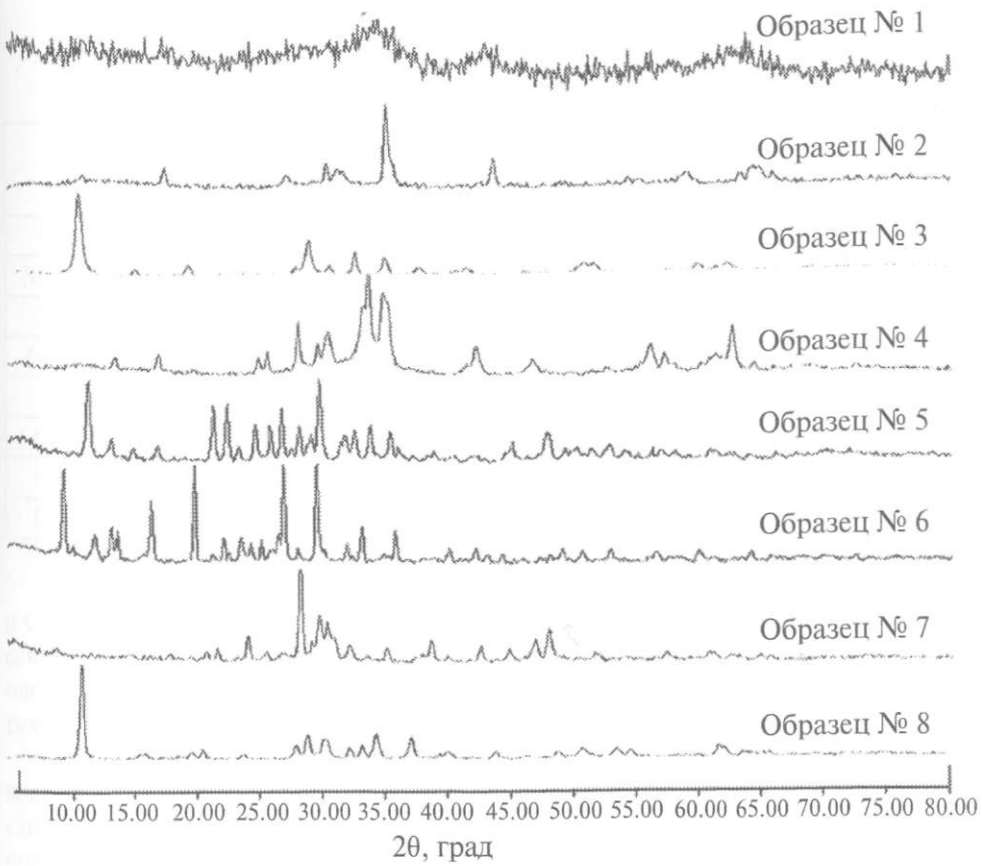


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов

кипячении. По данным РФА, полученное после прокаливания соединение представляет собой $Cu_2V_2O_7$ (рис. 1, образец № 8). Судя по литературным данным [10], это соединение имеет структуру блоссита (α-$Cu_2V_2O_7$). Изменение окраски в ходе прокаливания объясняется удалением из состава полученного соединения кристаллизационной воды.

Анализ результатов СЭМ-исследований показал (табл. 1), что размеры частиц полученных порошков ванадатов двухвалентных металлов составляют от 10 до 90 мкм, что позволяет получать на их основе пигменты и покрытия достаточно высокого качества. После прокаливания размеры частиц синтезированных образцов практически не изменяются. Микрофотографии полученных пигментов представлены на рис. 2.

Методом EDX установлено, что мольное соотношение Ni : V и Zn : V в синтезированных ортованадатах $Ni_3(VO_4)_2$ и $Zn_3(VO_4)_2$ составляет 3 : 2 (см. табл. 1), что свидетельствует о высокой чистоте полученных продуктов.

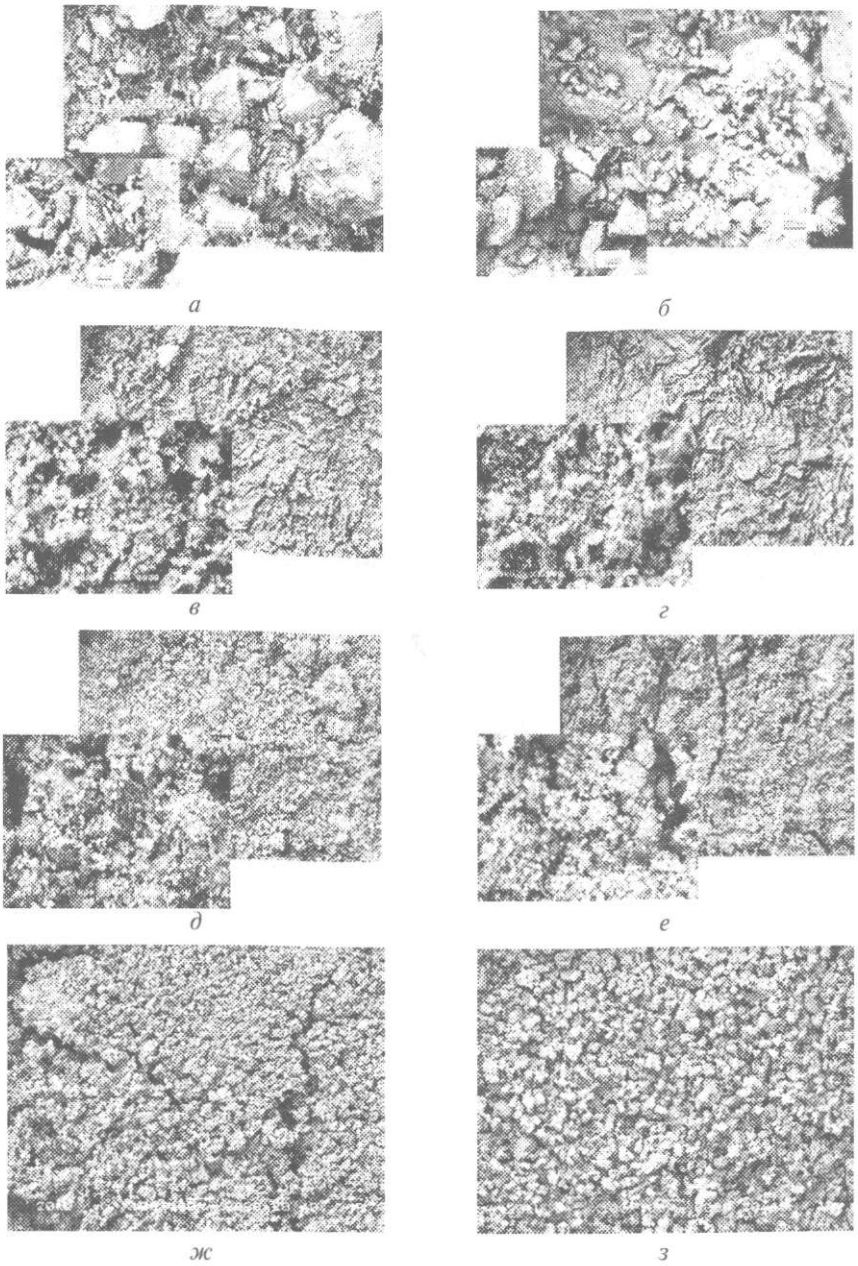


Рис. 2. СЭМ-изображения полученных пигментов:
а – ванадат никеля после сушки при 70 °С; *б* – ванадат никеля после прокаливания при 500 °С; *в* – ванадат цинка после сушки при 70 °С; *г* – ванадат цинка после прокаливания при 500 °С; *д* – ванадат кальция после сушки при 70 °С; *е* – ванадат кальция после прокаливания при 500 °С; *ж* – ванадат кальция после сушки при 140 °С; *з* – ванадат меди после прокаливания при 500 °С

Таблица 1

Элементный состав образцов ванадатов двухвалентных металлов, полученных сольвотермическим способом до и после термообработки

Образец	Масс. %		Мольное соотношение Me : V	Размер основной массы частиц, мкм
	Me	V		
$Ni_3(VO_4)_2$ (до обжига)	54,0	30,9	3 : 2,0	30–70
$Ni_3(VO_4)_2$ (после обжига)	58,5	33,8	3 : 2,0	10–40
$Zn_3(VO_4)_2$ (до обжига)	62,8	23,5	2,2 : 1,0	50–90
$Zn_3(VO_4)_2$ (после обжига)	64,9	32,5	3 : 2,0	50–80
CaV_2O_6 (до обжига)	24, 8	43,7	1 : 1,4	20–60
CaV_2O_6 (после обжига)	28, 5	46,6	1 : 1,4	10–40
CuV_2O_7 (до обжига)	28,7	51,9	1 : 2,2	40–70
CuV_2O_7 (после обжига)	29,8	53,0	1 : 2,2	25–60

Мольные соотношения Ca : V и Cu : V в полученных ванадатах CaV_2O_6 и CuV_2O_7 составляют 1 : 1,4 и 1 : 2,2 соответственно (см. табл. 1), что может свидетельствовать о наличии примесей в составе продуктов. После обжига массовое содержание основных компонентов в полученных образцах практически не изменяется.

Определение колористических характеристик полученных пигментов проводили с целью установления соответствия координат цвета полученных соединений цветам, востребованным в настоящее время в лакокрасочной и полиграфической промышленности. Выбор наиболее подходящего цвета осуществляли путем сравнения координат цвета, полученных в ходе измерений, с координатами в каталогах Pantone и RAL. Результаты измерений для насыпных пигментов представлены в табл. 2.

В ходе исследований установлено, что с увеличением температуры термообработки цвет пигментов изменяется в сторону снижения яркости (снижение координаты *V* в системе цвета *HSV*) и повышения насыщенности (увеличение координаты *S* в системе цвета *HSV*).

Таблица 2

Колористические характеристики полученных пигментов

Пигмент	№ измерения	Координаты цвета						Номер цвета по каталогу	
		L	*a*	*b*	*L*	*ā*	*b*	RAL	Pantone
$Ni_3(VO_4)_2$ после прокаливания	1	70,56	15,58	72,65	70,83	14,13	73,23	1032	7555C
	2	69,58	13,25	74,47					
	3	72,36	13,56	72,56					

Окончание табл. 2

Пигмент	№ измерения	Координаты цвета						Номер цвета по каталогу	
		L	*a*	*b*	*L*	*ā*	*b*	RAL	Pantone
CaV_2O_6 после прокаливания	1	93,58	0,56	3,36	93,88	–0,23	2,88	9016	Grey 1C
	2	95,75	–0,51	2,02					
	3	92,31	–0,75	3,25					
$Zn_3(VO_4)_2$ после прокаливания	1	87,78	–9,23	75,45	88,04	–10,38	77,01	1016	603C
	2	88,78	–1,45	77,25					
	3	87,56	–0,45	78,32					
$Ni_3(VO_4)_2$ до прокаливания	1	50,89	–0,85	41,47	50,04	–51,53	6037	7740C	1637
	2	49,78	–1,86	41,45					
	3	49,45	–1,87	42,23					
CaV_2O_6 до прокаливания	1	93,54	0,26	3,35	93,82	–0,23	3,36	9016	Grey 1C
	2	95,48	–0,49	2,87					
	3	92,45	–0,47	3,86					
$Zn_3(VO_4)_2$ до прокаливания	1	87,75	–9,89	75,75	87,94	–10,41	77,21	–	–
	2	88,56	–11,12	77,65					
	3	87,52	–10,23	78,23					

Изучение физико-химических свойств полученных пигментов показало, они плохо растворяются в воде и слабощелочных средах (растворимость в воде составляет порядка 0,175 г/ дм^3), при этом хорошо растворяются в кислых растворах при pH меньше 4.

Значение pH суспензии образцов в дистиллированной воде (10 масс. %) составляет 6,7–7,5, что обеспечивает коррозионную устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

Маслоемкость I рода полученных образцов сравнима с маслоемкостью применяемых в настоящее время пигментов на основе ванадатов висмута (19–32 г / 100 г пигмента [2]). Маслоемкость II рода, которая показывает количество льняного масла, необходимого для получения краски, готовой к употреблению, составляет 47–62 г / 100 г пигмента. Низкие значения маслоемкости I и II рода полученных пигментов свидетельствуют о том, что стоимость лакокрасочного материала на их основе будет невысокой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ванадата натрия (pH ~13) и солей металлов (pH ~0) получены ванадаты цинка, никеля, меди, кальция. Изучение механизма структурообразования ванадатов двухвалентных металлов в процессе синтеза показало, что по-

вышение pH приводит к образованию осадков постоянного состава, обусловленному, по-видимому, деполимеризацией декаванадат-ионов, прогрев суспензий при температурах кипения – к увеличению степени кристаллизации и уменьшению размера частиц. Частицы синтезированных ванадатов двухвалентных металлов имеют размеры от 10 до 90 мкм. Маслоемкость I и II рода полученных образцов составляет 19–32 г / 100 г пигмента и 47–62 г / 100 г пигмента соответственно, что сравнимо со значениями маслоемкости применяемого в настоящее время ванадата висмута. Изучение колористических характеристик синтезированных пигментов показало, что их координаты цвета соответствуют цветам пигментов, применяемым в настоящее время в лакокрасочной и полиграфической промышленности. С увеличением температуры термообработки цвет пигментов изменяется в сторону снижения яркости и повышения насыщенности. По своим структурно-морфологическим, физико-химическим и колористическим свойствам синтезированные пигменты могут служить альтернативой применяемым в настоящее время токсичным свинец- и хромсодержащим пигментам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Дикерхофф А.* Ванадаты висмута. Высокоэффективные желтые пигменты и их применение // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 7. С. 16–17.

2. Sicopal Pigments for Coatings: Technical Information / EVP 007805 // BASF. December 2005.

3. *Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И.* Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск : СО РАН, 2001. С. 316–318.

4. *Vermoortele F., Buyse E. J.* Auf Bismut basierende Pigmente und Verfahren zu deren Herstellung // DE69915490T2. 2005.

5. *Антонова А. А., Свиридова Т. В., Бойков Е.В.* [и др.]. Сольвотермический синтез смешанооксидных молибден-ванадиевых катализаторов // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2012. № 8. С. 7–14.

6. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И.* Неорганический синтез : учеб. пособие для студентов хим. спец. вузов. Минск : Універсітэцкае, 2000. С. 48.

7. *Жарский И. М., Курило И. И., Бычек И. В., Крышилович Е. В.* Выделение ванадийсодержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций // Труды БГТУ. Химия и технология неорганич. веществ. 2013, № 3 (159). С. 3–8.

8. *Крышилович Е. В., Орехова С. Е., Курило И. И.* Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. Вып. 3. 2011. С. 32–36.

9. *Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруко И. Я.* Аналитическая химия ванадия. М. : Наука, 1981. С. 15–19.

10. *Krivovichev S. V., Filatov S. K., Cherepansky P. N.* [et al.]. Crystal structure of γ-$Cu_2V_2O_7$ and its comparison to blossite (α-$Cu_2V_2O_7$) and ziesite (β-$Cu_2V_2O_7$) // The Canadian Mineralogist. 2005. Vol. 43. P. 671–677.

Поступила в редакцию 15.12.2014

УДК 541.11.536:669-154:678.043.8

V. P. GLIBIN[1],
T. N. VOROBYOVA[2], B. V. KUZNETSOV[3]

AN EMPIRICAL APPROACH TO THE ESTIMATION OF STANDARD ENTROPIES OF BINARY, TERNARY AND HIGHER COMPONENT SULFIDES

[1]*Department of Chemical and Biochemical Engineering, Western University, London, Canada*
[2]*SRI Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus*
[3]*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

Проанализизована гипотеза о взаимосвязи различий в значениях стандартной энтропии, наблюдаемых в рядах химических аналогов, и приведенных масс этих соединений. Получен ряд корреляционных уравнений, отражающих зависимости приведенных масс химических связей в соединениях и позволяющих определить стандартную энтропию бинарных сульфидов. Определены закономерности взаимосвязи подходящих к корреляционным уравнениям констант для разных групп сходных соединений. На основе найденных корреляций предложены простые схемы довольно точного прогнозирования. Принцип аддитивности энтропии успешно применен для прогнозирования энтропии трех-, четырех- и более компонентных сульфидов. Средние отклонения значений стандартной энтропии, определяемых с помощью выявленных корреляций, от экспериментально найденных или справочных данных находятся в пределах ±(1–5) %.

The idea that the reduced masses difference accounts for almost all of the differences in entropy among chemically similar compounds is exploited. A range of correlation equations that rely on the reduced mass of the chemical bonds in a compound to estimate the standard entropy of binary sulfides have been obtained. The regularities that link together fitting constants of correlation equations for different groups of similar compounds have been revealed. Based on the obtained correlations, simple and well defined predictive schemes are proposed. The additivity principle for entropy has been successfully applied for the entropy prediction of ternary, quaternary and higher component sulfides. The mean deviations of the standard entropy estimations from experimental and/or tabulated data using the obtained correlations are in the range of ±(1–5) %.

Ключевые слова: стандартная энтропия; трех-, четырех- и более компонентные сульфиды; корреляционные уравнения; константы.

Keywords: standard entropy; ternary, quaternary and higher component sulfides; correlation equations; fitting constants.

Sulfides, as binary and ternary, and higher component phases such as Chevrel phases, are of a interest due to their current and potential applications, such as photovoltaics [1, 2], battery electrodes [3–5], thermoelectric materials [6]. Thermodynamic calculations provide a powerful tool for prediction of chemical behavior of the materials in different environments, their thermal stability during thermal processing and the phase stability. Phase diagrams are widely used in the material science. However, their experimental determination is very time consuming. Computational thermodynamics, based on the method of CALPHAD modeling (the calculation of phase diagrams), makes phase diagrams calculations routinely [7, 8]. The CALPHAD method is based on phenomenological models for the Gibbs energy of the all phases in a system. The model parameters are calculated from thermochemical data of individual phases (heat capacity, enthalpy, entropy) and phase equilibrium data between phases. Nevertheless, existing thermodynamic database resources provide a rather limited set of the required information for calculations. There are also many compounds of practical interest which the enthalpy data is known but the entropy data may be uncertain or entirely lacking. The experimental determination of the entropy of materials is difficult and time demanding. In spite of recent progress in first-principles calculations of the entropy [9–11], these calculations, as it was noted in a review [11], have, in many cases, not reached yet the level to be used successfully in CALPHAD modeling. Correlation methods, which may provide estimation of the missing entropy values with reasonable accuracy, can fill this gap. A variety of techniques are presently available for the estimation of standard entropy [12–16]. Atomic masses, molar weight, atomic numbers of elements and molar volumes, as the most accessible physical quantities, are used. One of these, which still largely used, has been developed by Latimer for predominantly ionic compounds [16]. The calculation of the entropy of an ionic inorganic compound is performed by simple summation of the tabulated cationic and anionic contributions into the entropy. The main purpose of this work is to present the correlations between the standard entropy and the reduced mass of a chemical bond for binary compounds and develop predictive schemes for the estimation of standard entropy of binary, ternary, quaternary and higher component sulfides. We propose to use the reduced mass as a correlation parameter taking into account the following:

- the Einstein theory of heat capacity provides a theoretical connection between heat capacity and entropy;
- the Einstein theory relies in the assumption that a single vibration frequency characterizes all 3N oscillators;
- the frequency of atomic vibrations is proportional to the square root of the reduced mass of a chemical bond.

The reduced mass, μ, is calculated by:

$$\mu = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}, \tag{1}$$

where m_i and m_j are the atomic masses of atoms i and j forming i–j chemical bond.

RESULTS AND DISCUSSION

Sulfides can be subdivided into four general categories which are commonly identified as mono-sulfides, sesquisulfides, disulfides and complex sulfides composed of different atoms (so called sulfosalts). In this study, the preliminary consideration of relationships between the standard entropy and reduced mass of M–S bond (M = metal atoms) for binary sulfides of MS stoichiometry (M = metal cation) has been used as the basis for the development of a predictive scheme for the assessment of the entropy of ternary, quaternary and higher component sulfides. Using standard entropies of mono-sulfides, taken from various tabulations [17–19], plots were made of S^0_{298} versus reduced mass (μ) of metal–sulfur (M–S) bond. The values of the reduced mass were calculated by substitution of a metal and sulfur atomic masses into Eq. (1). Typical plots for several mono-sulfides of earth-alkaline and transition metals are shown in Fig. 1.

As can be seen from Fig. 1, the relationships are approximated by series of lines with different slopes having a common intersection with coordinates: Y-axis – $S^0_{298} \approx 105$ $JK^{-1}mol^{-1}$; X-axis – $\mu \approx 32.5$. Considering $\mu \approx 32.5$, one can conclude that this value is approximately equal to the molar mass of S^{-2}-ion (32.07 $g \cdot mol^{-1}$). The fact of common intersection availability implies the following simple algebraic form of the correlations:

$$S^0_{298} = \alpha\mu, \tag{2}$$

where is α fitting constant. Based on this consideration, the values of the constant α for mono-sulfides were determined by the treatment of the available data base [17–19] on standard entropy as follows:

$$\alpha = S^0_{298} / \mu. \tag{3}$$

The obtained values of the constant α are presented in Table 1 as the mean value for each group of mono-sulfides.

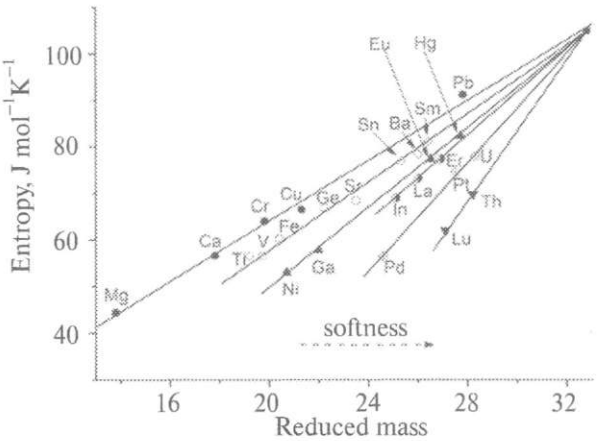


Fig. 1. Standard entropy of mono-sulfides versus reduced mass of M–S bond.

Table 1

Values of constant α for linear relationships between standard entropy, S^0_{298}, ($JK^{-1}mol^{-1}$), of mono-sulfides and reduced mass, μ, of M–S bond

Group of mono-sulfides of bivalent cations	Fitted value of constant α ($JK^{-1}mol^{-1}$)
Sulfides of Mg, Ca, Cr, Co, Cu, Pb	3.2 ± 0.07
Sulfides of Ti, V, Fe, Ge, Sn, Sr, Ba, the most of lanthanides, Hg	3.0 ± 0.05
Sulfides of Ni, Zn, Ga, Cd, In, U, Pu	2.7 ± 0.05
Sulfides of Rh, Ir, Pd, Pt, Lu, Th	2.4 ± 0.08

It can be seen, analyzing the data in Table 1, that $\alpha = 3.2 \pm 0.07$ coincides approximately with the slope calculated for S^{-2}-ion (105 : 32.07 = 3.27) and that the values of constant α are obeying to the simple regularity expressed as $\alpha \approx 3.27 - 0.3n$ ($n = 0, 1, 2, 3$). The differentiation of the mono-sulfides into groups can be interpreted by using the Pearson's concept of hard and soft acids [20]. According to this concept, metal cations are treated as Lewis acids, anions as Lewis bases, and sulfides as Lewis acid-base complexes. The S^{-2}-ion, being soft base, forms more stable complexes (sulfides) with soft cations. Those complexes (with close values of the reduced mass) have lower entropy comparing to the complexes formed by combination of soft base – hard acid. More specifically, the value of entropy is affected by two factors acting in opposite directions: "mass effect" increasing the entropy and the softness of a cation decreasing the entropy (Fig. 1). In Fig. 1, the softness of cations is increased in the direction indicated by the arrow. In order to establish the reliability of the estimations using Eq. (2), the calculated values of the entropy were compared with the reference data [17–19] and the results obtained by the Latimer's method using revised values of the cationic and ionic contributions into entropy [21–23] (Table 2). The appropriate value for metal cation was added to the sulfide ion contribution to calculate the standard entropy of a mono-sulfide (Latimer's method, Table 2).

The sulfide ion contributions into entropy reported by Glasser et al. (22.1 $JK^{-1}mol^{-1}$) [21], Kumok (27.6 $JK^{-1}mol^{-1}$) [22] and Mills (18.4 $JK^{-1}mol^{-1}$) [23] were used. As can be seen from Table 2, both methods reproduce the entropy of mono-sulfides fairly well, but in our case the average deviation (±2.1 %) is lower than that of the Latimer's method (±3.6 %). Note that the errors in the prediction of missing standard entropies, taking into consideration the uncertainties of the constant values, should do not exceed ±3.6 %.

In practice, in order to predict the entropy it is desirable to use both methods and formalize the calculation procedure because of the difficulty in defining the group to which a sulfide belongs. As an example, let us consider the estimation of BiS standard entropy. The substitution of the reduced mass of Bi–S bond (μ = 27.8)

Table 2

Results of two methods for estimation of mono-sulfides standard entropy

M	μ of M–S bond	S^0_{298} (MS) ($JK^{-1}mol^{-1}$) [17–19]	S^0_{298} (MS) ($JK^{-1}mol^{-1}$) Eq. (2)	Deviation (%)	S^0_{298} (M^{2+}) ($JK^{-1}mol^{-1}$)	S^0_{298} (MS) ($JK^{-1}mol^{-1}$) Latimer's method	Deviation (%)
Mg	13.8	44.4	44.2	−0.5	20.5 [21]	42.6	−4.1
Ca	17.8	56.6 ± 1.3	57.0	0.7	32.5 [21]	54.6	−3.5
Cr	19.8	64.0 ± 8.4	63.4	−0.9	36.4 [22]	64.0	0
Co	20.8	67.4	66.6	−1.2	39.5 [21]	61.6	−8.6
Cu	21.3	66.5 ± 1.7	68.2	2.6	36.5 [22]	64.1	−3.6
Zn	21.5	57.7 ± 0.4	58.0	1.5	37.3 [21]	59.4	2.9
Pb	27.8	91.3 ± 1.2	89.0	−2.5	62.6 [22]	90.2	−1.2
Sr	23.5	68.4 ± 0.8	70.5	3.1	43.0 [22]	70.6	3.2
Ba	26.0	78.4 ± 1.3	78.0	−0.5	55.1 [21]	77.2	−1.5
Ti	19.2	56.5 ± 8.4	57.6	1.9	39.3 [23]	57.7	2.1
V	19.7	56.5	59.1	4.6	36.8 [23]	55.2	−2.3
Fe	20.4	60.3 ± 0.3	61.2	1.5	38.6 [21]	60.7	0.7
Ge	22.2	66.9 ± 0.8	66.6	−0.4	36.7 [22]	64.3	−2.6
Sn	25.3	77.0 ± 0.8	75.9	−1.4	51.9 [22]	79.5	3.2
Cd	24.9	68.2 ± 0.8	67.2	−1.5	46.4 [22]	74.0	8.5
Hg	27.7	82.4 ± 2.1	83.1	0.4	59.4 [23]	77.8	−5.6
La	26.0	73.2	78.0	6.5	42.0 [22]	69.6	−4.9
Ce	26.1	78.2 ± 0.8	78.3	0.1	48.8 [22]	76.4	−2.3
Nd	26.2	77.8	78.6	1.0	60.7 [22]	79.1	1.3
Ni	20.7	53.0 ± 0.3	55.9	5.5	29.6 [21]	51.7	−2.5
Ga	22.0	57.7	59.4	2.9	31.4 [22]	59.0	2.3
In	25.1	69.0 ± 0.4	67.5	−2.2	55.0 [23]	73.4	6.4
Th	28.2	69.8 ± 0.3	67.6	−3.0	47.9 [22]	75.5	8.2
U	28.3	78.0 ± 0.4	76.4	−2.0	53.0 [22]	80.6	3.5
Pu	28.3	78.2	76.4	−2.3	53.5 [22]	81.1	3.7
			Average deviation: ±2.1 %			Average deviation: ±3.6 %	

and the constants α (Table 1) into Eq. (2) gives the following possible values for BiS entropy: 89.0; 83.4; 75.1 and 66.7 $JK^{-1}mol^{-1}$. Then, the summation of Bi^{+2} and S^{-2}-ions contributions into the entropy (the value of Bi-cation contribution is 65.0 ± 9.2 $JK^{-1}mol^{-1}$, Mills' system [23]) yields S^0_{298} BiS = 83.4 ± 9.2 $JK^{-1}mol^{-1}$. Thus, the value 83.4 ± 3 $JK^{-1}mol^{-1}$ can be considered a reliable value of BiS entropy. Further, it was found that Eq. (2) is also valid for description of the relations between the entropy of sesquisulfides (M_2S_3) and disulfides (MS_2), and the reduced mass. The fitted values of constant α are compiled in Tables 3, 4. As in case of monosulfides, the sesquisulfides and disulfides are subdivided into groups. Since S^{-2} and S_2^{-2}-ions are soft bases, such division can also be interpreted in terms of Pearson's concept [20].

It can be seen from Tables 3 and 4 that the values of constant α form the sequences described as follows: for transition metal sesquisulfides $\alpha = 7.0 - 0.5n$ ($n = 0, 1, 2$); for disulfides $\alpha \approx 4.0 - 0.5n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$). We compared "μ – based" values of entropy for several disulfides with tabulated data [17–19] and the data obtained using Jenkins and Glasser's method [12, 13]. According to this method, the entropy of solid inorganic compounds can be determined using the following correlation equation:

$$S^0_{298} = kV_m + c, \tag{4}$$

where V_m is the formula unit volume (nm^3), k and c are the specific constants for a given group of compounds.

Table 3

Values of constant α for linear relationships between standard entropy, S^0_{298} (JK^{-1} mol^{-1}), of sesquisulfides and reduced mass, μ, of M–S bond

Group of M_2S_3 sulfides	Fitted value of constant α ($JK^{-1}mol^{-1}$)
Sulfides of As, Sb and Bi	7.2 ± 0.05
Sulfides of U, Pu, the most of lanthanides	7.0 ± 0.1
Sulfides of Ti, Fe, Cr, Ga, In, La, Th	6.5 ± 0.1
Sulfides of Ni, Mo, Rh, Re, Ir	5.5 ± 0.1

Table 4

Values of constant α for linear relationships between standard entropy, S^0_{298} (JK^{-1} mol^{-1}), of disulfides and reduced mass, μ, of M–S bond

Group of MS_2 sulfides	Fitted value of constant α ($JK^{-1}mol^{-1}$)
Sulfides of Ti, Mn, Ge, U	4.0 ± 0.1
Sulfides of Co, Zr, Sn, Pd, Th	3.5 ± 0.1
Sulfides of Ni, Hf, Nb, Ta, Rh	3.0 ± 0.1
Sulfides of Fe, Mo, W, Ir, Pt	2.5 ± 0.1
Sulfides of Ru, Os, Re	2.2 ± 0.1

In this study, the formula unit volumes of compounds were calculated on the base of density data using the following formula [13]:

$$V_m = M/602.2\rho, \tag{5}$$

where M is the molar mass ($g \cdot mol^{-1}$), ρ is the density ($g \cdot cm^{-3}$); 602.2 is the conversion factor between $cm^3 \cdot mol^{-1}$ and nm^3. Plotting of disulfides entropy versus formula unit volume (the density data were taken from [24]) two linear correlation equations were obtained (the plots are not given here). The first correlation fits the available entropy data for disulfides of Ge, W, Mo, Zr, Re and Ru; while the second one fits the entropy data for disulfides of Ti, Fe, Mn, Ni, Co, Sn, Pd, Pt, Ir and Th. The fitting parameters k were found to be 1167 ± 60 and 1385 ± 55 for the first and second correlations, respectively, but the values of the parameter c were obtained in the both cases equal to zero. As it is seen from Table 5, the both equations reproduce fairly well the data on entropy and allow us to evaluate the entropy with the close average deviations.

The reliability and accuracy of disulfides entropy estimations are significantly improved if one combines these two methods. As example, let us consider the prediction of TcS_2 entropy ($\mu = 24.16$, $V_m = 0.0530\ nm^3$). For this case, in order to formalize the calculation procedure, we suggest the substitution of all values of constant α (Table 4) into Eq. (2) and the constant k values into Eq. (4). By comparing these two series of values, i. e. 109.8, 96.0, 72.5, 68.6 and 53.2 $JK^{-1}mol^{-1}$, and 61.8 and 73.4 $JK^{-1}mol^{-1}$, one can choose the closest values and take an average, which represents the most reliable value of TcS_2 entropy ($73.0 \pm 2\ JK^{-1}mol^{-1}$). We have used this scheme for the estimation of the missing values of entropy for disulfides of V, Cr, Nb, Rh, Os and Hf. The predicted data are:

$$S^0_{298}(VS_2) = 67.9 \pm 3;\ S^0_{298}(CrS_2) = 67.2 \pm 3;$$

$$S^0_{298}(NbS_2) = 72.0 \pm 3;\ S^0_{298}(RhS_2) = 70.5 \pm 5;$$

$$S^0_{298}(OsS_2) = 60.3 \pm 5 \text{ and } S^0_{298}(HfS_2) = 83.0 \pm 4\ JK^{-1}mol^{-1}.$$

We have further extended the application of the obtained correlations for the case of ternary, quaternary and higher component sulfides (sulfosalts) using the additivity principle for entropy [25, 26]. Thus, if we consider the sulfosalts as products of the reactions between binary sulfides, as for instance:

$$Cu_2S + SnS_2 = Cu_2SnS_3,$$

and neglect the change in the entropy of such reactions [25], the following equation for the estimation of the sulfosalts entropy is obtained:

$$S^0_{298} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mu_i, \tag{6}$$

where the sum covers all binary sulfides, subscribe i is referred to the i-th binary sulfide and $n = 2, 3, 4, \ldots$. For the case of Cu_2SnS_3 (mineral mohite), Eq. (5) takes the following expression

$$S^0_{298}Cu_2SnS_3 = \alpha_{Cu_2S}\mu_{Cu-S} + \alpha_{SnS_2}\mu_{Sn-S}.$$

Table 5

Comparison of two methods for estimation of disulfides standard entropy

M	μ of M–S bond	S^0_{298} (MS_2) ($JK^{-1}mol^{-1}$) [17–19]	S^0_{298} (MS_2) ($JK^{-1}mol^{-1}$) Eq. (2)	Deviation (%)	V_m (nm^3)	S^0_{298} (MS_2) ($JK^{-1}mol^{-1}$) Eq. (4)	Deviation (%)
Ge	22.2	87.4	88.8	1.6	0.0772	90.1	3.1
Ti	19.2	78.4 ± 0.6	76.8	−2.0	0.0578	80.0	1.8
Mn	20.2	82.0 ± 4	80.8	−1.5	0.0568	78.6	−4.1
Fe	20.4	52.9 ± 0.2	51.0	0.8	0.0397	55.0	4.0
Co	20.8	69.0	72.8	4.0	0.0479	66.3	−3.9
Ni	20.7	72.0 ± 8.4	74.5	−0.8	0.0529	73.3	1.8
Sn	25.3	87.4 ± 0.8	88.6	1.4	0.0675	93.4	6.9
Zr	23.7	78.2	82.9	6.0	0.0667	79.0	1.0
Th	28.2	96.2 ± 0.8	98.7	2.6	0.0674	93.3	−3.0
Ru	24.3	54.4	53.5	−1.7	0.0441	51.5	−5.3
Mo	24.0	62.6 ± 0.1	60.0	4.6	0.0532	62.1	4.4
Ir	27.5	69.0	68.7	−0.3	0.0505	69.9	1.3
Pd	24.6	87.9	86.1	−1.8	0.0585	81.0	7.8
W	27.3	64.9	68.2	5.1	0.0533	62.1	−2.8
Re	27.4	60.7	60.2	−0.8	0.0554	64.6	6.4
Pt	27.5	74.7 ± 0.2	68.8	−7.9	0.0562	77.8	4.1
Ta	27.2	75.3	81.6	8.4	0.0560	77.6	3.0
Zr	23.7	78.2	82.9	6.0	0.0667	79.0	1.0
			Average deviation: ±3.0 %			Average deviation: ±3.8 %	

Eq. (6) can be considered as a specific form of the constituent additivity method [25, 26]. Undoubtedly, the summation of reference data or data from original works on entropy is, as it assumes the constituent additivity method, a simpler procedure than the use of Eq. (6). However, entropy data for binary sulfides is often difficult to extract from the scattered information, and the data can be uncertain or entirely lacking. We compared the results of sulfosalts entropy evaluation within Eq. (6) with the data obtained by applying Eq. (4). The formula unit volumes of sulfosalts were determined using density data from [27], but the values of constants $k = 1579 \pm 30$ and $c = 6 \pm 6$ were taken from [13]. Table 6 shows the results of the application of two methods. It is seen from Table 6, in most cases the fairly well agreement between data of the two methods is observed. More specifically, when binary constituents possess close acid–base properties, e. g. $FeFe_2S_4$, $NiNi_2S_4$, $PbSnS_2$, $PbCuBiS_3$, $CuRh_2S_4$, $FeSb_2S_4$ and $ZnCr_2S_4$, an excellent agreement between results of two methods is observed.

In this work, the square root of the ionic potential of a cation, $\Phi = \sqrt{Z/r}$ (where Z is charge and r is radius of a cation) [35], has been used as the simplest measure of the acidity of a binary compound. For the above-mentioned sulfides, the difference between acid-base properties of the constituents, $\Delta\Phi$, does not exceed 0.5.

Table 6

Results of two methods of the entropy evaluation for several ternary and higher component sulfides (sulfosalts)

Sulfide (mineral)	Developed formula of the sulfide	V_m (nm^3)	Standard entropy (JK^{-1}mol^{-1})		
			Eq. (6)	Eq. (4)	Expt. value
$FeFe_2S_4$ (greigite)	$FeS \cdot Fe_2S_3$	0.1213	194	197	–
$NiNi_2S_4$	$NiS \cdot Ni_2S_3$	0.1075	172	176	–
$CuFeS_2$	$Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	0.0726	127	121	124.9 ± 3 [32]
$PbSnS_2$ (teallite)	$PbS \cdot SnS$	0.1018	165	167	–
$PbCuBiS_3$ (aikinite)	$PbS \cdot CuS \cdot BiS$	0.1485	241	240	–
$CuInS_2$	$Cu_2S \cdot In_2S_3$	0.0849	142	140	137.2 ± 1 [28]
$CuRh_2S_4$	$CuS \cdot Rh_2S_3$	0.1205	203	196	–

The end of the table 6

Sulfide (mineral)	Developed formula of the sulfide	V_m (nm^3)	Standard entropy (JK^{-1}mol^{-1})		
			Eq. (6)	Eq. (4)	Expt. value
$CuCoPtS_4$	$CuS \cdot CoS \cdot PtS_2$	0.1141	204	186	–
$Pb_5Sb_4S_{11}$	$5PbS \cdot 2Sb_2S_3$	0.5016	811	798	–
$FeSb_2S_4$ (berthierite)	$FeS \cdot Sb_2S_3$	0.1531	242	248	245.0 ± 0.1 [29]
Cu_2SnS_3 (mohite)	$Cu_2S \cdot SnS_2$	0.1169	209	190	196.3 ± 19 [30]
$Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$	$5PbS \cdot 3SnS_2 \cdot Sb_2S_3$	0.5887	894	936	–
$ZnCr_2S_4$ (kalininite)	$ZnS \cdot Cr_2S_3$	0.1222	198	199	–
$Pb_4FeSb_6S_{14}$	$4PbS \cdot FeS \cdot 3Sb_2S_3$	0.6089	966	967	–
$CuBiS_2$ (emplectite)	$Cu_2S \cdot Bi_2S_3$	0.0874	161	144	156 ± 12 [30]
α-$AgBiS_2$ (matildite)	$Ag_2S \cdot Bi_2S_3$	0.0928	171	152	171.9 ± 18 [31]
β-$AgBiS_2$ (matildite)	$Ag_2S \cdot Bi_2S_3$	0.0905	171	149	156.9 ± 5 [32]
α-$AgSbS_2$	$Ag_2S \cdot Sb_2S_3$	0.0931	162	153	157.4 ± 3 [33]
$AgBi_3S_5$ (pavonite)	$Ag_2S \cdot 3Bi_2S_3$	0.2195	371	353	372.7 ± 2.8 [34]

However, in other cases, $\Delta\Phi$ is larger than 0.5 and can reach 1.2. We believe that Jenkins and Glasser's method [12, 13] gives more reasonable data for sulfosalts formed by the reaction of "strong base – strong acid" since the formation of complex anions decreases the total number of particles in the system causing a negative deviation from the sum of molar volumes of binary sulfides, and thereby could reduce the entropy (if other factors do not intervene). The experimental data for $CuFeS_2$, $AgBiS_2$, $AgSbS_2$ and $AgBi_3S_5$ (Table 6) seem to support this suggestion. Thus, the combination of two methods is a good approach for the prediction of standard entropy of ternary, quaternary and higher component sulfides.

CONCLUSIONS

The available reference data and the data from original works on the standard entropy of binary sulfides have been treated in a systematic approach through the correlations between entropy and the reduced mass of the chemical bonds. Regularities that connect the fitting constants of groups of similar compounds have been revealed. On the base of the obtained correlations, simple and well defined predictive schemes are proposed. The mean deviations of the standard entropy estimations from experimental and/or tabulated data using new techniques are in the range of ±(1–5) %. It was shown that the developed approach in combination with Jenkins and Glasser's method, give reliable values of standard entropy for metal disulfides and complex sulfides (sulfosalts).

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Prof. Dr. A.K. Baev and Dr. Kalin Penev for the helpful discussions, and Dr. Victor Pupkevich for the technical assistance.

REFERENCES

1. *Habas S. E., Platt H. A. S., van Hest M. F. M., Ginley D. S.* Low cost inorganic solar cells: from ink to device // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 6571–6594.

2. *Scragg J. J., Wätjen J. T., Edoff M.* [et al.]. A detrimental reaction at the molybdenum back contact in $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ thin-film solar cells // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 19330–1933.

3. *Benedek B., Thackeray M. M.* Lithium reactions with intermetallic compound electrodes // J. Power Sources. 2002. Vol. 110. P. 406–411.

4. *Liao Y., Park K.-S., Xiao P.* [et al.]. Sodium intercalation behavior of layered Na_xNbS_2 // Chem. Mater. 2013. Vol. 25. P. 1699–1705.

5. *Zingrad E., Aurbach D.* Ultrafast elemental synthesis of high yield copper Chevrel phase with high electrochemical performance // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 188. P. 50–58.

6. *Pan L., Berardan D., Dragoe N.* High thermoelectric properties of *n*-type $AgBiSe_2$ // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 4914–4917.

7. *Kaufman L., Bernstein H.* Computer Calculations of Phase Diagrams. – N. Y.: Academic Press Inc., 1970.

8. *Li Zi-Kui.* First-principles calculations and CALPHAD modeling of thermodynamics // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2009. Vol. 30(5). P. 517–534.

9. *Hafner J.* Atomic-scale computational materials science // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 71–92.

10. *Mohri T., Morita T., Kiyokane N., Ishii H.* Theoretical investigation of lattice vibration effects on phase equilibria within cluster variation method // J. Phase Equ. Diffusion (JPEDAV). 2009. Vol. 30. P. 553–558.

11. *Fultz B.* Vibrational thermodynamics of materials // Progress Mater. Sci. 2010. Vol. 55. P. 247–352.

12. *Glasser L., Jenkins H. D. B.* Volume-based thermodynamics: A prescription for its application and usage in approximation and prediction of thermodynamic data // J. Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56. P. 874–880.

13. *Jenkins H. D. B., Glasser L.* Standard absolute entropy, S^0_{298}. Values from volume or density. 1. Inorganic materials // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42(26). P. 8702–8708.

14. *Vassiliev V. P., Legendre B., Zlomanov V. P.* The critical analysis and mutual coherence of the thermodynamic data of the $A^{III}B^{V}$ phases // Intermetallics. 2011. Vol. 19. P. 1891–1901.

15. *Treadwell W. D., Mauderli B.* Zur Kenntnis der Entropie Werte in homologen Reichensalzartiger fester Körper // Helv. Chim. Acta. 1944. Vol. 27. P. 567–572 (in German).

16. *Latimer W. M.* Oxidation Potentials. – N. Y. : Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1952.

17. *Barin I. (in collab. with Platzki Gregor).* Thermochemical Data of Pure Substances. Vol. 1 and 2, VCH. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.

18. *Binnewies M., Milke E.* Thermochemical Data of Elements and Compounds, Second revised and extended edition. – Wiley-VCH, 2002.

19. Thermal Constants of Substances / ed. by V. P. Glushko, V. A. Medvedev, L. V. Gurvich and V. S. Yungman. – N. Y. : Wiley, 1999. Vol. 8. P. 6592.

20. *Pearson R. G.* Hard and Soft Acids and Bases. – Stroudenburg: Dowden, Hutchison and Ross, Pa., 1973.

21. *Glasser L., Jenkins H. D. B.* Single-ion entropy, S^0_{298}, of solids – a route to standard entropy estimation // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 7408–7412.

22. *Moiseev G. K., Sestak J.* Some calculation's methods for estimation of thermodynamic and thermochemical properties of inorganic compounds // Prog. Crystal Growth and Charact. 1995. Vol. 30. P. 23–81.

23. *Mills K. C.* DCS Note 20. – London, U. K.: National Physical Laboratory, 1974.

24. Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed. – Cleveland, Ohio R.C. : Weast Ed. ; CRC Press, 1974–1975. P. B-63–B-156.

25. *Seal R. S., Essene E. J., Kelly W. C.* Tetrahedrite and tennantite: Evaluation of thermodynamic data and phase equilibria // Can. Mineralogist. 1990. Vol. 28. P. 725–738.

26. *Robinson G. R., Haas J. L.* Heat capacity, relative enthalpy, and calorimetric entropy of silicate minerals: An empirical method of prediction // Am. Mineralogist. 1983. Vol. 68. P. 541–553.

27. *Antony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W.* [et al.]. Handbook of Mineralogy. Vol. 1 / eds. Tucson, Ariz Mineral Data Pub., Chantilly, USA, 1990.

28. *Bachman K. J., Hsu F. S. L., Thiel F. A., Kasper H. M.* Debye temperature and standard entropies and enthalpies of compound semiconductors of the type I-III-VI_2 // J. Electronic Materials. 1977. Vol. 6(4). P. 431–446.

29. *Dzhabarov A. I.* Heat capacity of the anisotropic antiferromagnetic semiconductor iron antimony sulfide ($FeSb_2S_4$) at low temperature // Zhur. Fizicheskoi Khimii. 1985. Vol. 59. P. 202–204 (in Russian).

30. *Babanly M.B., Babanly N.B., Mashadiyeva L.F.* Phase diagrams and thermodynamic properties of the Cu–$B^{IV}(B^{V})$–chalcogen systems // Proceedings of VI International School-Conference "Phase Diagrams in Material Science", Kiev, October 14–20. 2001. P. 5–6.

31. *Tesfaye F., Taskinen P.* Experimentally determined thermodynamic properties of schapbachite (α-$AgBiS_2$) below T = 700 K // J. Chem. Thermodyn. 2014. Vol. 70. P. 219–226.

32. *Tesfaye F., Taskinen P.* Thermodynamics and phase equilibria in (Ni, Cu, Zn)–(As, Sb, Bi) – S systems at elevated temperatures (300–900 °C) / Aalto University Publications in Materials Science and Engineering, Espoo, TKK-MT-216, 2010.

33. *Sack R. O.* Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system Ag_2S–Cu_2S–ZnS–Sb_2S_3–As_2S_3 // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. Vol. 64. P. 3803–3812.

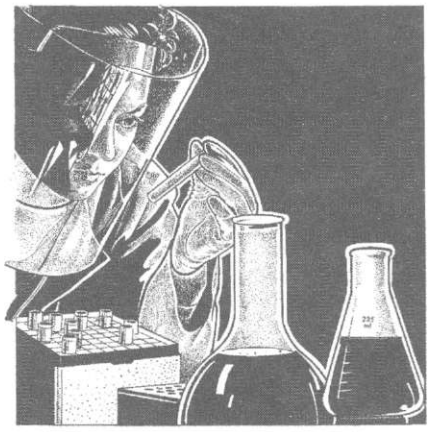
34. *Tesfaye F., Taskinen P.* Experimental thermodynamic study of the equilibrium phase $AgBi_3S_5$ by an improved EMF method // Thermochim. Acta. 2013. Vol. 562. P. 75–83.

35. *Cartledge G. H.* Studies on the periodic system. I. The ionic potential as a periodic function // J. Amer. Chem. Soc. 1928. Vol. 50(11). P. 2855–2863.

Received October, 22, 2014

II

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



УДК 547.786.1 + 547.788 + 641.183

Н. А. БУМАГИН[1], А. В. КЛЕЦКОВ[2], С. К. ПЕТКЕВИЧ[2], Е. А. ДИКУСАР[2], В. И. ПОТКИН[2]

ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) С ИЗОКСАЗОЛЬНЫМИ И ИЗОТИАЗОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

[1]*МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Разработаны подходы к направленной функционализации изоксазолов и изотиазолов на основе соответствующих доступных 1,2-азол-3-карбальдегидов и получены изоксазолы и изотиазолы, содержащие азометиновый, аминный, карбоксильный и сложноэфирный фрагменты. Синтезированные активированные эфиры изоксазольного и изотиазольного ряда могут быть использованы для получения конъюгатов с полимерами, содержащими аминогруппы, и создания катализаторов на полимерной матрице. Установлено, что комплексы палладия(II) с 4-[(азол-3-ил)метил]аминобензойными кислотами проявляют высокую каталитическую активность в реакции Сузуки 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой в водной и водно-спиртовой среде и приводят к продуктам кросс-сочетания с выходами до 100 %.

Approaches for targeted functionalization of isoxazoles and isothiazoles on the basis of the corresponding accessible 1,2-azol-3-carbaldehydes were developed and isoxazoles and isothiazoles containing azomethine, amino, carboxyl and ester moieties were obtained. Synthesized activated esters of isoxazole and isothiazole series can be used for obtaining of the conjugates with polymers containing amino groups and for the development of catalysts on polymer matrix. The complexes of palladium(II) with 4-[(azole-3-yl) methyl]amino benzoic acids demonstrate high catalytic activity in a Suzuki reaction of 4-methoxyphenylboronic acid with 3-bromobenzoic acid in aqueous and aqueous-alcoholic medium and provide to obtain the cross-coupling products with the yield up to 100 %.

Ключевые слова: изоксазолы; изотиазолы; комплексы палладия; катализаторы; реакции кросс-сочетания.

Keywords: isoxazoles; isothiazoles; palladium complexes; catalysts; cross-coupling reactions.

Катализаторы на основе палладия относятся к числу наиболее известных и востребованных, что подтверждается все возрастающим числом публикаций по их использованию в практике тонкого органического синтеза [1–4]. Особый интерес вызывают катализируемые палладием реакции кросс-сочетания, отмеченные Нобелевской премией по химии в 2010 году.

Современные исследования в этой области посвящены в основном развитию синтетических аспектов каталитических реакций и существенно меньше – разработке новых каталитических систем [5–8]. В наших более ранних исследованиях было показано, что комплексы палладия(II) с функционализированными изотиазолами и изоксазолами являются эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания в водных средах [9–11]. Иммобилизация их на различные носители открывает путь к каталитическим системам многоразового использования [12]. В связи с этим представляется актуальной разработка каталитических систем на основе ковалентно модифицированных изоксазолами и изотиазолами полимерных матриц как носителей, содержащих собственные функциональные группы. Можно ожидать, что это приведет к формированию на поверхности композитного носителя различных по природе координационных центров и позволит осуществить нанесение переходного металла в виде нано- и субнаноразмерных частиц.

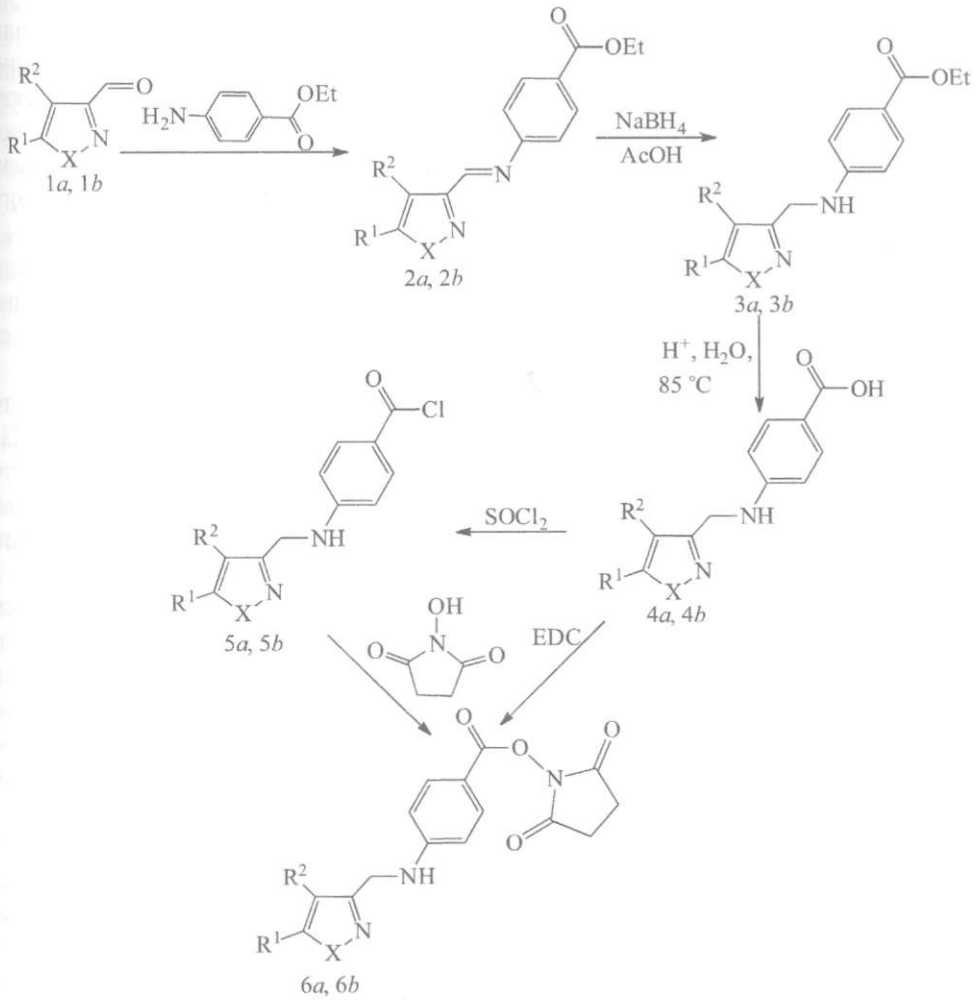
Цель нашей работы заключалась в разработке подходов к функционализации изоксазолов и изотиазолов, обеспечивающей получение конъюгатов с реакционноспособными полимерами и создание каталитических систем на полимерных матрицах, а также в оценке каталитической активности в реакции Сузуки комплексов палладия(II) с синтезированными молекулами как моделей фрагментов молекул полимерных конъюгатов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для создания необходимой функциональности 1,2-азолов нами был выбран подход, заключающийся в синтезе их активированных сложных эфиров, которые наряду с предшественниками-хлорангидридами могут быть использованы для химического модифицирования полимеров, содержащих соответствующие O- и N-заместители. В качестве исходных соединений были выбраны доступные 5-(*n*-толил)изоксазол- (1*a*) и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбальдегиды (1*b*), легко получаемые путем последовательных превращений трихлорэтилена [13].

Маршрут синтеза целевых активированных сложных эфиров азольного ряда включал 5 стадий: 1) конденсацию альдегидов 1*a* и 1*b* с анестезином и получение соответствующих азометинов 2*a* и 2*b*; 2) восстановление иминного фрагмента действием борогидрида натрия в бензоле в присутствии AcOH и

синтез аминоэфиров 3*a* и 3*b*; 3) гидролиз сложноэфирной группы остатка анестезина и получение карбоксилатных производных 4*a* и 4*b*; 4) синтез хлорангидридов 5*a* и 5*b* действием $SOCl_2$ на кислоты 4*a* и 4*b*; 5) получение целевых активированных сложных эфиров 6*a* и 6*b* ацилированием N-гидроксисукцинимида (NHS) хлорангидридами 5*a* и 5*b* или по реакции этерификации NHS с карбоксисодержащими производными 4*a* и 4*b* в присутствии гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида (EDC).



X = O, R^1 = 4-MeC_6H_4, R^2 = H (1*a*–6*a*),
X = S, R^1 = R^2 = Cl (1*b*–6*b*).

Нами выявлены важные препаративные отличия в синтезе изоксазольных производных и их изотиазольных гетероаналогов. Так, синтез изоксазолсодержащего азометина 2*a* осуществляли в бензоле в условиях кипения смеси в при-

сутствии каталитических количеств уксусной кислоты, тогда как при получении изотиазольного гетероаналога 2*b* в этих условиях наблюдалась неполная конверсия исходного альдегида 1*b* (40 %), поэтому процесс проводили в толуоле с более высокой температурой кипения и добавляли большее количество AcOH.

Восстановление изотиазольного азометина 2*b* борогидридом натрия в смеси бензола и уксусной кислоты, в отличие от изоксазольного азометина 2*a*, протекало только при кипячении реакционной смеси, а при комнатной температуре признаки реакции отсутствовали.

Сложноэфирную группу изотиазольного аминоэфира 3*b* гидролизовали действием соляной кислоты, а не омыляли щелочным раствором, как в случае изоксазольного гетероаналога 3*a*, поскольку в щелочной среде протекают конкурирующие реакции по атому хлора при C-5. С другой стороны, кислотный гидролиз для аминоэфира изоксазольного ряда 3*a* малоэффективен, поскольку процесс протекает крайне медленно в отличие от изотиазольного аминоэфира 3*b*.

Синтез хлорангидридов 5*a* и 5*b* по реакции соединений 4*a* и 4*b* с тионилхлоридом сопровождался в обоих случаях частичным осмолением смеси; выход продукта составлял 65 и 40 % соответственно. Кроме того, образующиеся соединения 5*a* и 5*b* оказались неустойчивыми.

Для получения активированных эфиров 6*a* и 6*b* были использованы два подхода: ацилирование NHS хлорангидридами 5*a* и 5*b* и этерификация NHS по реакции с карбоксисодержащими производными 4*a* и 4*b* в присутствии гидрохлорида EDC. Процесс ацилирования хлорангидридами NHS протекал неселективно и с осмолением, реакция завершалась за 8 ч, выход активированных эфиров 6*a* и 6*b* не превышал 30 %.

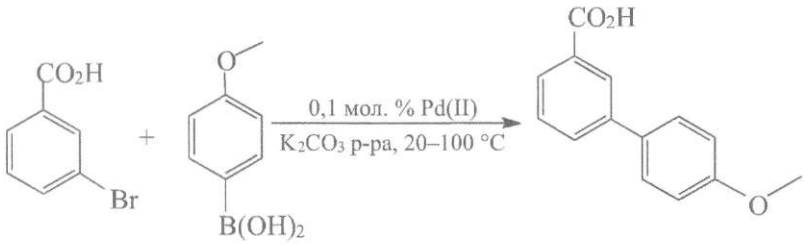
Второй подход оказался существенно эффективнее: реакция этерификации проходила за 6 ч, выход эфиров 6*a* и 6*b* – 80 и 61 % соответственно. Для активации процесса использовали 4-(N,N-диметиламино)пиридин [14]. Синтезированные 4-[(1,2-азол-3-ил)метиламино]-2,5-диоксопирролидин-1-ил бензоаты 6*a* и 6*b* представляют собой активированные эфиры, которые могут избирательно реагировать по аминогруппе субстратов, содержащих фрагменты NH_2 и OH с образованием соответствующих амидов [14].

Очевидно, что в конъюгатах полимеров с активированными эфирами остатки карбопроизводных азолов будут участвовать в комплексообразовании с Pd(II), поэтому карбоновые кислоты 4*a* и 4*b* были испытаны нами в качестве потенциальных лигандов (L^1, L^2) для получения комплексов Pd(II). Синтез комплексов проводили в смеси метанола и ДМФА, в котором азолы 4*a*, 4*b* достаточно хорошо растворимы. При добавлении к 0,1 М раствору тетрахлорпалладата натрия в метаноле 0,1 М растворов 4*a* (L^1) или 4*b* (L^2) в ДМФА при соотношении L : Pd = 1 : 1 характерная темно-коричневая окраска Na_2PdCl_4 мгновенно переходит в красно-оранжевую и в реакционных смесях, по данным тонкослойной хроматографии, полностью исчезают исходные лиганды, что подтверждает образование комплексов. Для сравнения были полу-

чены также аналогичные комплексы палладия(II) с 1,2-азольными лигандами L^3 – (N-[(5-фенилизоксазол-3-ил)метил]нафталин-1-амин) 7*a* и L^4 – (N-[(4,5-дихлоризотиазол-3-ил)метил]-[1,1'-бифенил]-4-амин) 7*b*, не содержащими карбоксильной группы. По данным элементного анализа полученные комплексы имеют состав $LPdCl_2$.

Полученные соединения 1*b*, 2*a* – 6*a*, 2*b* – 6*b* были идентифицированы на основании данных ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров, в которых найдены сигналы соответствующих молекулярных фрагментов. ИК-спектры соединений записаны на ИК-Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре Bruker Avance-500 в $CDCl_3$ (1*b*, 2*a*, 2*b*, 3*a*, 3*b*, 5*a*, 5*b*) и $(CD_3)_2SO$ (4*a*, 4*b*, 6*a*, 6*b*), химические сдвиги измерены относительно остаточных сигналов соответствующих дейтерированных растворителей. Элементный анализ комплексов Pd(II) проведен на CHNS-анализаторе Vario Micro cube. Содержание хлора определено классическим микроанализом модифицированным методом Прегля. Протекание реакций и чистоту продуктов контролировали методом тонкослойной хроматографии, которую осуществляли на пластинках Silufol UV-254, элюент – смесь гексана и диэтилового эфира в соотношении 2 : 1.

Для испытания комплексов $LPdCl_2$ в качестве катализаторов реакции Сузуки были использованы их растворы в равных объемах метанола и ДМФА (0,05 моль/дм^3), взятые из реакционной смеси процесса синтеза. Исходя из стоящих перед нами задач по адаптации новых катализаторов к водным средам и разработке основ экологически безопасных процессов, при выборе растворителей для реакции мы ориентировались на воду или водно-спиртовые среды. В качестве модельной реакции Сузуки была выбрана реакция 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой:



Испытания проводили в смеси метанол : вода в объемном соотношении 1 : 1 при 20 и 75 °C или в воде при 35 и 100 °C в присутствии 0,1 мол. % комплексов палладия(II) и карбоната калия в качестве основания на воздухе в отсутствие инертной атмосферы. Использовали соотношение ArBr (0,50 ммоль), $Ar'B(OH)_2$ (0,60 ммоль), K_2CO_3 (1,25 ммоль), по 2,5 см^3 H_2O и MeOH (или 5 см^3 H_2O).

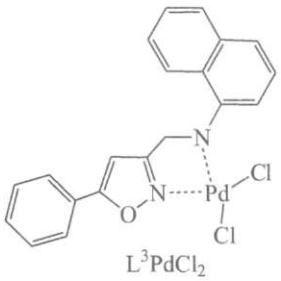
С целью получения аналитически чистых образцов продуктов реакции реакционную смесь после завершения реакции фильтровали для освобождения от незначительного количества палладиевой черни и продукта гомосочетания,

метанол отгоняли (регенерируется 92–96 % растворителя), затем прибавляли 10–15 %-ный водный раствор этилового спирта, нагревали до кипения и медленно подкисляли 10 %-ным раствором соляной кислоты при перемешивании. В результате получали мелкокристаллический хорошо фильтрующийся осадок бифенилкарбоновой кислоты, не требующий дополнительной очистки.

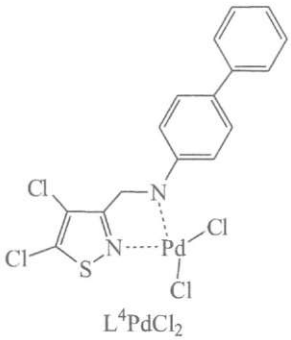
Критерием оценки каталитической активности новых комплексов палладия(II) служили время протекания реакций кросс-сочетания при разной температуре процесса, а также выходы образующихся продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

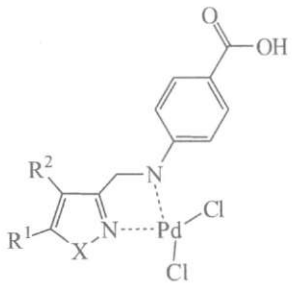
Как уже отмечалось, по данным элементного анализа, синтезированные комплексы имеют состав $LPdCl_2$, т. е. содержат один бидентатный лиганд, что дополнительно подтверждено нами квантово-химическими расчетами, позволившими также сделать предположение о структуре их молекул, поскольку монокристаллы для рентгено-структурного анализа получить не удалось. В результате расчетов полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с использованием модельного Гамильтониана PM6 с полной градиентной оптимизацией всех геометрических параметров молекул было установлено, что для комплексов с одним лигандом на поверхности потенциальной энергии наблюдается минимум, соответствующий оптимальной структуре молекул, тогда как для двухлигандных комплексов минимум на поверхности потенциальной энергии отсутствует, более того, в процессе расчета наблюдается распад комплекса на составляющие молекулы лигандов и $PdCl_2$. По аналогии с имеющимися данными для схожих структур [10–12] можно предположить, что лиганды в молекулах $LPdCl_2$ координируются с палладием по бидентатно-циклическому типу атомами азота гетероцикла и экзоциклической аминометильной группы.



L^3PdCl_2



L^4PdCl_2



L^1PdCl_2, L^2PdCl_2

$X = O$, $R^1 = 4\text{-}MeC_6H_4$,
$R^2 = H$ (L^1PdCl_2),
$X = S$, $R^1 = R^2 = Cl$ (L^2PdCl_2).

Такая структура является предпочтительной и по данным квантово-химических расчетов оптимальной геометрии. Кроме того, в ИК-спектрах комплексов наблюдаются сдвиги полос поглощения, отвечающих колебаниям связей C=N и N–H, в длинноволновую область, что указывает на участие этих молекулярных фрагментов в комплексообразовании с атомом палладия.

Установлено, что все комплексы $LPdCl_2$ проявляют высокую каталитическую активность в широком интервале температур. Для сравнения в таблице представлены данные по катализу при наличии в растворе Na_2PdCl_4 в отсутствие азольных лигандов. Из полученных данных следует, что при введении в молекулу изотиазольного лиганда карбоксильной группы каталитическая активность комплексов заметно возрастает и целевая 4'-метокси[1,1'-бифенил]-3-карбоновая кислота образуется с количественным выходом за 3–5 мин (см. таблицу, опыты 4, 5 и 8, 9). Следует также отметить, что во всех реакциях образуется небольшое количество продукта гомосочетания арилборной кислоты – 4,4'-диметокси-1,1'-бифенила (1–2 %), однако вклад этого процесса незначителен. Кроме того, важной характеристикой каталитических процессов кросс-сочетания с использованием новых каталитических систем является крайне низкое содержание коллоидного (наноразмерного) палладия в растворе и продуктах реакций, который легко отделяется от продуктов реакции.

Данные по испытанию комплексов палладия $LPdCl_2$ в реакции 3-бромбензойной кислоты с 4-метоксифенилборной кислотой

Опыт	Комплекс Pd(II)	T, °C	Время, мин	Выход, %
1	L^1PdCl_2	20	30	85
2	L^1PdCl_2	35	5	94
3	L^1PdCl_2	100	10	93
4	L^2PdCl_2	35	5	100
5	L^2PdCl_2	100	3	100
6	L^3PdCl_2	20	30	88
7	L^3PdCl_2	75	5	98
8	L^4PdCl_2	20	30	42
9	L^4PdCl_2	100	30	100
10	Na_2PdCl_4	20	10	89
			240	92
11	Na_2PdCl_4	100	5	99

Высокая каталитическая активность азольных комплексов палладия, количественные выходы, использование воды или смеси вода – метанол в качестве растворителей позволили максимально интенсифицировать процесс кросс-сочетания, проводить его с высокой скоростью, с высокими выходами целевых продуктов и сделать экологически безопасным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработаны методы направленной функционализации изоксазолов и изотиазолов на основе соответствующих доступных 1,2-азол-3-карбальдегидов, получаемых в свою очередь путем последовательных превращений трихлорэтилена. Полученные активированные эфиры 4-[(1,2-азол-3-ил)-метил]аминобензойных кислот и их предшественники могут быть использованы для синтеза конъюгатов с полимерами, содержащими аминогруппы, и создания палладиевых комплексов и катализаторов на полимерных матрицах.

Показано, что комплексы палладия(II) с 4-{[(изоксазол)изотиазол-3-ил]метил}аминобензойными кислотами являются эффективными катализаторами реакции Сузуки в водных средах. В разработанных условиях реакции протекают с практически количественными выходами, что позволяет упростить процедуру выделения целевых продуктов кросс-сочетания, которые, как правило, не требуют дополнительной очистки. Важной характеристикой процессов кросс-сочетания, катализируемых новыми комплексами палладия(II), является образование крайне незначительного количества палладиевой черни, что особенно важно при получении медицинских субстанций. Для лекарственных препаратов применяются очень строгие требования к чистоте составляющих субстанций и содержанию остаточных количеств переходных металлов, очистка от которых представляет сложную задачу.

В препаративном отношении процессы кросс-сочетания с использованием новых комплексов палладия(II) достаточно просты и легко масштабируемы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-08-90012-Бел_а и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант Х14Р-003.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Schultz D. M.*, *Wolfe J. P.* Recent Developments in Palladium-Catalyzed Alkene Aminoarylation Reactions for the Synthesis of Nitrogen Heterocycles // Synthesis. 2012. Vol. 44, № 3. P. 351–362.

2. *Kazumi O.*, *Howard A.* Palladium-Catalyzed Synthesis of 1,2,3,4-Tetrahydro-5H-2-benzazepin-5-ones // Synlett. 2012. Vol. 23, № 17. P. 2531–2534.

3. *Majumdar K. C.*, *Sinha B.* Palladium-Mediated Total Synthesis of Bioactive Natural Products // Synthesis. 2013. Vol. 45, № 10. P. 1271–1299.

4. Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis / ed. E-i. Negishi. N. Y. : John Wiley and Sons, 2002. Vol. 1. P. 1051–1096.

5. *Baltus Ch. B.*, *Press N. J.*, *Spencer J.* Microwave-Mediated Suzuki–Miyaura Cross-Couplings of Thioether- and ortho-Substituted Methylphenylboronic Acid Esters // Synlett. 2012. Vol. 23, № 17. P. 2477–2480.

6. *Taylor B. L. H.*, *Jarvo E. R.* Construction of Enantioenriched Tertiary Stereogenic Centers by Nickel- and Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Alkyl Electrophiles // Synlett. 2011. Vol. 22, № 19. P. 2761–2766.

7. *Mi X.*, *Huang M.*, *Feng Y.*, *Wu Y.* Discovery of A Novel Palladium Catalyst for the Preparation of Enynes with a Copper- and Ligand-Free Sonogashira Reaction // Synlett. 2012. Vol. 23, № 8. P. 1257–1261.

8. *Glasspool B. W.*, *Oderinde M. S.*, *Moore B. D.* [et al.]. Highly Chemoselective and Enantiospecific Suzuki–Miyaura Cross-Couplings of Benzylic Organoboronic Esters // Synthesis. 2013. Vol. 45, № 13. P. 1759–1764.

9. *Potkin V. I.*, *Bumagin N. A.*, *Petkevich S. K.* [et al.]. 5-(p-Tolyl)isoxazol-3-amine-Palladium(II) Complex: Preparation, Structure, and Catalytic Application in the Suzuki-Miyaura Reaction in Water // Synthesis. 2012. № 1. P. 151–157.

10. *Bumagin N. A.*, *Petkevitch S. K.*, *Kletskov A. V.* [et al.]. Isoxazol-3-yl(Isothiazol-3-yl)-1,2,4-Triazoles, Tetrazoles, and -1,3,4-Oxadiazoles: Synthesis, Palladium Complexes, and Catalytic Applications // Chem. Het. Comp. 2014. Vol. 49, № 10, P. 1515–1529.

11. *Поткин В. И.*, *Бумагин Н. А.*, *Зеленковский В. М.* [и др.]. Оксимы 5-(нафт-1-ил)- и 5-[(1,1'-бифенил)-4-ил]-изоксазол-3-карбальдегидов: синтез, комплексы с палладием, применение в катализе // ЖОХ. 2014. Т. 84, № 9. С. 1546–1556.

12. *Поткин В. И.*, *Бумагин Н. А.* Золь-гель активация азол-триазольных комплексов палладия(II) в реакции Сузуки // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 6. С. 64–70.

13. *Поткин В. И.*, *Петкевич С. К.*, *Клецков А. В.* [и др.]. Синтез функционально-замещенных гидроксипроизводных изоксазолов и изотиазолов // ЖОХ. 2013. Т. 49, № 10. С. 1543–1553.

14. *Skotnicki J. S.*, *Kearney R. M.*, *Smith A. L.* Synthesis of secorapamycin esters and amides // Tetrahedron Lett. 1994. Vol. 35, № 2. P. 197–200.

Поступила в редакцию 10.12.2014

УДК 577.117

О. Г. ДУК, Е. В. ГРИНЮК, Г. В. БУТОВСКАЯ, Л. П. КРУЛЬ

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПРИ ФРОНТАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ N, N'-МЕТИЛЕН-*БИС*-АКРИЛАМИДА

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Изучено влияние сшивающего агента N, N'-метилен-*бис*-акриламида на возможность осуществления во фронтальном режиме процесса сополимеризации акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты при больших содержаниях второго мономера в исходной смеси. Установлена зависимость величин водопоглощения и гель-фракции полученных полиэлектролитных гидрогелей от концентрации персульфата аммония, использовавшегося в качестве инициатора в процессе фронтальной сополимеризации.

The effect of a crosslinker (N, N'-methylene-*bis*-acrylamide) on a possibility of the frontal copolymerization of acrylamide with acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid has been studied at the high content of the second monomer in the initial mixture. The dependence of the values of water consumption and as well as gel fraction of the hydrogels obtained on the concentration of ammonium persulfate used as the initiator of frontal copolymerization has been determined.

Ключевые слова: фронтальная сополимеризация; полиэлектролитный гидрогель; акриламид; 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота.

Keywords: frontal copolymerization; polyelectrolyte hydrogel; acrylamide; acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid.

Полимеры и полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ) на основе акриламида (АА) привлекают значительное внимание исследователей благодаря возможности их использования в медицине (например, в качестве носителей при доставке лекарств в организм) [1–3], а также в нефтедобывающей промышленности (в качестве стабилизаторов при бурении скважин, регуляторов фильтруемости и реологических свойств буровых растворов и др.) [4]. Перспективной областью применения полимеров и сополимеров АА является использование их в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление жидкостей при движении в турбулентном режиме [4]. Для улучшения

физико-химических свойств полимеров и ПЭГГ на основе АА используют ионные сомономеры, например 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту (АМПС), в состав которой входит сульфогруппа, обладающая довольно высокой константой ионизации. АМПС полностью диссоциирует во всем диапазоне pH [2].

Традиционно сополимеры АА и ПЭГГ на их основе получают путем радикальной полимеризации. В гораздо меньшей степени используется такой перспективный метод, как фронтальная полимеризация (ФП), которая представляет собой автоволновой процесс превращения мономеров в полимер в локализованной реакционной зоне, распространяющейся в неперемешиваемой среде за счет переноса тепла, выделяемого в экзотермических реакциях полимеризации [5]. Необходимыми условиями протекания ФП являются, во-первых, экзотермичность реакции полимеризации, а во-вторых, низкая скорость полимеризации (или ее отсутствие) при начальной (комнатной) температуре и высокая скорость реакции при температуре фронта, при которой скорость тепловыделения превышает скорость теплопотерь [6]. При соблюдении этих условий реакция ФП после инициирования не требует дополнительного нагревания, что уменьшает энергозатраты, к тому же обеспечивает высокие степени конверсии мономера за короткое время реакции [7].

Проведение полимеризации во фронтальном режиме в растворах может приводить к появлению эффекта Рэлея – Тэйлора, что проявляется в образовании пузырьков и может быть причиной нестабильности фронта и его коллапса [8]. Указанный эффект может быть снижен путем увеличения либо давления в системе [9], либо плотности раствора (использование солевых растворов) [10]. Для снижения эффекта Рэлея – Тейлора в данной работе все реакции полимеризации проводили в нисходящем режиме движения фронта. Добавление сшивающих агентов также может способствовать стабилизации полимеризационного фронта за счет гель-эффекта.

Целью настоящей работы было получение ПЭГГ при фронтальной сополимеризации АА с АМПС в концентрированных водных растворах мономеров в присутствии N, N'-метилен-*бис*-акриламида (МБАА) в качестве сшивающего агента и изучение физико-химических свойств полученных ПЭГГ в зависимости от условий полимеризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мономеры, АМПС с содержанием основного вещества 99,0 % производства фирмы Aldrich и АА с содержанием основного вещества 98,0 % производства фирмы Reanal, сшивающий агент МБАА с содержанием основного вещества 96,0 % производства фирмы Acros и термический инициатор персульфат аммония (ПСА) по ГОСТ 20478-75 изм 1,2,3 квалификации х. ч.

были использованы без предварительной очистки. Растворителем служила дистиллированная вода.

Все реакции ФП проводили при атмосферном давлении. Растворы для проведения фронтальной сополимеризации в присутствии сшивающего агента готовили следующим образом. АМПС растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды, исходя из растворимости при 25 °С (150 г / 100 г воды), затем к полученному раствору добавляли расчетное количество АА. К гомогенной смеси мономеров в воде добавляли сшивающий агент, после полного растворения которого добавляли расчетное количество инициатора. Были исследованы системы с различным мольным соотношением мономеров в растворах, отношение АА : АМПС составляло 40 : 60; 25 : 75; 0 : 100. Концентрацию инициатора варьировали в процентах от общего содержания мономеров в смеси в диапазоне 0,3–4,0 мол. %, а концентрация сшивающего агента во всех опытах была постоянной и составляла 0,025 мол. %. С помощью дозатора 2 $см^3$ приготовленной реакционной смеси переносили в пробирку с внутренним диаметром 5 мм. Затем точечно нагревали паяльником верхние слои раствора мономеров в пробирке для инициирования полимеризации.

Изменение температуры (T) полимеризационного фронта регистрировали с помощью термопары, соединенной с цифровым мультиметром. За перемещением полимеризационных фронтов следили, измеряя расстояние h в сантиметрах, пройденное фронтом за определенный промежуток времени.

Водопоглощение гелей в граммах поглощенной воды на 1 грамм полимера, а также величину гель-фракции (в %) находили весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность осуществления процесса полимеризации во фронтальном режиме определяется многими факторами, основными из которых являются природа мономеров и концентрация инициатора. При проведении фронтальной сополимеризации в растворе следует учитывать также мольное соотношение мономеров и их концентрацию. Эти же параметры определяют и скорость процесса полимеризации.

Ранее нами была показана возможность получения сополимеров и ПЭГ АА и АМПС в водных растворах мономеров при мольных концентрациях АМПС не более 60 %. При этом образование ПЭГ наблюдалось при содержании АМПС в исходной мономерной смеси не более 25 % в отсутствие сшивающего агента [11].

В настоящей работе для получения ПЭГ в широком диапазоне составов сополимеров, а также для увеличения стабильности полимеризационных фронтов мы использовали сшивающий агент МБАА. В табл. 1 результаты экспериментов в присутствии МБАА сравнены с данными работы [11], полученными без МБАА.

Таблица 1

Возможность протекания реакции полимеризации во фронтальном режиме при различных составах исходных растворов

Концентрация ПСА, мол. %	Мольное соотношение мономеров АА : АМПС					
	40 : 60		25 : 75		0 : 100	
	без МБАА	с МБАА	без МБАА	с МБАА	без МБАА	с МБАА
0,30	–*	–	–	–	-	–
0,50	–	ФП	–	–	–	–
1,00	ФП**	ФП	–	–	-	–
2,00	ФП	ФП	–	–	–	–
4,00	ФП	ФП	–	ФП	–	–

* сополимеризация во фронтальном режиме не протекала;
** наблюдалась реакция фронтальной сополимеризации.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что наличие МБАА в системе позволяет снизить концентрацию инициатора, используемую при ФП. Так, при мольном соотношении АА к АМПС, равном 40 : 60, в отсутствие сшивающего агента процесс сополимеризации самопроизвольно протекает при минимальной концентрации инициатора, составляющей 1 мол. %. Добавление МБАА при сополимеризации АА и АМПС с мольным соотношением 40 : 60 позволяет провести ФП уже при концентрации инициатора, равной 0,5 мол. %. При изменении мольного соотношения мономеров на 25 : 75 и добавлении сшивающего агента процесс самопроизвольно протекает при концентрации ПСА, равной 4,0 мол. %, в то время как в отсутствие МБАА процесс сополимеризации во фронтальном режиме не протекает. Фронтальная гомополимеризация АМПС как с МБАА, так и без него в исследованном диапазоне концентраций инициатора не наблюдалась.

Для выяснения возможности протекания процесса сополимеризации АА и АМПС в присутствии МБАА во фронтальном режиме была определена представленная на рис. 1 зависимость величины перемещения полимеризационного фронта от времени.

Данная зависимость для всех исследованных концентраций ПСА хорошо аппроксимируется прямой линией, что свидетельствует о продвижении фронта с постоянной скоростью. Установленный факт является доказательством того, что наблюдаемый процесс полимеризации протекает во фронтальном режиме.

Кроме того, как видно из рис. 1, рост концентрации инициатора приводит к повышению тангенса угла наклона прямой, т. е. к повышению скорости движения фронта, пропорциональной скорости реакции сополимеризации. Рост скорости полимеризации с увеличением концентрации инициатора наблюдается и в случае обычной полимеризации в массе или растворе.

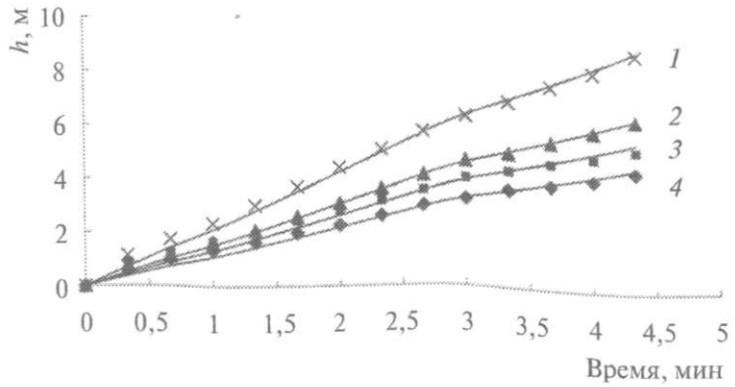


Рис. 1. Зависимость перемещения полимеризационного фронта (h) от времени при исходном соотношении мономеров АА : АМПС, равном 40 : 60, в присутствии МБАА. Концентрация ПСА, мол. %: *1* – 4; *2* – 2; *3* – 1; *4* – 0,5

Следует отметить, что линейная зависимость продвижения фронта от времени может наблюдаться в случае одновременного протекания в системе спонтанной и фронтальной полимеризации, если скорость спонтанной полимеризации мала по сравнению со скоростью ФП. Удобным способом подтверждения протекания именно ФП является анализ температурных профилей процесса [5]. В связи с этим для каждого исследуемого образца регистрировали изменение температуры в определенной точке системы с течением времени и строили температурные профили. Типичный вид температурного профиля при фронтальной сополимеризации представлен на рис. 2. Менее чем за 0,25 см до точки измерения (термопару поместили на расстоянии 2 см от начала фронта) температура системы возросла на 60 °С, при этом максимальная температура во фронте составила 114 °С, что еще раз подтверждает протекание процесса во фронтальном режиме.

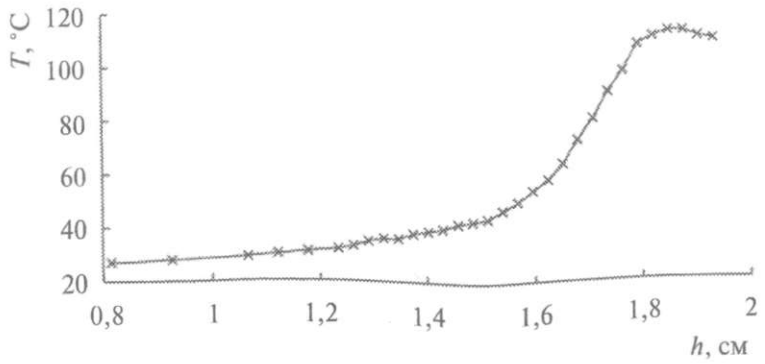


Рис. 2. Температурный профиль для системы АА : АМПС = 40 : 60 в присутствии МБАА, 1 мол. % ПСА

При фронтальной сополимеризации АА и АМПС в исследованных соотношениях в присутствии МБАА при любой из использованных концентраций ПСА в тех случаях, когда протекала фронтальная полимеризация, наблюдалось образование сшитых полимерных систем – ПЭГГ. Наиболее важными характеристиками ПЭГГ являются величины водопоглощения и гель-фракции. Эти свойства были измерены для всех полученных в работе ПЭГГ и представлены в табл. 2.

Таблица 2

Величины водопоглощения и гель-фракции ПЭГГ

Мольное соотношение мономеров АА : АМПС	Концентрация ПСА, мол. %	Водопоглощение, $г_{воды}/г_{полимера}$	Гель-фракция, %
40 : 60	0,5	77,8	96,9
	1,0	96,0	90,6
	2,0	138,1	89,5
	4,0	145,7	76,9
25 : 75	4,0	57,7	77,1

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации ПСА при одинаковой концентрации МБАА приводит к снижению величин гель-фракции ПЭГГ. Кроме того, наиболее сильно сшитый ПЭГГ с наибольшей величиной гель-фракции образовывался при наименьшей из использованных концентраций ПСА, что объясняется меньшим проявлением процессов термической деструкции цепей полимера. Максимальное значение водопоглощения при этом составляло 145,7 $г_{воды}/г_{полимера}$ для образца, полученного при фронтальной сополимеризации при соотношении АА : АМПС = 40 : 60 и концентрации ПСА 4 мол. % от общего количества мономеров.

Нами были предприняты попытки получения сополимеров АА и АМПС и при большем содержании АМПС в исходной реакционной смеси, однако при максимальной из использованных концентраций ПСА (4 мол. %), даже при добавлении МБАА, реакция сополимеризации во фронтальном режиме не протекала.

ВЫВОДЫ

Методом фронтальной сополимеризации акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в концентрированных водных растворах мономеров с использованием персульфата аммония в качестве инициатора и N, N'-метилен-*бис*-акриламида в качестве сшивающего агента получены полиэлектролитные гидрогели.

Показано, что использование N, N'-метилен-*бис*-акриламида в процессе сополимеризации приводит не только к получению полиэлектролитных гидрогелей

при высоких содержаниях 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в исходной мономерной смеси, но и позволяет снизить минимально необходимую концентрацию инициатора для осуществления процесса во фронтальном режиме.

Установлена зависимость величин водопоглощения и гель-фракции полученных полиэлектролитных гидрогелей от концентрации инициатора, использовавшегося в процессе фронтальной сополимеризации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *De las Heras Alarcon C., Pennadam S., Alexander C.* Stimuli responsive polymers for biomedical applications // Chem. Soc. Rev. 2005. Vol. 34. P. 276–285.

2. *Durmaz S., Okay O.* Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 3693–3704.

3. *Gavini E., Mariani A., Rassu G.* [et al.]. Frontal polymerization as a new method for developing drug controlled release systems (DCRS) based on polyacrylamide // European Polymer J. 2009. Vol. 45. P. 690–699.

4. *Куренков В. Ф.* Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовс. образоват. журн. 1997. № 5. С. 48–53.

5. *Pojman J. A., Ilyashenko V. M., Khan A. M.* Free-radical frontal polymerization: self-propagating thermal reaction waves // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. Vol. 92, № 16. P. 2825–2837.

6. *Pojman J. A.* FP-rewiew 2012 // Polymer Science: A Comprehensive Reference. 2012. Vol. 4. P. 957–980.

7. *Mota-Morales J. D., Gutiérrez M. C., Ferrer M. L.* [et al.]. Deep eutectic solvents as both active fillers and monomers for frontal polymerization // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2013. Vol. 51, № 8. P. 1767–1773.

8. *Pojman J. A., Craven R., Khan A., West W. J.* Convective instabilities induced by traveling fronts of addition polymerization // Phys. Chem. 1992. Vol. 96, № 18. P. 7466–7472.

9. *Чечило Н. М., Хвиливитский Р. Ю., Ениколопян Н. С.* О явлении распространения реакции полимеризации // ДАН СССР. 1972. Т. 204, № 5. С. 1180–1181.

10. *Pojman J. A., Gunn G., Patterson C.* [et al.]. Frontal dispersion polymerization // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102, № 20. P. 3927–3929.

11. *Дук О. Г., Гринюк Е. В., Круль Л. П.* Фронтальная сополимеризация акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водном растворе // Современные тенденции и инновации в науке и производстве : материалы III Междунар. науч.-практ. конф. Междуреченск, 2–4 апреля 2014 г. Кемерово, 2014. С. 177–178.

Поступила в редакцию 20.12.2014

УДК 547.057

**А. В. ЗУРАЕВ, В. А. БУДЕВИЧ,
Г. И. ПОЛОЗОВ, О. И. ШАДЫРО**

СИНТЕЗ 4,6-ДИМЕТИЛ-2-МОРФОЛИНОПИРИДИН-3-КАРБОНИТРИЛА

*Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь*

Исследован трехстадийный метод синтеза 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрила. В первой стадии по модифицированной реакции Гуарески – Торпа был получен 4,6-диметил-3-карбонитрилпиридин-2-он. Во второй стадии было проведено нуклеофильное замещение гидроксильной группы на атом хлора. Для замещения использовали оксохлорид фосфора(V). Полученный 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-хлорпиридин подвергался реакции нуклеофильного замещения атома хлора на вторичную аминогруппу морфолина. В результате проведенной стадии был получен 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрил. Верификацию целевого, а также промежуточных продуктов реакции проводили методами масс-спектрометрии, инфракрасной и ^{1}H-спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Three-stage method of synthesis of the 4,6-dimethyl-2-morpholinopyridine-3-carbonitryle was investigated. 4,6-Dimethyl-3-carbonitryle-2-pyridone was obtained by modified Guareschi – Thorp condensation at the first stage. Nucleophilic substitution of hydroxyl group to chlorine was carried out at the second stage. Phosphorus(V) oxochloride was subjected to the substitution. The obtained 4,6-dimethyl-3-carbonitryle-2-chlorinepyridine was subjected to the reaction of nucleophilic substitution of chlorine atom to the secondary amino group of morpholine. As a result 4,6-dimethyl-2-morpholinopyridine-3-carbonitryle was obtained at this stage. Verification of the objective and intermediate products of the reaction was provided using mass-spectrometry, infrared and ^{1}H nuclear magnetic resonance spectroscopy methods.

Ключевые слова: 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрил; 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-хлорпиридин; морфолин; вторичная аминогруппа.

Key words: 4,6-dimethyl-2-morpholinopyridine-3-carbonitryle; 4,6-dimethyl-3-carbonytryle-2-chloropyridine; morpholine; secondary amine group.

Пиридинсодержащие органические соединения традиционно представляют большой интерес как для химии, так и для биологии, поскольку молекулы, включающие этот фрагмент, широко распространены в различных природных соединениях, лекарственных препаратах, витаминах и биологически активных добавках [1–4]. В настоящее время известно более 7000 лекарственных соединений, содержащих в своем составе пиридиновое ядро [5, 6].

Цианопиридины как производные пиридинов привлекают особое внимание, поскольку большинство из них обладает различной фармакологической активностью; кроме того, они находят применение в промышленном синтезе никотинамида, никотиновой кислоты, изоникотиновой кислоты, а также в качестве синтонов и интермедиатов в тонком органическом синтезе.

Известно [7–9], что производные 2-амино-3-цианопиридинов обладают противовирусной, антибактериальной, фунгицидной и кардиопротекторной активностью, а также являются ингибиторами IκB киназы β [10], агонистами A_{2A} аденозиновых рецепторов [11], потенциальными ингибиторами ВИЧ-1 интегразы [12]. Наряду с этим 2-амино-3-цианопиридины активно используются в качестве интермедиатов в синтезе различных гетероциклических соединений [13, 14].

В настоящее время 4,6-диметил-2-алкиламинопиридин-3-карбонитрилы получают при взаимодействии малононитрила, ацетилацетона и соответствующего алкиламина в кислой среде [15]. Катализаторами реакции обычно являются *п*-толуолсульфокислота (*p*-TSA) или *N*-гидроксибензамид (*N*-HB), что не позволяет использовать амины, несущие чувствительные к действию кислот группы, и ограничивает препаративные возможности вышеуказанной методики.

Цель данной работы заключалась в разработке принципиально новой альтернативной схемы синтеза 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрила, основанной на прямом нуклеофильном замещении атома хлора в 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-хлорпиридине на аминогруппу вторичного амина морфолина, чтобы обеспечить широкий выбор аминов-реагентов с разнообразными заместителями в синтезе производных цианопиридинов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Температуру плавления определяли при помощи прибора Digital Mel-Temp 3.0. Тонкослойную хроматографию проводили на хроматографических пластинках Merck (30 × 100 мм^2), в качестве элюента использовали этилацетат, проявляли спиртовым раствором анисового альдегида. Масс-спектры (МС) получали методом прямого ввода на приборе GCMS–QP2010 Plus Shimadzu. ИК-спектры (ИК) записывали при комнатной температуре на ИК-спектрофотометре Thermo Nicolet FT–IR Nexus. Препарирование образцов осуществляли методом прямого прессования с бромидом калия. ^{1}Н ЯМР-спектры (^{1}Н ЯМР) регистрировали в дейтерированном ДМСО на спектрометре Bruker, AV 500, 500 MHz.

В работе без предварительной очистки использовали 2,4-пентадион, цианацетамид, пиперидин, этанол, метанол, изопропиловый спирт, бутанол-1, морфолин и оксохлорид фосфора(V) фирмы Sigma-Aldrich. Чистота соединений составляла не менее 99 %.

4,6-диметил-3-карбонитрилпиридин-2-он (1). Соединение 1 получали по модифицированной реакции Гуарески – Торпа [16]. В двугорлую колбу объемом

100 см^3, оснащенную магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 4,85 г ацетилацетона, 4,50 г цианацетамида и 50 см^3 этанола. В качестве катализатора использовали пиперидин. Далее реакционную смесь кипятили при 80 °С в течение 1 ч, а по окончании реакции ее охлаждали до 0 °С. Образовавшийся осадок дважды перекристаллизовывали из метанола; в результате получали бесцветные игольчатые кристаллы массой 6,60 г (выход 92 %) с $T_{пл}$ 285 °С.

4,6-диметил-3-карбонитрил-2-хлорпиридин (2). В двугорлую колбу объемом 100 см^3, оснащенную магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 3,40 г 4,6-диметил-3-карбо-нитрилпиридин-2-она и 4,37 г оксохлорида фосфора(V). Реакционную смесь нагревали до 150 °С в течение 1,5 ч. По окончании реакции смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 см^3 воды и оставляли при перемешивании на 25 мин. Продукт реакции представлял собой темно-коричневое соединение. После трехкратной перекристаллизации из воды получали вещество цвета охры массой 2,68 г (выход 70 %) с $T_{пл}$ 96 °С.

4,6-диметил-3-карбонитрил-2-морфолинопиридин (3). В двугорлую колбу объемом 100 см^3, оснащенную магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 1,00 г 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-хлорпиридина и 1,50 г морфолина. Реакционную смесь нагревали до 80 °С и выдерживали при постоянном интенсивном перемешивании в течение 1 ч до образования светло-желтой стеклообразной массы, которую впоследствии охлаждали до комнатной температуры. В реакционную смесь добавляли бутанол-1, кипятили в течение 30 мин и охлаждали до 0 °С. Полученный осадок золотисто-желтого цвета подвергали трехкратной перекристаллизации из смеси петролейного эфира и изопропилового спирта (1 : 1). В результате получали бесцветные кристаллы массой 1,04 г (выход 80 %) с $T_{пл}$ 100 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-морфолинопиридина проводили согласно синтетической схеме, приведенной на рис. 1.

Химический состав и структуру синтезированных соединений устанавливали спектрометрическими методами. Полученные данные приведены ниже.

4,6-диметил-3-карбонитрилпиридин-2-он (1).

МС: 148 – [M^+ – H], 119 – [M^+ – $2CH_3$], 105 – [M^+ – CONH], 78 – [M^+ – C_3H_4NO] *m/z*. **ИК**: ν_{max} (KBr) 3267 (N–H), 2219 (C≡N), 1653 (C=O), 1536 (N–H) см$^{-1}$. **^{1}Н ЯМР**: δ_H 2,51, 2,53 (6H, 2c, $2CH_3$), 6,62 (1H, c, C–H пиридин), 11,53 (1H, c, O–H) *ppm*.

4,6-диметил-3-карбонитрил-2-хлорпиридин (2).

МС: 168 – [M^+ + 2H], 166 – [M^+ – H], 130 – [M^+ – Cl], 104 – [M^+ – CNCl] *m/z*. **ИК**: ν_{max} (KBr) 2968 (C–H), 2226 (C≡N) см$^{-1}$. **^{1}Н ЯМР**: δ_H 2,51, 2,53 (6H, 2c, $2CH_3$), 8,11 (1H, c, C–H пиридин) *ppm*.

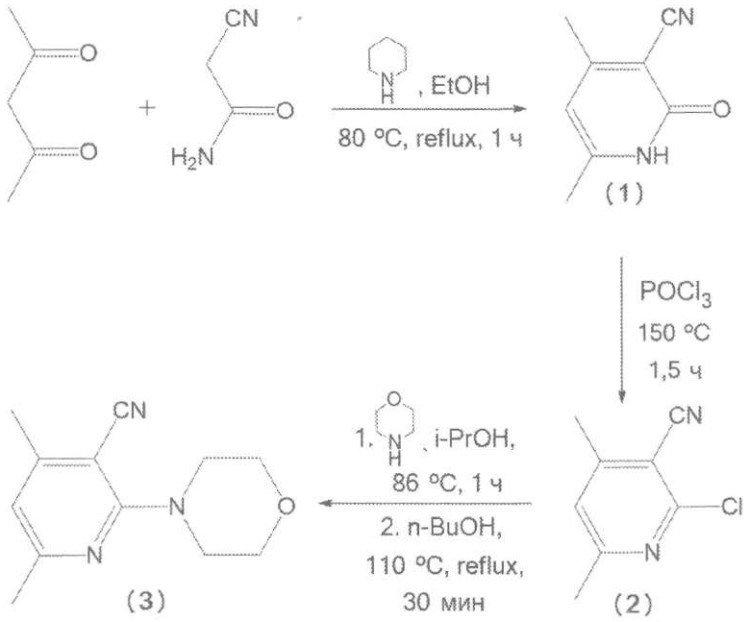


Рис. 1. Полная схема синтеза 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-морфолинопиридина

4,6-диметил-3-карбонитрил-2-морфолинопиридин (3).
МС: 216 – $[M^+ - H]$, 186 – $[M^+ - 2CH_3]$, 172 – $[M^+ - C_2H_4O]$, 160 – $[M^+ - C_3H_8O]$, 132 – $[M^+ - C_4H_7NO]$ *m/z*. **ИК**: ν_{max} (KBr) 2209 (C≡N), 1577, 1557 (C–N), 1113, 1016 (C–O) $см^{-1}$. **^{1}Н ЯМР**: δ_H 2,34, 2,35 (6H, 2с, $2CH_3$), 3,47–3,49 (4H, м, $2CH_2$ морфолин), 3,67–3,69 (4H, м, $2CH_2$ морфолин) 6,77 (1H, с, C–H пиридин) *ppm*.

В качестве синтона в данной работе вместо малононитрила использовали цианацетамид для осуществления альтернативного трехстадийного метода получения 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-морфолинопиридина. Основным преимуществом предложенного подхода к получению данного соединения является доступность исходных реагентов в отличие от таких «экзотических», как, например, малононитрил. Следует отметить, что общее время, затраченное на трехстадийный метод синтеза 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-морфолинопиридина в ~6 раз меньше при аналогичном выходе продукта реакции в сравнении с известной методикой [15] получения данного соединения в одну стадию.

В настоящее время известно [17], что для протекания реакции нуклеофильного замещения в α-положении пиридинового цикла необходима его активация, которая осуществляется благодаря наличию акцепторного заместителя в 4-м либо в 5-м положениях. В нашей разработке в отсутствие соответствующей акцепторной группы в 5-м и при наличии двух донорных метильных групп в 4-м и 6-м положениях в 4,6-диметил-2-хлорпиридин-3-карбонитриле происходит инактивация α-положения. Исходя из этого реакция нуклеофильно-

го замещения галогена на соответствующую аминогруппу вторичного амина морфолина маловероятна. Нами показана возможность осуществления такого превращения в относительно мягких условиях синтеза.

Таким образом, отказ от кислотных катализаторов, а также переход к реакции нуклеофильного замещения расширяет возможный перечень применяемых реагентов. Этот подход может быть рассмотрен для нуклеофильной модификации соединений, несущих чувствительные к действию кислот группы. Типичными примерами таких веществ являются полисахариды, которые могут быть использованы с целью получения биодеградируемых конъюгатов, способных как выполнять функцию депо для доставки лекарственных средств, так и выступать в качестве бактерицидных волокон, применяемых для изготовления шовных материалов [18]. Используя этот подход, можно также вводить принципиально другие нуклеофилы, такие как гидразины, семикарбазиды, тиолы, селенолы и карбанионы типа нитрометана, которые в свою очередь могут активно использоваться в качестве синтонов получения различных классов конденсированных с пиридиновым ядром гетероароматических производных.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрила, основанный на прямом нуклеофильном замещении атома хлора в 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-хлорпиридине на аминогруппу вторичного амина морфолина.

2. Установлены состав и структура синтезированного соединения на основании данных масс-спектрометрии, ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Jones G.* Pyridines and their Benzo Derivatives Synthesis // Comprehensive Heterocyclic Chemistry II / ed. by A. R. Katrizky, C. A. Ramsden. EFL Scriven and RJK Taylor, Eds. Elsevier : Oxford, 1996. Vol. 5.05. P. 167–243.

2. *Henry G. D.* De novo synthesis of substituted pyridines // Tetrahedron. 2004. Vol. 60, № 29. P. 6043–6061.

3. *Joseph P. M.* Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids // Nat. Prod. Rep. 2005. Vol. 22, № 5. P. 627–646.

4. *Movassaghi M., Hill M. D.* and *Ahmad O. K.* Direct Synthesis of Pyridine Derivatives // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 10096–10097.

5. *Li A. H., Moro S., Forsyth N.* [et al.]. Synthesis, CoMFA Analysis, and Receptor Docking of 3,5-Dialcyl-2,4-Dialkylpyridine Derivatives as Selective A3 Adenosine Receptor Antagonists // J. Med. Chem. 1999. Vol. 42. P. 706–721.

6. *Vacher B., Bonnaud B., Funes P.* [et al.]. Novel Derivatives of 2-Pyridinemethyl-amine as Selective, Potent, and Orally Active Agonists at 5-HT1A Receptors // J. Med. Chem. 1999. Vol. 42, № 9. P. 1648–1660.

7. *Ibrahima E. S., Elgemeieabe G. E. H., Abbasic M. M.* [et al.]. Synthesis of N-Glycosylated Pyridines as New Antiviral Agents // Nucleosides Nucleotides. 2006. Vol. 14, № 6. P. 1415–1423.

8. *Prakash L., Verma S. S., Shaihla* [et al.]. A novel synthesis of fluorinated pyrido [2,3-d] pyrimidine derivatives // J. Fluorine Chem. 1988. Vol. 41, № 3. 303–310.

9. *Stoltefuss J., Goldmann S., Straub A.* [et al.]. 1995, US Patent 5432282 (Chem. Abstr., 1975, 122. P. 31344g).

10. *Murata T., Shimada M., Sakakibara S.* [et al.]. Discovery of novel and selective IKK-β serine-threonine protein kinase inhibitors // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2003. Vol. 13, № 5. P. 913–918.

11. *Mantri M., De Graaf O., Van Veldhoven J.* [et al.]. 2-Amino-6-furan-2-yl-4-substituted Nicotinonitriles as A2A Adenosine Receptor Antagonists // J. Med. Chem. 2008. Vol. 51. P. 4449–4455.

12. *Deng J., Sanchez T., Al-Mawsawi L. Q.* [et al.]. Discovery of structurally diverse HIV-1 integrase inhibitors based on a chalcone pharmacophore // Bioorg. Med. Chem. 2007. Vol. 15. P. 4985–5002.

13. *Al-Haiza M., Mostafa M., El-Kady* Synthesis and Biological Evaluation of Some New Coumarin Derivatives // Molecules. 2003. Vol. 8. P. 275–286.

14. *Girgis A.S., Kalmouch A., Hosni H. M.* Synthesis of novel 3-pyridincarbonitriles with amino acid function and their fluorescence properties // Amino Acids. 2004. Vol. 26. P. 139–146.

15. *Zonouzi A., Izakian Z., Weng Ng S.* Novel synthesis of some new fluorescent 2-amoino-3-cyanopyridines // Heterocycles. 2012. Vol. 85, № 11. P. 2713–2721.

16. *Sen-Gupta H. K.* The Formation of Heterocyclic Compound from Cyanoacetamide and Hydroxymethylene Ketones. Part I // J. Chem. Soc. 1915. Vol. 107. P. 1347–1367.

17. *Максимова В. Н., Ершов О. В., Липин К. В.* [и др.]. Региоспецифичное взаимодействие 5,6-диалкил-2-галоген-пиридин-3,4-дикарбонитрилов с аммиаком // Журн. органич. химии. 2012. Т. 48, Вып. 3. С. 429–431.

18. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine / ed. by B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons. Elsevier : Oxford, 2013.

Поступила в редакцию 01.12.2014

УДК 542.61

С. М. ЛЕЩЕВ,
А. В. ОНИЩУК, Е. Б. ОКАЕВ

ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТАНОЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА 1-МЕТИЛХИНОЛИНИЯ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Исследованы неизученные ранее экстракционные системы типа алифатический углеводород – раствор органической соли в метаноле. Для определения концентрации ароматических углеводородов в фазах систем использован метод УФ-спектрофотометрии. Рассчитаны константы распределения ароматических углеводородов в системе н-гептан – полярная фаза, инкременты метиленовой группы в этих системах. Установлено, что данные полярные фазы сильно структурированы и обладают значительной величиной инкремента метиленовой группы. Установлено высокое сродство растворов хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия, бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метаноле к ароматическим углеводородам и практическое его отсутствие для растворов солей, содержащих алифатический катион либо ароматический анион. Выявлена высокая дифференцирующая способность изученных систем по отношению к изолированным и конденсированным ароматическим углеводородам. Дано объяснение этим явлениям.

Previously non-studied extraction systems consisting of an aliphatic hydrocarbon and an organic salt methanol solution have been investigated. UV-spectrophotometry was used to determine the concentration of aromatic hydrocarbons in phases of the system. Distribution constants in systems n-heptane – polar phase for aromatic hydrocarbons and the increments of methylene group have been calculated. It has been found that the polar phase is highly structured and has a large increment of the methylene group. It has been also found that solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-methylquinolinium benzenesulfonate in methanol possess high affinity for aromatic hydrocarbons, while solutions of salts, which contain aliphatic cation or aromatic anion, do not show such affinity. Moreover, high differentiation ability of distribution constants values for isolated and condensed aromatic hydrocarbons was established. Explanation of these phenomena was suggested.

Ключевые слова: экстракция; ароматические углеводороды; хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия; бензолсульфонат 1-метилхинолиния; УФ-спектрофотометрия, константа распределения; инкремент метиленовой группы.

Keywords: extraction; aromatic hydrocarbons; 1-butyl-3-methylimidazolium chloride; 1-methylquinolinium benzenesulfonate; UV-spectrophotometry; distribution constant; increment of the methylene group.

Использование традиционных экстракционных систем на основе полярных органических растворителей и их бинарных смесей с водой для выделения ароматических, а также разделения ароматических и алифатических углеводородов сопряжено с рядом проблем, а именно их токсичностью и нестабильностью, отсутствием возможности их регенерации и повторного использования. Наибольшую селективность и эффективность экстракции по отношению к ароматическим углеводородам проявляют диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО) [1, 2]. На примере большого количества полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) установлено, что указанные растворители к тому же имеют невысокую дифференцирующую способность по отношению к экстракции ПАУ различного строения [3, 4]. Для преодоления указанных недостатков была предпринята попытка применить экстракционные системы на основе ионных жидкостей [5–8]. К сожалению, относительно низкая эффективность извлечения ПАУ ионными жидкостями и их дороговизна делают их применение в широких масштабах нецелесообразным.

В данной работе сделана попытка заменить ионные жидкости на аналогичные им по строению растворы четвертичных аммонийных солей в метаноле. Исследованные растворы являются аналогами ионных жидкостей, однако выгодно отличаются простотой регенерации полярной фазы и управления экстракционным процессом за счет варьирования природы и концентрации соли. Несмотря на перспективность данных экстракционных систем, закономерности экстракции ПАУ в них практически не изучены.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экстракционных системах н-гептан – раствор органической соли в метаноле определены константы распределения 12 ПАУ при температуре 293 ± 1 K.

В качестве полярной фазы использовали растворы: бензолсульфоната 1-метилхинолиния ($MQuin^+BS^-$) и хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия ($BMIm^+Cl^-$) с различной концентрацией органической соли в метаноле. Бензолсульфонат 1-метилхинолиния был получен путем алкилирования хинолина метиловым эфиром бензолсульфокислоты.

В качестве объекта исследования были выбраны растворы ароматических углеводородов в н-гептане. Проводили экстракцию гептанового 10^{-3}–$5 \cdot 10^{-1}$ М раствора ПАУ солевым раствором ($MQuin^+BS^-$, $BMIm^+Cl^-$) в метаноле, в результате чего концентрация вещества в углеводородной фазе уменьшалась. Концентрацию ароматических углеводородов в углеводородной фазе определяли методом спектрофотометрии [3]. Исходный раствор ароматического углеводорода в н-гептане и гептановый экстракт разбавляли н-гептаном до величины оптической плотности 0,1–0,8 и фотометрировали. Использовали следующие приборы: спектрофотометр СФ-26, спектрофотометр Solar PV 1251C, спектрофлуориметр СМ 2203.

При спектрофотометрическом определении константу распределения P рассчитывали по оптической плотности исходного раствора ($A_{исх}$) и оптической плотности гептанового раствора после экстракции ($A_{гепт}$), при этом учитывали эффект взаимной растворимости компонентов фаз.

$$P = \frac{A_{гепт} V_{пол}}{A_{исх} V_{гепт_{исх}} - A_{гепт} V_{гепт}},$$

где $V_{пол}$, $V_{гепт}$ – равновесные объемы полярной и углеводородной фазы соответственно, $V_{гепт_{исх}}$ – исходный объем углеводородной фазы.

Соотношения объемов углеводородной и полярной фаз составляли (10–0,1) : 1 и подбирались таким образом, чтобы из гептановой фазы в полярную переходило не менее половины распределяемого вещества. Время достижения экстракционного равновесия составляло 10–15 мин.

Растворы ароматических углеводородов в фазах экстракционных систем являлись идеальными, что подтверждалось отсутствием концентрационной зависимости констант распределения вплоть до насыщенных растворов твердых ароматических углеводородов (до 10^{-2}–0,5 моль/дм^3) [3].

Погрешности результатов в величинах констант распределения не превышали ±10 %.

Для интерпретации полученных результатов были использованы величины инкрементов метиленовой группы (I_{CH_2}) – универсальной характеристики прочности пространственной структуры раствора [9] для различных экстракционных систем, которые были определены по растворимости н-гептана в солевом растворе. Методика расчета I_{CH_2} из данных по растворимости описана в [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общей закономерностью для исследованных систем является рост величины I_{CH_2} при увеличении концентрации соли. Данное явление связано с координацией молекул спирта ионами и ионными ассоциатами соли и «усилением структуры» полярной фазы [11]. Стоит отметить, что все соли по «структурирующей способности» сопоставимы (табл. 1, 2), причем величины инкрементов метиленовой группы для исследованных систем близки по своим значениям к величинам I_{CH_2} наиболее селективных растворителей (ДМСО, ДМФА).

Исследование эффективности экстракции ПАУ оценивали в первую очередь на примере типичного представителя данного класса соединений – антрацена. Был установлен факт невысокой эффективности извлечения ПАУ растворами солей, содержащих алифатический катион либо ароматический анион.

Принципиально иным образом протекает экстракционный процесс ПАУ в системах, содержащих растворы солей с ароматическим катионом. Так, в системах н-гептан – растворы хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метаноле с ростом концентрации соли происходит существенное уменьшение констант рас-

пределения ароматических углеводородов. Особого внимания заслуживает тот факт, что даже небольшие количества соли вызывают заметное снижение констант распределения аренов. При этом наибольшее сродство полярная фаза проявляет к полициклическим аренам (табл. 1).

Таблица 1

Величины инкремента метиленовой группы (I_{CH_2}) и констант распределения ПАУ в системах н-гептан – растворы хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метаноле

Концентрация соли, моль/дм^3 / Вещество	0,0*	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
I_{CH_2}	0,08	0,12	0,14	0,17	0,19	0,21
Бензол	1,2	1,2	0,87	0,82	0,91	1,2
Нафталин	1,2	1,4	0,77	0,60	0,91	0,70
Азулен	0,74	0,81	0,56	0,57	0,40	0,41
Антрацен	2,1	0,83	0,56	0,43	0,42	0,48
Тетрацен	2,3	1,3	0,54	0,36	0,25	0,27
Дифенил	1,3	2,2	0,94	0,89	0,74	0,58
п-Терфенил	1,9	1,2	0,73	0,71	0,61	0,64
α,α'-Динафтил	3,1	2,0	1,2	1,0	0,77	0,85
Перилен	1,4	0,63	0,31	0,17	0,13	0,12
Рубрен	4,7	0,90	0,65	0,60	0,62	0,69
Хризен	1,1	0,59	0,33	0,26	0,18	0,10
9,10-*бис* (2-Фенилэтинил) антрацен	2,0	1,4	0,86	0,64	0,58	0,51

* взято из [3, 4].

Наблюдаемые явления обусловлены двумя противоположно направленными эффектами: с одной стороны, специфическими сольватационными эффектами между солью и аренами, в первую очередь π-комплексообразованием аренов с катионом соли и, с другой стороны, эффектом выталкивания гидрофобных углеводородов полярной фазой.

Таким образом, увеличение концентрации хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метаноле приводит к существенному увеличению разделяющей способности данной экстракционной системы по отношению к алифатическим и ароматическим углеводородам.

При высоких концентрациях соли в изученных системах наблюдается «обращенный» ряд экстрагируемости: чем больше ароматических колец, тем ниже

константа распределения. Такая закономерность характерна также для ДМФА и ДМСО. Заслуживает внимания тот факт, что бензол и углеводороды, содержащие изолированные ароматические кольца, относительно слабо извлекаются солевым раствором.

В системах н-гептан – растворы бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метаноле закономерности экстракции ПАУ, установленные для предыдущей экстракционной системы, сохраняются. Однако рост числа π-электронов в катионе соли приводит к резкому усилению эффективности π-комплексообразования, в первую очередь с конденсированными ПАУ. С ростом концентрации соли константы распределения конденсированных ПАУ, содержащих большое количество бензольных колец, претерпевают рекордное падение (табл. 2), превосходящее традиционные растворители для отдельных представителей ПАУ. Исходя из экспериментальных данных можно сделать

Таблица 2

Величины инкремента метиленовой группы (I_{CH_2}) и констант распределения ПАУ в системах н-гептан – растворы бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метаноле, н-гептан – ДМСО, н-гептан – ДМФА

Концентрация соли, моль/дм^3 / Вещество	0,0*	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	ДМСО*	ДМФА*
I_{CH_2}	0,08	0,12	0,14	0,17	0,19	0,21	0,20	0,12
Бензол	1,2	1,6	1,5	1,6	2,1	1,6	0,97	0,62
Нафталин	1,2	1,3	0,88	0,76	0,72	0,76	0,50	0,29
Азулен	0,74	0,69	0,54	0,40	0,32	0,35	–	–
Антрацен	2,1	0,53	0,46	0,32	0,26	0,27	0,40	0,18
Тетрацен	2,3	0,56	0,22	0,10	0,07	0,04	0,33	0,13
Дифенил	1,3	1,1	1,0	0,83	0,88	1,1	0,59	0,32
п-Терфенил	1,9	1,2	0,88	1,0	0,65	0,64	0,47	0,14
α,α'-Динафтил	3,1	1,6	1,4	1,1	0,74	0,97	0,40	0,10
Перилен	1,4	0,28	0,25	0,13	0,08	0,03	0,11	0,050
Хризен	1,1	0,45	0,28	0,21	0,16	0,13	0,11	0,061
9,10-*бис* (2-Фенилэтинил) антрацен	2,0	0,34	0,33	0,27	0,24	0,26	–	–

* взято из [3, 4].

вывод о перспективности экстракционных систем на основе бензолсульфоната 1-метилхинолиния для разделения ароматических и алифатических углеводородов, а также выделения отдельных представителей ПАУ.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что система н-гептан – растворы бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метаноле является селективной по отношению к конденсированным ПАУ. Этот факт открывает возможность эффективного разделения конденсированных ПАУ и производных бензола.

Стоит отметить, что данные системы весьма специфичны к ПАУ «изомерного» строения. Так, константа распределения перилена имеет рекордно низкое значение, а константа распределения α,α'-динафтила, содержащего такое же количество атомов углерода и π-связей, не подвергается существенному изменению с ростом концентрации соли. Интересно, что различие в константах распределения данной пары ПАУ составляет от 5 до 30 раз в зависимости от концентрации соли, в то время как для ДМФА и ДМСО оно составляет от 2 до 4 раз. Такое явление может быть объяснено большей «ароматичностью» перилена за счет его плоского строения и невозможности вращения нафтильных фрагментов вокруг σ-связей в отличие от α,α'-динафтила. Аналогичными являются закономерности экстракции в изученных системах таких пар, как нафталин – дифенил и антрацен – *n*-терфенил.

С другой стороны, константа распределения нафталина, обладающего большей «ароматичностью», чем азулен, во всех системах заметно выше. Это может быть объяснено неравноценностью углеродных атомов в молекуле азулена и наличием на них заряда, что способствует их сольватации.

Рассмотрим экстракцию изомерных ароматических углеводородов – тетрацена и хризена. Известно, что для полярных органических растворителей имеет место факт лучшей экстрагируемости углеводородов ангулярного строения. Для систем н-гептан – раствор бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метаноле характерна лучшая способность экстрагировать арены линейного высокосимметричного строения, чем их изомеры ангулярного строения. Данное явление может быть объяснено, если учесть не только эффект π-комплексообразования между ПАУ и катионом соли, но и стерические эффекты расположения ароматических колец при π-стэкинге.

Достоинством изученных экстракционных систем как экстрагентов служит очень малая растворимость соли (10^{-3}–10^{-4} моль/дм^3) и метанола (10^{-1}–10^{-3} моль/дм^3) в алифатических углеводородах. Малая взаимная растворимость компонентов фаз позволяет с максимальной эффективностью использовать как экстрагент, так и растворитель, а также облегчает регенерацию полярной фазы экстракционной системы. Она возможна путем отгонки спирта с дальнейшей обработкой полученного остатка водой, в результате чего ПАУ образуют собственную фазу и легко отделяются от водного раствора соли, из которого ее затем можно выделить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдено, что метанольные растворы хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия и бензолсульфоната 1-метилхинолиния проявляют исключительно высокое сродство к полиароматическим углеводородам, особенно конденсированного строения. При этом оно превышает таковое для самых эффективных экстрагентов ароматических углеводородов. Одновременно указанные растворы характеризуются максимальной дифференцирующей способностью по отношению к экстракции ароматических углеводородов с изолированными и конденсированными бензольными кольцами в молекулах. Указанное явление может быть использовано как для пробоподготовки различных объектов, содержащих сложные смеси ПАУ различного строения, при их анализе, так и для получения неподвижных фаз, модифицированных изученными солями, при хроматографическом анализе ароматических углеводородов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Гайле А. А.*, *Сомов В. Е.*, *Варшавский О. М.* Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок : справочник. СПб. : Химиздат, 2000.

2. *Hollender J.*, *Koch B.*, *Luttermenn C.*, *Dott W.* Efficiency of different methods and solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2002. Vol. 83, № 1. P. 21–32.

3. *Лещев С. М.*, *Синицина А. В.* Экстракция ароматических углеводородов, содержащих от двух до четырех бензольных колец, полярными органическими растворителями // Нефтехимия. 1997. Т. 37, № 1. С. 56–61.

4. *Лещев С. М.*, *Синицина А. В.* Экстракция конденсированных ароматических углеводородов полярными органическими растворителями // Нефтехимия. 1997. Т. 37, № 6. С. 552–556.

5. *Лещев С. М.*, *Антончик В. В.*, *Окаев Е. Б.*, *Фурс С. Ф.* Экстракция полициклических ароматических углеводородов полярными органическими растворителями и ионными жидкостями // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 3. С. 45–49.

6. *Асланов Л. А.*, *Захаров М. А.*, *Абрамычева Н. Л.* Ионные жидкости в ряду растворителей. М. : Изд-во МГУ, 2005.

7. *Плетнев И. В.*, *Смирнова С. В.*, *Хачатрян К. С.*, *Зернов В. В.* Применение ионных жидкостей в экстракции // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 51–58.

8. *Dandan Han*, *Kuyng Ho Row* Recent applications of ionic liquids in separation technology // Molecules. 2010. Vol. 15. P. 2405–2426.

9. *Лещев С. М.*, *Рахманько Е. М.* О количественном критерии прочности пространственной структуры растворителей // Журн. структурной химии. 1990. Т. 31, № 6. С. 136–138.

10. *Лещев С. М.*, *Новик Н. П.* Сравнительная оценка эффективностей структурообразования и дисперсионных взаимодействий в органических растворителях различной природы и полярности // Журн. структурной химии. 1999. Т. 40, № 3. С. 514–519.

11. *Chabanel M.* Ionic aggregates of 1-1 salts in non-aqueous solutions: structure, thermodynamics and solvation // Pure & App. Chem. 1990. Vol. 62, № 1. P. 35–46.

Поступила в редакцию 24.01.2015

УДК 541.18.532:541.8.532.77

**СЯО ЦЗИН ЛИ,
Н. А. САНКЕВИЧ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ**

ВЛИЯНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФУНКЦИИ АФФИННЫХ КОМПОНЕНТОВ В МИКРОМАСШТАБНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Изучено влияние состава смешанных растворителей (вода – ацетон, вода – пропанол) на структурные функции композиционного сорбента, полученного путем осаждения сульфида цинка на силикагель. В качестве показателя, характеризующего реакционную способность иммобилизованного аффинанта (ZnS), использован объем раствора $CuCl_2$ в бинарном растворителе, необходимый для разрушения стабильной гидратной сферы, формирующейся у поверхностей микрочастиц сульфида цинка, и образования окрашенной зоны CuS. Установлено сходство полученных зависимостей, обусловленных влиянием концентрации ацетона и пропанола в подвижной фазе. С ростом концентрации неводного компонента наблюдается интенсивное возрастание инструментальной чувствительности при определении следовых концентраций Cu^{2+}. При этом имеет место существенное снижение концентрационного диапазона, доступного для количественного измерения.

The effect of the mixed solvent (water – acetone, water – propanol) composition on the structural features of the composite sorbent prepared by precipitation of zinc sulfide on silica gel was investigated. As an indicator, characterizing the reactivity of immobilized affinant (ZnS), the volume of $CuCl_2$ solution in a binary solvent has been used, which was required for the destruction of stable hydration sphere, formed at the surface of zinc sulfide microparticles, and for the formation of the colored CuS zone. The similarity of effects, caused by the concentration of acetone and propanol in the mobile phase, was established. The intensive increase in instrumental sensitivity in determining trace concentrations of Cu^{2+} was observed with the rise in the concentration of the non-aqueous component. A significant reduction in the concentration range available for quantitative measurements was observed under this increase.

Ключевые слова: аффинная хроматография; сульфид цинка; неводные растворители; ацетон; пропанол.

Keywords: affinity chromatography; zinc sulphide; non-aqueous solvent; acetone; propanol.

Гибридные наноструктуры, формирующиеся в гелевых фазах ионизированных полимеров, представляют интерес для разработки высокочувствительных

методов химического анализа с использованием малогабаритных измерительных устройств. Широкие возможности выбора аффинантов, соответствующих свойствам определяемых микрокомпонентов, указывают на перспективность создания разнообразных средств исследования, дающих информацию не только о химическом составе веществ, но и об особенностях функционирования наноструктур как в природных, так и синтетических объектах [1–4]. Особую значимость приобретают скачкообразные структурные и энергетические превращения в коацерватных образованиях, сочетающих прочные гидратные оболочки и слои разупорядоченной воды [4], где возможно накопление микрокомпонентов, обладающих повышенным сродством к иммобилизованному аффинанту. Только при достижении пороговой концентрации иона металла [2], обеспечивающей разрыв гидратного слоя, происходит химическое взаимодействие, продуктом которого является соединение, обладающее свойствами аналитического сигнала (изменение окраски, pH, окислительно-восстановительного потенциала и др).

Влияние неводных растворителей на процесс формирования наноструктур в гелевых фазах мало изучено. В большинстве случаев рассматриваются линейные изменения свойств системы в зависимости от соотношения компонентов бинарных смесей. Однако, как показывают результаты экспериментов [5, 6], в образовании химических связей аффинанта с целевым компонентом определяющую роль играет энтальпийный фактор, и наблюдаемые явления в зависимости от состава смешанного растворителя носят, как правило, нелинейный характер.

В данной работе изучено влияние состава водно-ацетоновых и водно-пропанольных смесей на формирование окрашенных зон в хроматографических микроколонках, содержащих полимерные материалы, на которые иммобилизованы аффинанты, образующие при пороговой концентрации ионов металлов (10^{-4} моль/дм^3) окрашенные зоны. Измеряемой величиной при этом служил объем исследуемого раствора (V), необходимого для достижения предельной концентрации в реакционной зоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве микроколонок были использованы стеклянные капилляры с внутренним диаметром 1,5 мм и высотой 20 мм. Толщина слоя сорбента, содержащего иммобилизованный на силикагель аффинант (сульфид цинка), составляла 1,5–2,0 мм. Скорость потока подвижной фазы составляла 1 см^3/моль. Для измерения объема фильтруемой жидкости использовали набор микробюреток, цена деления которых находилась в пределах 0,001–0,1 см^3. Уровень инструментальной чувствительности оценивали по угловому коэффициенту зависимости объема подвижной фазы от концентрации определяемого иона металла. Рабочую область оценивали как интервал концентрации, соответствующий воспроизводимости 0,5–2 % (по измеряемому объему подвижной фазы).

Иммобилизацию аффинанта (ZnS) осуществляли путем пропитки носителя раствором $ZnCl_2$ (1 моль/дм^3) с последующей обработкой избытком раствора H_2S (2 моль/дм^3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены градуировочные графики зависимости логарифма концентрации ионов Cu^{+2} от мольной доли ацетона в подвижной фазе. В логарифмической форме графики прямолинейны. Важнейшей их особенностью является высокая чувствительность концентрационно зависимого показателя (объем подвижной фазы, соответствующий моменту изменения окраски сорбента) от мольной доли ацетона (X_2).

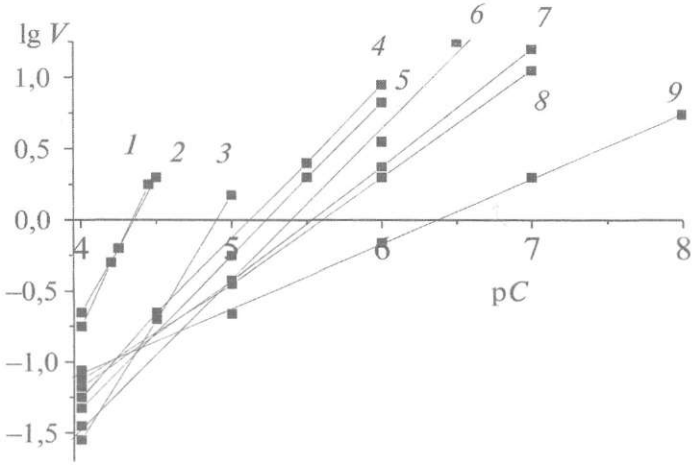


Рис. 1. Зависимость логарифма объема от концентрации ионов Cu^{2+} в подвижной фазе при варьировании мольной доли ацетона (X_2): *1* – 0,9; *2* – 0,8; *3* – 0,7; *4* – 0,6; *5* – 0,5; *6* – 0,4; *7* – 0,3; *8* – 0,2; *9* – 0 (водный раствор)

Угловые коэффициенты градуировочных функций, характеризующие инструментальную чувствительность метода, возрастают с увеличением концентрации ацетона в жидкой фазе. Рабочая область определяемых концентраций при этом существенно снижается. Эти закономерности характерны и для водно-пропанольных смесей (рис. 2).

Интенсивность изменения аналитических характеристик ($\alpha = \lg V / pC$ – коэффициент инструментальной чувствительности) в зависимости от состава растворителя, как показывают данные рис. 3, носит нелинейный характер. При этом уровень нелинейности в большой мере зависит от природы неводного компонента растворителя. В особенности это характерно для водно-пропанольных смесей при высоких значениях X_2.

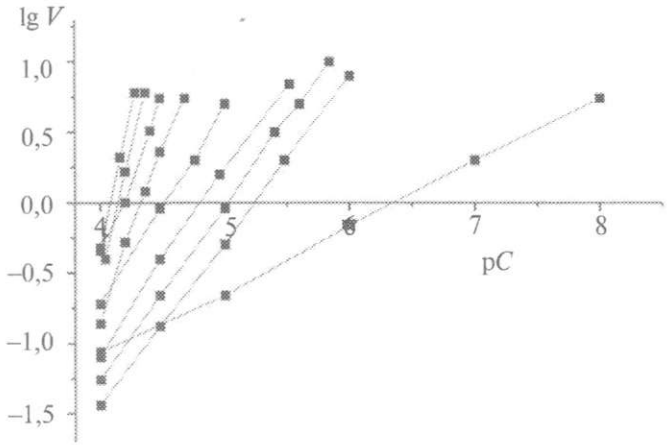


Рис. 2. Зависимость логарифма объема от концентрации ионов Cu^{2+} в подвижной фазе при варьировании мольной доли пропанола (X_2): *1* – 0,9; *2* – 0,8; *3* – 0,7; *4* – 0,6; *5* – 0,5; *6* – 0,4; *7* – 0,3; *8* – 0,2; *9* – 0 (водный раствор)

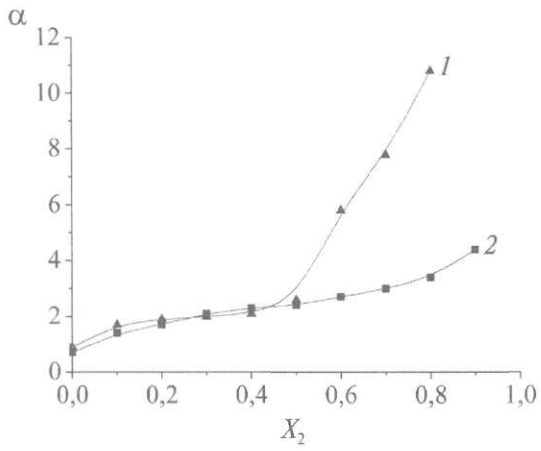


Рис. 3. Зависимость коэффициента инструментальной чувствительности α от состава растворителя: *1* – пропанол; *2* – ацетон

Данные рис. 1–3 свидетельствуют о перспективности использования бинарных растворителей для варьирования режимов межфазного переноса ионов, и, следовательно, о возможности разработки на этой основе чувствительных методов анализа, пригодных для количественного определения микрокомпонентов.

Механизмы, определяющие накопление микроэлементов в системах, аналогичных описанным в работе, носят сложный характер и до настоящего времени недостаточно изучены [4]. Согласно [3] ионы металлов способны взаимодействовать с иммобилизованными аффинантами «через гидратную оболочку». При этом формируются слабые связи, образуется «внешнесферный комплекс». В таких условиях роль неводных компонентов растворителя весьма существенна. При относительно низких их содержаниях, когда энтальпия смешения отрицательна [7, 8], надмолекулярные водные структуры стабилизируются, что может приводить к деструктурированию гидратных сфер аффинантов и, следовательно, к возрастанию вероятности образования окрашенных зон с сорбируемым микрокомпонентом. Как следствие, наблюдается возрастание угловых коэффициентов градуировочных функций (см. рис. 1, 2). Уменьшение интервала определяемых концентраций ионов возможно в результате стабилизации гидратных сфер металлов в жидкой фазе, что снижает уровень сродства в системе аффинант – подвижный металл и препятствует формированию окрашенных зон за пределами «пороговых концентраций» [2].

Введение в систему растворимых электролитов, не реагирующих с аффинантом, позволяет расширить область определяемых концентраций на два десятичных порядка и более. Это иллюстрируют данные, представленные на рис. 4. Как видно, эффект расширения рабочей зоны возрастает с увеличением заряда катиона фонового электролита. Вероятно, это связано с упрочнением гидратных сфер ионов Cu^{2+}, что при высоких степенях разбавления обусловлено разупорядочением структуры воды.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о расширении возможностей управления аналитическими характеристиками микромасштабной аффинной хроматографии при целенаправленном варьировании свойств растворителя и фонового электролита. Возможно также исполь-

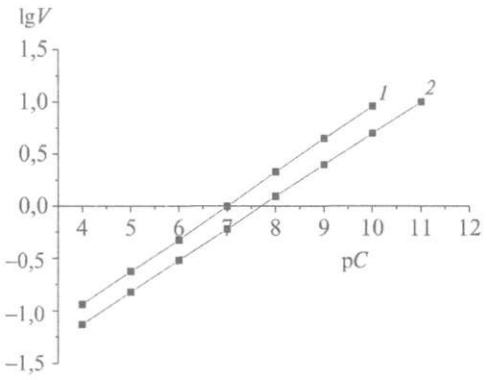


Рис. 4. Зависимость логарифма объема фильтруемого раствора от обратного логарифма концентрации ионов Cu^{2+}:
1 – NaCl, 1 моль/дм^3; *2* – $MgCl_2$, 1 моль/дм^3

зование жидких сред, обусловливающих стабилизацию или частичное разрушение гидратных сфер аффинантов. Однако функции коацерватных структур до последнего времени исследованы недостаточно, и при решении конкретных аналитических задач потребуются дополнительные исследования. Проведение таких исследований целесообразно в связи с экспрессностью и малой расчетной затратностью микромасштабной хроматографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния состава смешанных растворителей (вода – ацетон, вода – пропанол) на структурные функции описанного в работе композиционного сорбента позволило установить сходство зависимостей, обусловленных влиянием концентрации ацетона и пропанола в подвижной фазе. С ростом концентрации неводного компонента наблюдается интенсивное возрастание инструментальной чувствительности при определении следовых концентраций Cu^{2+}. При этом имеет место существенное снижение концентрационного диапазона, доступного для количественного измерения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Рыжкина И. С.*, *Киселева Ю. В.*, *Мутарзина Л. И.* [и др.]. Эффект ультранизких концентраций и электромагнитных полей // Докл. Акад. наук. 2012. Т. 446, № 3. С. 303–307.

2. *Рыжкина И. С.*, *Мутарзина Л. И.*, *Масагутова Э. М.* [и др.]. Самоорганизация растворов хлористого натрия в отсутствие и в присутствии биологически активного вещества низкой концентрации в нормальных и гипоэлектромагнитных условиях // Докл. Акад. наук. 2012. Т. 446, № 6. С. 646–652.

3. *Коновалов А. И.*, *Мальцева Е. Л.*, *Рыжкина И. С.* [и др.]. Образование наноассоциатов – фактор, определяющий физико-химические и биологические свойства высокоразбавленных водных растворов // Докл. Акад. наук. 2014. Т. 456, № 5. С. 561–564.

4. *Лук В.* Влияние электролитов на структуру водных растворов // Вода в полимерах / под ред. М. Роуленда. М. : Мир, 1984. С. 50–80.

5. *Наумов В. В.*, *Ковалева Ю. А.*, *Исаева В. А.* [и др.]. Зависимость энтальпий образования глицилглицинатных комплексов никеля(II) от состава смешанного водно-диметилсульфоксидного растворителя // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 6. С. 969–972.

6. *Мечковский С. А.*, *Санкевич Н. А.*, *Трифонова А. Н.* Особенности отклика ионообменных систем на свойства растворителя и коиона // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82, № 8. С. 1435–1438.

7. *Фиалков Ю. Я.*, *Житомирский А. Н.*, *Тарасенко Ю. А.* Физическая химия неводных растворов. Л. : Химия, 1973.

8. *Белоусов В. П.*, *Панов М. Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л. : Химия, 1983.

Поступила в редакцию 15.01.2015

УДК 541.678.745

**О. В. ШАХНО[1, 2], Т. Г. ДАНИЛОВИЧ[1],
Е. В. ГРИНЮК[1, 2], Л. П. КРУЛЬ[1, 2], Д. А. ГОСПОДАРЕВ[3]**

ФОРМИРОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА, СШИТОГО АЦЕТАТОМ ХРОМА(III)

[1] *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
[2] *Белорусский государственный университета, Минск, Беларусь*
[3] *Белорусский научно-исследовательский и проектный институт нефти, Гомель, Беларусь*

Определена зависимость эффективности формирования полиэлектролитных гидрогелей, протекающего при 90 °С в 1 % водных растворах карбоксилированного полиакриламида, от концентрации сшивающего агента – ацетата хрома(III). Установлено, что лактат натрия является замедлителем гелеобразования, а тиомочевина – термостабилизатором, предотвращающим разрушение гидрогелей при длительном тепловом старении при этой температуре. Показано, что при совместном использовании указанных добавок сохраняется эффект замедления гелеобразования, однако действие тиомочевины как термостабилизатора гидрогеля не проявляется.

The dependence of the formation efficiency of polyelectrolyte hydrogels at 90 °C in aqueous 1 % solutions of the carboxylated polyacrylamide on the concentration of chromium(III) acetate as a crosslinker has been determined. Sodium lactate has been found to be a retarder of gelation, while thiourea was a thermal stabilizer preventing hydrogels destruction during prolonged heat aging at this temperature. Retarding gelation effect has been shown to persist at simultaneous use of sodium lactate and thiourea, while the effectiveness of thiourea as a hydrogel thermal stabilizer was not occurred.

Ключевые слова: полиэлектролитный гидрогель; карбоксилированный полиакриламид; ацетат хрома(III); замедлитель гелеобразования; термостабилизатор.

Keyworlds: polyelectrolyte hydrogel; carboxylated polyacrylamide; chromium(III) acetate; retarder of gelation; thermal stabilizer.

Полиэлектролитные гидрогели (ПЭГГ) представляют собой сшитые полимеры, способные абсорбировать воду или водные растворы в количестве до нескольких килограммов на 1 г сухого полимера [1, 2]. Благодаря этому они широко применяются в различных областях (медицина, сельское хозяйство, строительство, обработка воды и бумаги, добыча и обработка полезных иско-

паемых и др.). Наиболее распространенными являются ПЭГГ на основе водорастворимых полимеров акриламида, в частности карбоксилированного полиакриламида (КПАА) [3, 4]. Такие гидрогели оказались востребованными в технологиях ограничения водопритока при добыче нефти, которые предполагают создание зон (барьеров, экранов) с повышенным фильтрационным сопротивлением, позволяющих исключить прорыв воды в высокопроницаемых пропластках [5]. При нефтедобыче формирование гидрогеля в водном растворе КПАА осуществляется непосредственно в пластовых условиях, т. е. чаще всего при повышенной температуре и в присутствии не только специально вводимых сшивающих агентов, но и ионов, входящих в состав природной воды нефтяного месторождения. Обычно в качестве сшивающего агента применяется ацетат хрома(III) (АХ) [6], достоинством которого является возможность использования в широком диапазоне pH [7].

Эффективность использования ПЭГГ в технологиях ограничения водопритока при добыче нефти во многом зависит от таких их свойств, как скорость формирования в пластовых условиях, степень водопоглощения и термическая устойчивость.

Наиболее важным является регулирование скорости гелеобразования, величин степени сшивания и водопоглощения, а также консистенции гидрогелей. Такое регулирование проще всего осуществить путем изменения концентрации сшивающего агента в рабочем растворе КПАА [8]. Кроме того, скорость гелеобразования, как было показано ранее [9], можно снижать путем введения в раствор смеси КПАА с АХ добавок лактата натрия. Однако для ПЭГГ на основе чаще всего используемого КПАА с высокой молекулярной массой (10^6–10^7 г/моль) зависимости указанных выше величин от количества вводимого АХ до настоящего времени не были детально изучены.

Другим важным требованием, предъявляемым к ПЭГГ, является устойчивость к старению при воздействии высоких температур пласта. Старение представляет собой процесс самопроизвольного ухудшения свойств полимеров во времени, вызванного протеканием таких химических процессов, как окислительная деструкция и гидролиз. Для замедления старения в исходные гелеобразующие композиции вводят добавки термостабилизаторов. Для КПАА известны термостабилизаторы различных классов. Например, в [10] описывается стабилизатор на основе салициловой кислоты и ЭДТА, а в [11] показано, что скорость окислительной деструкции КПАА существенно снижается в присутствии тиомочевины. Литературные данные об эффективности совместного использования тиомочевины с лактатом натрия в качестве добавок к водному раствору смеси КПАА с АХ ограничены [9].

Целью работы явилось установление зависимости величин гель-фракции (доли нерастворимого полимера) и водопоглощения ПЭГГ на основе КПАА от концентрации АХ, а также определение характера влияния добавок лактата натрия и тиомочевины как на процессы гелеобразования, так и на устойчивость ПЭГГ к разрушению при длительном температурном воздействии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного КПАА был использован промышленный анионный водорастворимый полимер FP-307 (Франция, SNF Floerger) со средневязкостной молекулярной массой, равной $4{,}9 \cdot 10^6$ г/моль, и содержанием карбоксилатных групп 7,8 %. Для сшивания полимера использовали АХ в виде 44 % водного раствора (РФ, ЗАО «Петрохим»).

Замедлителем гелеобразования являлся лактат натрия, который получали из D,L-молочной кислоты (Sigma-ALDRICH). В качестве термостабилизатора применяли тиомочевину (РФ, «ХИМПЭК»).

Для получения ПЭГГ в 1 % водные растворы КПАА вводили от 0,13 до 40 % АХ от массы полимера, после чего растворы выдерживали при температуре 90 °С в течение 1 ч. Добавки лактата натрия и тиомочевины использовали в концентрации 0,5 % как по отдельности, так и в смеси друг с другом (1 : 1 по массе).

В соответствии с классификацией, используемой в [12, 13], за время начала гелеобразования принимали время, по истечении которого происходил переход композиции из состояния вязкого раствора в состояние пластичного высокоподвижного геля. Временем завершения упрочнения ПЭГГ считали момент его перехода из пластичного высокоподвижного состояния в умеренно подвижный гель.

О структурировании КПАА в растворах судили по их реологическим свойствам. Динамическую вязкость определяли на вискозиметре Rheotest 2 при температуре 20 ± 1 °С в диапазоне скоростей сдвига от 0,1667 до 1312 $с^{-1}$. Реологические измерения проводили спустя 80 ч после введения добавок в раствор КПАА и его термообработки в течение 1 ч при 90 °С.

Величины водопоглощения (α) и величины гель-фракции (δ) ПЭГГ определяли гравиметрически. Навеску высушенного ПЭГГ массой 0,4 г помещали в 600 $см^3$ дистиллированной воды при комнатной температуре и выдерживали в течение 60 ч, после чего набухший ПЭГГ отделяли фильтрованием через нетканый материал от избытков воды и взвешивали. Для определения гель-фракции набухший образец сушили при 70 °С до постоянной массы. Относительные погрешности определения величин гель-фракции δ (%) и водопоглощения α (г/г) не превышали 10 %. Величины α рассчитывали по уравнению (1), а δ – по уравнению (2):

$$\alpha = \frac{m_{\text{наб}} - m_{\text{исх}}}{m_{\text{исх}}}, \qquad (1)$$

$$\delta = \frac{m_{\text{ГГ}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100, \qquad (2)$$

где $m_{\text{наб}}$ – масса образца после набухания; $m_{\text{исх}}$ – масса полимера в образце до набухания, а $m_{\text{ГГ}}$ – масса гель фракции, т. е. масса ПЭГГ после набухания и высушивания.

Устойчивость 1 % растворов КПАА и ПЭГГ на их основе к деструкции при длительном температурном воздействии определяли при температуре 90 °С,

имитирующей пластовую. Образцы помещали в колбы с герметичными крышками и выдерживали в сушильном шкафу. Продолжительность термического воздействия достигала 22 суток.

За старением 1 % водных растворов КПАА, не содержащих добавок сшивающего агента, следили по изменению средневязкостной молекулярной массы полимера и содержания в нем карбоксилатных групп.

Средневязкостную молекулярную массу определяли по методике, описанной в [14]. Для этого готовили 0,1 % раствор полимера в 3 % растворе NaCl. Измерения проводили при 25 °С в капиллярном вискозиметре ВПЖ-2 с висящим уровнем (диаметр капилляра 0,56 мм). Константы уравнения Марка – Куна-Хаувинка взяты из [12].

Содержание карбоксилатных групп определяли потенциометрическим титрованием. Для этого в 0,1 % раствор КПАА в дистиллированной воде добавляли из микробюретки 0,1 М HCl до pH 3,8 и титровали 0,05 М NaOH до pH 7,5. Параллельно проводили контрольный опыт. Для каждого образца проводили 5 параллельных измерений. Абсолютная погрешность определения содержания карбоксилатных групп не превышала ± 0,7 %.

Устойчивость ПЭГГ на основе 1 % водных растворов КПАА, сшитых АХ (концентрация АХ 6,7 % от массы полимера) как в отсутствие добавок, так и с добавками тиомочевины и лактата натрия, к разрушению при длительном термическом воздействии при 90 °С определяли по времени, после которого упрочненный умеренно подвижный гель превращался в вязкий раствор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости динамической вязкости от скорости сдвига, приведенные на рис. 1, показывают, что как исходный 1 % водный раствор КПАА без добавок сшивающего агента, так и раствор полимера, содержащий 0,13 % АХ, являются псевдопластическими жидкостями. Следовательно, при такой низкой концентрации АХ гелеобразование не реализуется, а происходит лишь незначительное увеличение динамической вязкости раствора при больших скоростях сдвига за счет взаимодействия цепей полимера с молекулами сшивающего агента. Однако этого взаимодействия недостаточно для формирования трехмерной сетки. Увеличение концентрации АХ в 2 раза (до 0,25 %) приводит к образованию ПЭГГ, о чем свидетельствует неспособность композиции КПАА – АХ –вода к течению. Формирование ПЭГГ наблюдается в широком диапазоне концентраций АХ от 0,25 до 40 %.

Как отмечалось в [8], гелеобразование в растворах КПАА в присутствии АХ зависит не только от концентрации реагентов, но и от температуры. Кроме того, на процесс формирования гидрогелей на основе КПАА в присутствии АХ могут влиять и другие добавки, находящиеся в растворе, в частности лактат натрия.

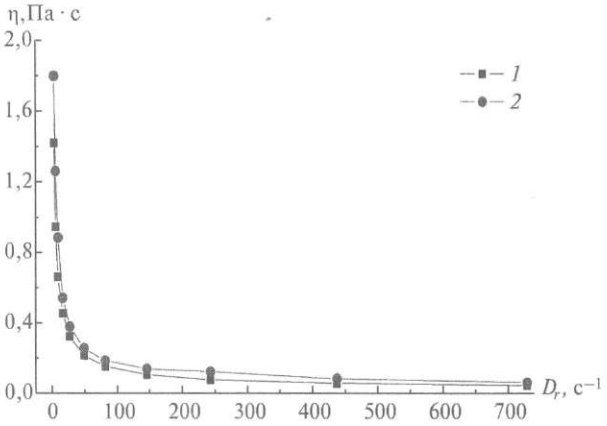


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости 1 % водных растворов КПАА от скорости сдвига: содержание АХ в смеси, %: *1* – 0; *2* – 0,13

Ранее было показано, что карбоксилатная группа КПАА входит в качестве бидентатного лиганда в состав комплекса Cr(III) с полимером [15]. Лактат-анион (Lac-) также представляет собой низкомолекулярный бидентатный лиганд, который может образовывать с Cr(III) комплексы, являющиеся более устойчивыми по сравнению с комплексами, образуемыми ацетат-анионами из АХ. Формирование более прочных комплексных соединений замедляет реакцию лигандного обмена между карбоксилатными группами полимера и такими низкомолекулярными лигандами (L), как, например H_2O, ацетат-анион и др. Схема реакций гелеобразования в присутствии лактата натрия, учитывающая состав комплексного соединения, которое образуется в системе КПАА – АХ [16, 17] (рис. 2), поясняет действие лактата натрия в качестве замедлителя гелеобразования.

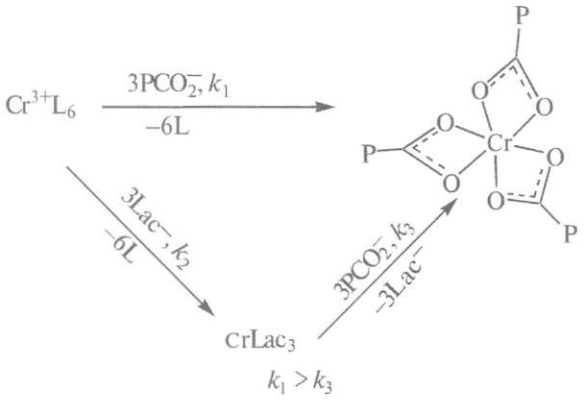


Рис. 2. Схема образования ПЭГГ на основе КПАА в присутствии лактата натрия: k_1, k_2, k_3 – константы скорости реакции, P – цепь полиакриламида, Lac^- – лактат-анион, L – исходный внутрисферный низкомолекулярный лиганд

Влияние добавок лактата натрия и тиомочевины на формирование и упрочнение ПЭГГ в системе КПАА – вода – АХ представлено в табл. 1.

Таблица 1

Влияния состава ПЭГГ на основе 1 % водного раствора КПАА, сшитого АХ (6,7 %), на время начала гелеобразования и завершение упрочнения ПЭГГ

Содержание добавки, %		Время начала гелеобразования, ч	Время завершения упрочнения ПЭГГ, ч
Лактат натрия	Тиомочевина		
0	0	< 1	2
0,5	0	4	53
0	0,5	< 1	2
0,5	0,5	4	27

Видно, что добавление лактата натрия увеличивает время до начала гелеобразования более чем в 4 раза, а время завершения упрочнения ПЭГГ почти в 25 раз. Добавка тиомочевины не оказывает влияния на время до начала гелеобразования и время завершения упрочнения ПЭГГ. Добавка лактата натрия совместно с тиомочевиной, как и добавка индивидуального лактата натрия, увеличивает время до начала гелеобразования более чем в 4 раза, однако время завершения упрочнения ПЭГГ возрастает только в 13 раз.Таким образом, лактат натрия действительно выполняет функцию замедлителя гелеобразования, а тиомочевина практически не влияет на этот процесс. При совместном применении лактата натрия с тиомочевиной не только сохраняется эффект замедления гелеобразования, но и ускоряется процесс упрочнения ПЭГГ.

Исследования реологических свойств композиций на основе 1 % раствора КПАА показали, что их динамическая вязкость уменьшается при увеличении скоростей сдвига, т. е. все исследованные композиции, как и исходный раствор КПАА, остаются псевдопластическими жидкостями.

Об особенностях формирования ПЭГГ косвенно судили также и по результатам определения зависимости их водопоглощения от концентрации АХ (рис. 3). Величина α резко снижается от 2500 до 340 г/г по мере увеличения содержания сшивающего агента от 0,25 до 13,3 %, что связано с возрастанием количества сшивок, снижением подвижности макромолекулярных цепей и, соответственно, с затрудненным набуханием гелей в воде. Дальнейшее повышение концентрации АХ в сшиваемом растворене влияет на водопоглощение гелей. Вероятно, при концентрации АХ, близкой к 13,3 %, создается максимально возможное количество межмолекулярных сшивок между макромолекулами, т. е. реализуется предельная степень сшивания КПАА. Мак-

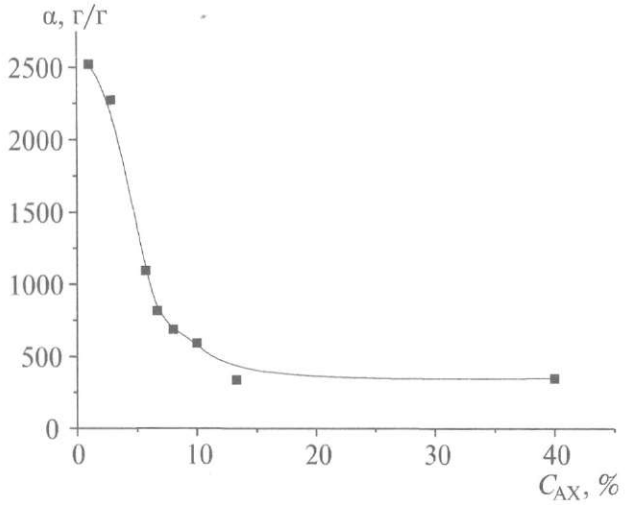


Рис. 3. Зависимость водопоглощения ПЭГГ на основе КПАА от концентрации (*C*) сшивающего агента АХ

симальное водопоглощение гидрогеля на основе КПАА при концентрации АХ от 0,25 до 1,0 % составляет более 2 кг воды на 1 г полимера.

Величины гель-фракций полученных ПЭГГ составляют около 75 % практически для всех концентраций сшивающего агента. Только для гелей, полученных при использовании АХ в концентрации менее 1 %, гель-фракция несколько ниже. Следовательно, уже при концентрации сшивающего агента более 1 % большая часть полимерных цепей вовлечена в образование единой трехмерной сетки. Дальнейшее повышение концентрации АХ приводит лишь к увеличению плотности узлов сетки, что отражается на уменьшении водопоглощения гидрогелей.

Влияние добавок тиомочевины и лактата натрия на устойчивость ПЭГГ к разрушению при длительном температурном воздействии удалось определить лишь по снижению их консистенции, поскольку проконтролировать изменение длины цепи вискозиметрическим методом и содержание карбоксилатных групп в сополимере методом потенциометрического титрования оказалось невозможным из-за нерастворимости продукта в воде.

При старении в течение 16 суток средневязкостная молекулярная масса исходного КПАА (1 % водный раствор) уменьшается почти в 2 раза (от $4{,}9 \cdot 10^6$ до $2{,}7 \cdot 10^6$ г/моль).

В табл. 2 представлена зависимость содержания карбоксилатных групп в несшитом КПАА от времени старения для водных растворов КПАА и композиций на его основе.

Таблица 2

Изменение содержания карбоксилатных групп в макромолекулах КПАА при старении композиций на его основе

Содержание добавки, %		Содержание карбоксилатных групп (%) после старения при $T = 90$ °С в течение различного времени (ч)		
Лактат натрия	Тиомочевина	31	84	385
0	0	8,1	8,9	18,6
0	0,5	8,0	10,2	11,8
0,5	0	8,4	11,6	17,7
0,5	0,5	10,1	10,2	14,0

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что после длительного (385 ч) старения образцов с добавками тиомочевины содержание карбоксилатных групп в КПАА оказывается в 1,5 раза ниже, чем в образцах без нее. Одной из возможных причин увеличения термической стабильности КПАА при введении тиомочевины может быть замедление процессов гидролиза амидной группы. Добавление лактата натрия практически не влияет на изменение содержания карбоксилатных групп в КПАА при длительном старении. При совместном использовании добавок лактата натрия и тиомочевины стабилизирующее действие последней при длительном старении сохраняется, хотя выражено слабее, чем при использовании индивидуальной тиомочевины.

Таким образом, термическое старение водных растворов несшитого КПАА сопровождается деструкцией макромолекул и увеличением содержания карбоксилатных групп, которое удается замедлить с помощью добавки тиомочевины. По-видимому, и в ПЭГГ на основе КПАА, сшитого АХ в присутствии тиомочевины, процессы старения также замедляются. Это находит отражение в замедлении снижения их прочности.

Время начала разрушения всех образцов ПЭГГ, приведенных в табл. 1, составило 385 ч, кроме образца с добавкой тиомочевины. Образец ПЭГГ, содержащий тиомочевину, оставался стабильным при 90 °С в течение более чем 528 ч (22 суток). Таким образом, показано, что добавка тиомочевины позволяет обеспечить стабильность ПЭГГ в течение более чем 22 суток при температурах, близких к пластовым. Эффективность тиомочевины как термостабилизатора ПЭГГ на основе КПАА при совместном применении с замедлителем гелеобразования (лактатом натрия) не проявляется. Выяснение причин такого эффекта будет предметом дальнейшего исследования.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что формирование полиэлектролитных гидрогелей на основе 1 % водного раствора карбоксилированного полиакриламида марки

FP-307 с добавками ацетата хрома(III) в качестве сшивающего агента начинается при концентрации ацетата хрома(III), превышающей 0,13 % от массы полимера.

2. Степень водопоглощения гидрогелей снижается от более 2 кг до 300 г воды на 1 г полимера при увеличении концентрации ацетата хрома(III) от 0,25 до 13,3 % от массы полимера и остается неизменной при дальнейшем повышении концентрации сшивающего агента до 40 %. Содержание гель-фракции составляет около 75 % и практически не зависит от концентрации ацетата хрома(III) при изменении ее в пределах от 0,25 до 40 %.

3. Показано, что добавка лактата натрия (0,5 %) замедляет гелеобразование и упрочнение гидрогелей (время начала гелеобразования увеличивается более чем в 4 раза, а время завершения упрочнения гидрогеля – почти в 25 раз). Добавка тиомочевины (0,5 %) предотвращает разрушение гидрогелей при длительном тепловом старении при 90 °С. При совместном использовании указанных добавок сохраняется эффект замедления гелеобразования, однако действие тиомочевины как термостабилизатора гидрогеля не проявляется.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Аракелов Г. Г., Гапоненко И. М., Налбандян Ю. Е.* [и др.]. Водопоглощающие полимеры и их применение / Мин-во хим. пром-ти ниитэхим. М. : Обзорн. инф., 1988. С. 24.

2. Absorbent polymer technology / ed. by Brannon-Peppas, Harland R. S. // Amsterdam ; Oxford ; New York ; Tokyo : Elsevier, 1990.

3. *Куренков В. Ф.* Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовс. образоват. журн. 1997. № 5. С. 48–53.

4. *Jin H., McCool C. S., Willhite G. P.* [et al.]. Propagation of chromium(III) acetate solutions through dolomite rock // SPE/DOE Improved oil recovery symposium. Society of petroleum engineers. 2002. P. 1–12.

5. *Ленченков Н. С.* Ограничение водопритока в горизонтальные скважины с применением неорганических гелеобразующих составов : автореф. дис. ... канд. технич. наук : 28. 09. 09. СПб. : Гос. гор. ин-т им. Г. В. Плеханова. 2009.

6. *Lockhart T. P., Albonico P.* New chemistry for the placement of chromium(III) / polymer gels in high-temperature reservoirs // SPE Prod. Facil. 1994. Vol. 9, № 4. P. 273–279.

7. *Jain R., McCool C. S., Green D. W.* [et al.]. Reaction kinetics of the uptake of chromium(III) acetate by polyacrylamide // SPE/DOE Symposium on improved oil recovery. Society of petroleum engineers. 2005. P. 247–254.

8. *Гринюк Е. В., Фомина Е. К., Якимцова Л. Б.* [и др.]. Новые пленкообразующие биотехнические средства сельскохозяйственного назначения на основе химически сшитых функционализированных полиакриламидов // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2012. Вып. 8. С. 194–201.

9. *Гринюк Е. В., Данилович Т. Г., Газинежад М.* [и др.]. Влияние добавок термостабилизатора и регулятора гелеобразования на свойства и стабильность полиэлектролитных гидрогелей на основе карбоксилированного полиакриламида // Химия и тех-

нология полимерных и композиционных материалов: материалы Всерос. молодежн. науч. шк. ИМЕТ РАН, г. Москва. 26–28 нояб. М., 2012. С. 124.

10. *Масааки С., Дзун Х.* Стабилизатор для полиакриламида и полиакриламидная композиция : пат. 2141981 РФ. Заявитель Мицубиси Р. : дата опубл. : 27.11.1999.

11. *Козупица Л. М., Масленникова В. А., Акимов Н. И.* Стабилизация растворов полиакриламида тиомочевиной // Проблемы разработки нефтяных месторождений на поздней стадии; труды «Гипровостокнефти». 1985. С. 118–125.

12. Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery operations. Am. : American Petroleum Institute, 1990.

13. *Simjoo M., Vafaie Sefti M., Dadvand Koohi A.* [et al.]. Polyacrylamide gel polymer as water shut-off system: Preparation and investigation of physical and chemical properties in one of the Iranian oil reservoirs condition. Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2007. Vol. 26, № 4. P. 99–108.

14. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров : в 2 ч. // Вискозиметрические методы. М. : Мир, 1983.

15. *Krul L. P., Butovskaya G. V., Grinyuk E. V.* [et al.]. Metal polymer complexes based on functionalized polyacrylamide // Advances in plastics technology – APT '13. 2013. P. 79–88.

16. *Круль Л. П., Шахно О. В., Гринюк Е. В.* [и др.]. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного полиакриламида с ацетатом хрома(III) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C // Журн. общей химии. 2013. Т. 83, № 11. С. 1829–1834.

17. *Шахно О. В., Гринюк Е. В., Круль Л. П.* Состав макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома(III) // Докл. НАН Беларуси. 2013. Т. 57, № 3. С. 69–73.

Поступила в редакцию 20.12.2014

УДК 544.77

**Н. В. ЯКОВЕЦ,
О. Н. ОПАНАСЕНКО, Н. П. КРУТЬКО**

ОЦЕНКА АДСОРБЦИИ ПАВ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

В результате исследований, проведенных методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразователем и тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием, установлено, что изучаемые ПАВ катионной и неионогенной природы связываются с поверхностью дисперсной фазы в нефтяной дисперсной системе посредством вандерваальсовых сил и сил хемосорбционного взаимодействия, причем адсорбция ПАВ на нуклеофильных участках малополярных частиц дисперсной фазы происходит благодаря кислотно-основному взаимодействию полярных функциональных (амино-, карбонильных и гидроксильных, сульфоксидных, оксиэтилированных и оксипропилированных) групп, что позволяет экранировать дисперсные частицы в нефтяной дисперсной системе и повысить ее стабильность.

As a result of the investigations carried out by Fourier-transform infrared spectroscopy and thin-layer chromatography with flame-ionization detection methods it has been established that the studied surfactants of cationic and nonionic nature are bound up with the surface of dispersed phase in oil dispersion by means of the Vandervaals forces and chemisorptive interaction forces. The surfactant adsorption on nucleophilic parts of low-polarity particles of dispersed phase proceeds due to acid-base interaction of polar functional (amine-, carbonyl, hydroxyl, sulfoxy, ethoxylated and propoxylated) groups that enables to screen dispersible particles in oil dispersion and to increase stability.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; нефтяные дисперсные системы; адсорбция; ИК-спектроскопия.

Key words: surfactants; oil dispersions; adsorption; infrared spectroscopy.

В настоящее время особую актуальность приобретают научные исследования, касающиеся изменения физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем (НДС) и модифицирования их поверхностно-активными веществами (ПАВ). Так, ранее нами было установлено, что для повышения агрегативной и кинетической устойчивости НДС, регулирования их поверхностных и реологических свойств, а также процессов смачивания поверхности дисперсной фазы перспективно применение ПАВ катионной и неионогенной

природы [1–3]. Эти данные дают возможность предположить, что решение таких научных проблем непосредственно связано с изучением адсорбционных взаимодействий между ПАВ и НДС. Следует отметить, что в литературных источниках практически нет информации относительно изучения адсорбции ПАВ из неводных сред в подобных коллоидных системах. Наиболее значимой является работа O. Leon с коллегами [4], которые изучили адсорбцию ПАВ (производных алкилфенолов) на асфальтеновых частицах и получили изотермы адсорбции *LS*-типа, свидетельствующие о том, что процесс адсорбции происходит в два этапа:

1) молекулы ПАВ взаимодействуют с поверхностью асфальтеновых частиц и располагаются параллельно ей;

2) взаимодействие с адсорбированным ПАВ приводит к образованию гемимицелл на поверхности раздела твердое тело / жидкость.

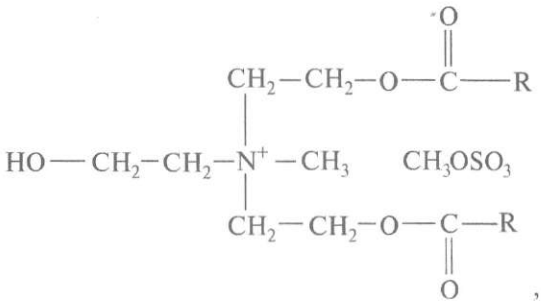
Анализ природы связи ПАВ с поверхностью дисперсной фазы может быть выполнен методом ИК-спектроскопии, который можно применять для исследования адсорбции на границе раздела твердое тело / жидкость, чтобы определить характер хемосорбционных взаимодействий на определенных центрах поверхности. Как правило, перед съемкой ИК-спектров отделяют адсорбент с адсорбированными молекулами ПАВ от жидкой фазы, однако это разделение может влиять на ориентацию молекул адсорбированных веществ или на природу взаимодействий поверхность – адсорбат. Результаты таких исследований не дают действительной картины адсорбции на границе твердое тело / жидкость, поэтому предпочтительнее проводить спектроскопическое исследование подобных адсорбентов *in situ* в дисперсионной среде [5].

Цель данной работы – изучение адсорбционного взаимодействия ПАВ с дисперсными частицами асфальтенов в НДС методом ИК-спектроскопии.

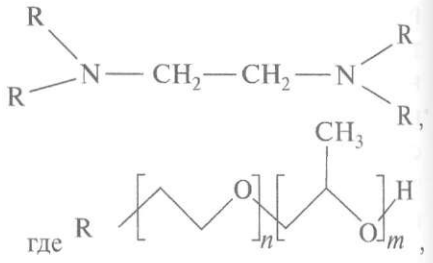
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе в качестве НДС применяли нефтяной битум гель-типа БНК-90/30. Элементный анализ БНК-90/30, проведенный на анализаторе VarioMICRO CHNS (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) методом высокотемпературного пиролиза образцов с преобразованием элементов в газообразные продукты и последующим детектированием на стандартном детекторе по теплопроводности, показал наличие в составе битума следующих химических элементов (масс. %): C – 76,87; H – 10,55; N – 2,35; S – 2,21; O + металлы – 8,02.

НДС модифицировали введением 1 масс. % ПАВ и интенсивным перемешиванием при 170 ± 5 °C. Для этого использовали два ПАВ, молекулы которых имеют разветвленное строение: катионное ПАВ – метил-бис-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмоний метосульфат (ЭЧАС) и неионогенное ПАВ – этилендиамин тетрабис-этоксилат-блок-пропоксилат-тетрол (ОЭ-ОП–ЭДА):



где $R = C_{17}H_{33}$
ЭЧАС
(производство Clariant, Германия)



$n = 16$ моль, $m = 19$ моль
ОЭ-ОП–ЭДА
(производство Sigma-Aldrich, США)

Групповой химический состав (SARA *test*) исследуемых НДС определяли методом тонкослойной хроматографии с использованием аналитической системы Iatroscan MK-6S (Iatron Laboratories, INC., Япония). Растворенный образец наносили на тонкий кварцевый стержень, покрытый слоем силикагеля, и разделяли в три стадии на насыщенные и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены под действием растворителей различной полярности: н-гептан, толуол : н-гептан (в процентном соотношении 80 : 20), метилен хлористый : метанол (в процентном соотношении 95 : 5). Сканирование проявленных стержней проводили с использованием пламенно-ионизационного детектора, позволяющего количественно определить силу ионного тока, возникающего при сгорании веществ в пламени водорода по всей длине стержня. Оценку и обработку полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения Chromstar [6, 7] с максимальным среднеквадратичным отклонением ± 0,5 % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

ИК-исследования проводили при 20 ± 1 °С в диапазоне 4000–450 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ на ИК-спектрометре М 2000 с Фурье-преобразователем Ftir Spectrometer (MIDAC, США). ИК-спектры интерпретировали согласно данным [8, 9]. Жидкие образцы ПАВ наносили тонким слоем на пластину KRS, а образцы БНК-90/30 – на Al-пластину.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты SARA *test*, модифицирование НДС исследуемыми ПАВ, по-видимому, связано с адсорбцией этих ПАВ на активных центрах поверхности дисперсных частиц в НДС, где они взаимодействуют с адсорбатом, судя по данным [5], не только с помощью вандерваальсовых дисперсионных сил, но и специфических дипольных или электростатических сил, что подтверждается изменениями группового химического состава НДС. Влияние ПАВ на массовое содержание асфальтенов, смол, ароматических и насыщенных углеводородов (УВ) в НДС отражено на рис. 1.

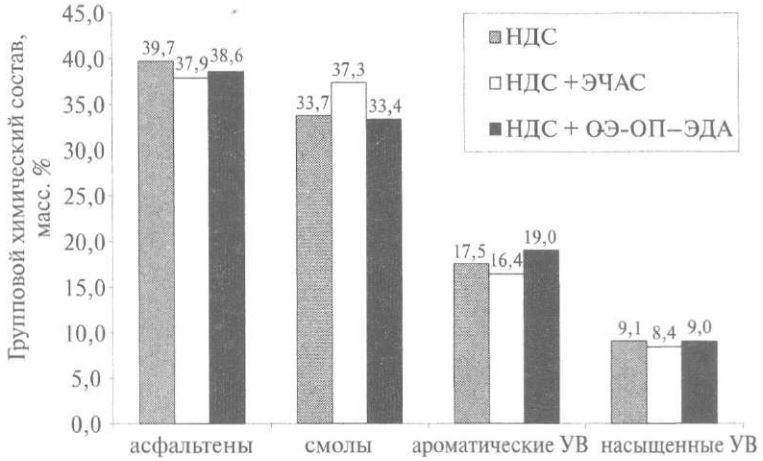


Рис. 1. Результаты определения группового химического состава НДС и их композиций с ПАВ

Как видно из рис. 1, при введении исследуемых ПАВ в НДС уменьшается содержание асфальтенов и изменяется состав дисперсионной среды. Количество насыщенных углеводородов при добавлении ПАВ в НДС практически не изменяется. Следует отметить, что введение ЭЧАС приводит к увеличению содержания смол на 3,6 %, а в присутствии ОЭ-ОП–ЭДА на 1,5 % повышается количество ароматических углеводородов в НДС. Эти изменения, вероятно, связаны с механизмом взаимодействия поверхности дисперсных частиц НДС с полярными группами ПАВ, что обусловлено различием способа самоорганизации молекул ПАВ в дискретные мицеллы на поверхности асфальтенов.

Расшифровка ИК-спектров объектов исследования позволила установить характеристические частоты колебаний некоторых структурных элементов в изучаемых органических соединениях.

На спектре исходной НДС (рис. 2) присутствуют полосы поглощения с волновыми числами 737, 818 и 879 $см^{-1}$, которые характеризуют деформационные внеплоскостные колебания группы =С–Н, присущие для колец в ароматических соединениях; наличие этих пиков свидетельствует о различных типах замещения ароматического кольца.

Доказательством наличия поликонденсированного ароматического ядра в молекулах БНК-90/30 служит полоса 1601 $см^{-1}$, которая представляет валентные колебания –С=С– связи в ароматическом кольце. Присутствие длинных алифатических цепочек и алкильных заместителей в циклах фиксируется по деформационным (728, 1376 и 1456 $см^{-1}$) и валентным колебаниям (2853 и 2925 $см^{-1}$) групп $-CH_3$ и $-CH_2-$. Также были обнаружены две полосы поглощения, которым соответствуют валентные колебания карбонильной группы –С=О (1702 $см^{-1}$) и водородных связей, образованных гидроксильными группами –О–Н (3427 $см^{-1}$).

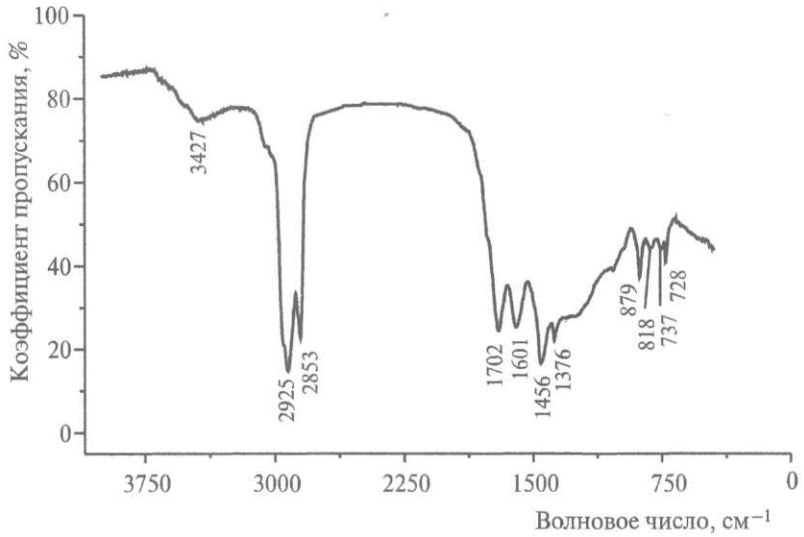


Рис. 2. ИК-спектр образца БНК-90/30

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии и данные об элементном составе свидетельствуют о том, что в структуре БНК-90/30 на поверхности дисперсных асфальтеновых частиц, распределенных в дисперсионной среде НДС, имеются активные полярные центры, способные к взаимодействиям с молекулами ПАВ. В качестве примера на рис. 3 представлен фрагмент поверхности асфальтеновых частиц согласно одной из распространенных современных моделей строения асфальтенов [10].

Сравнительный анализ ИК-спектров образцов НДС, модифицированных ПАВ, показал ряд отличий по сравнению с исходной НДС.

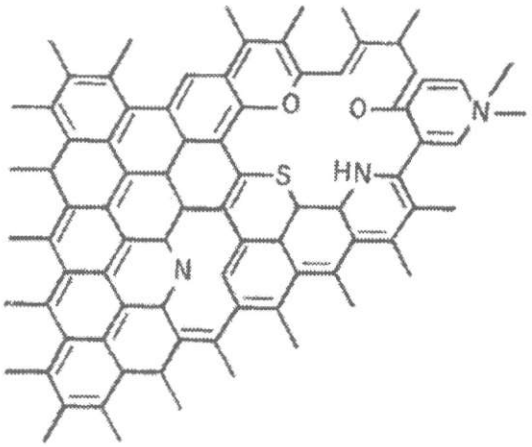


Рис. 3. Модель полиядерной структуры монослоя асфальтенов [10]

В спектре ЭЧАС (рис. 4, *а*) присутствуют полосы с характеристическими валентными (2855, 2925 и 3006 $см^{-1}$), деформационными (1378 и 1465 $см^{-1}$) и скелетными (953 $см^{-1}$) колебаниями, которые соответствуют группам $-CH_3$ и $-CH_2-$ в углеводородных цепочках, а также полосы с волновыми числами 757 и 817 $см^{-1}$, которые соответствуют деформационным внеплоскостным колебаниям группы =C–H для двух олеоилэтил-радикалов в ЭЧАС.

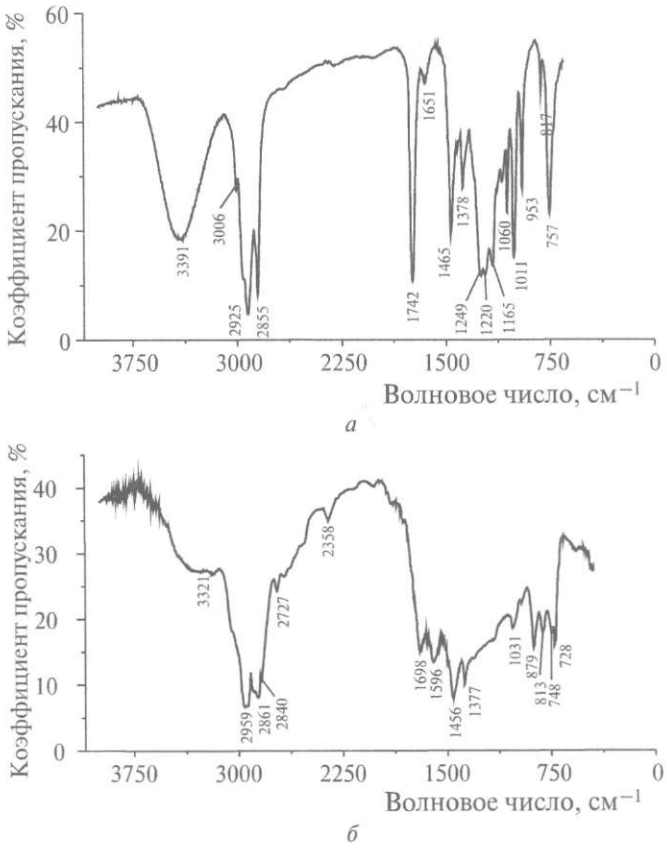


Рис. 4. ИК-спектры образцов:
а – ЭЧАС; *б* – БНК-90/30, модифицированный 1 масс. % ЭЧАС

Обнаружена «амидная полоса» (1651 $см^{-1}$), а группа $>N^+<$, присутствующая в четвертичных аммониевых соединениях, согласно данным [8] не имеет характеристических полос поглощения. Также наблюдаются валентные колебания для следующих групп: –C–O в спиртах (1011 $см^{-1}$) и эфирах карбоновых кислот (1165, 1220 и 1249 $см^{-1}$); –C=O в алкиловых эфирах карбоновых кислот (1742 $см^{-1}$); –S=O в сульфоксидах (1060 $см^{-1}$); связанная гидроксильная –O–H группа (3391 $см^{-1}$).

Для образца БНК-90/30, модифицированного ЭЧАС (рис. 4, *б*), помимо характеристических полос поглощения, наблюдаемых в исходном БНК-90/30, проявляется полоса, соответствующая валентным колебаниям сульфоксидной группы –S=O (1031 $см^{-1}$), которая по сравнению с исходным спектром ЭЧАС становится менее интенсивной и смещается ~ на 30 $см^{-1}$ в ближневолновую область спектра. Кроме того, на ИК-спектре композиций БНК-90/30 + + ЭЧАС обнаружена слабая так называемая «аммонийная полоса» (2358 $см^{-1}$), характеризующая валентные колебания аминогруппы в ненасыщенных или ароматических аминах.

Как видно из спектра ОЭ-ОП–ЭДА (рис. 5, *а*), наблюдаются полосы со следующими волновыми числами: 1107 (очень интенсивная), 1250 и дуплет (1281, 1297) $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям –C–O группы и связанной гидроксильной группы –O–H (3499 $см^{-1}$), а полоса 1345 $см^{-1}$ может быть отнесена к валентным колебаниям –C–N в аминогруппе.

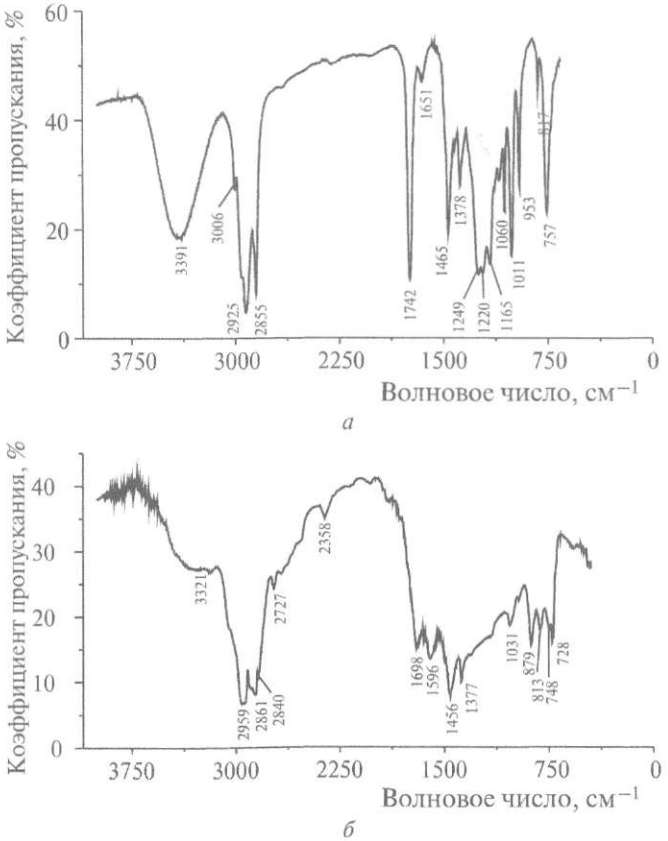


Рис. 5. ИК-спектры образцов:
а – ОЭ-ОП–ЭДА; *б* – БНК-90/30, модифицированный 1 масс. % ОЭ-ОП–ЭДА

Углеводородный скелет ОЭ-ОП–ЭДА представлен $-CH_2-$ и $-CH_3$ группами, которые характеризуются валентными (2872 и 2970 $см^{-1}$), деформационными (1373 и 1456 $см^{-1}$) и скелетными (844 и 941 $см^{-1}$) колебаниями.

В образце БНК-90/30, модифицированном ОЭ-ОП–ЭДА (рис. 5, *б*), кроме характеристических полос поглощения, наблюдаемых в исходном БНК-90/30, появляется полоса 1290 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям группы –С–N в $Ar-N-R_2$, которая по сравнению с исходным спектром ПАВ характеризуется более низкой интенсивностью и смещена в ближневолновую область спектра. Кроме того, наличие слабой «аммонийной полосы» (2356 $см^{-1}$) подтверждает химические взаимодействия с образованием фрагментов ароматических аминов. Четыре полосы, которые соответствуют валентным колебаниям группы –С–О, характерным для соединения ОЭ-ОП–ЭДА, в образцах БНК-90/30, модифицированных ОЭ-ОП–ЭДА, не обнаружены.

Результаты позволяют предположить, что спиртовые и эфирные группы –С–О в образце БНК-90/30 + ОЭ-ОП–ЭДА превращаются в карбонильные функциональные группы –С=О, сопряженные с ароматическими структурами, присущими ароматическим кетонам, альдегидам и кислотам, о чем свидетельствуют обнаруженные в образцах полосы валентных колебаний 1697 и 2727 $см^{-1}$.

Относительно механизма адсорбции следует отметить, что такие неионогенные ПАВ, как ОЭ-ОП–ЭДА, могут адсорбироваться на поверхности асфальтеновых частиц путем присоединения алкильной цепи, а полиоксиэтиленовые и полиоксипропиленовые цепи могут находиться на поверхности в растянутом состоянии или в виде рыхлых клубков. Так, в работе [11] авторы полагают, что адсорбцию ПАВ (реапон ИФ, неонол АФ 9-12 и др.) на поверхности дисперсных частиц нефтяной системы обеспечивают алкильные группы ПАВ, обращенные к углеводородной среде: чем больше количество этих групп, тем сильнее проявляется модифицирующее действие.

Судя по нашим результатам, помимо адсорбции с участием алкильных групп ПАВ возможна хемосорбция за счет взаимодействия полярных функциональных групп ПАВ с атомами N, S, O, металлов и др., которые находятся на поверхности асфальтенов. Данное предположение основано на том, что полярные функциональные (амино-, гидрокси-, оксиэтилированные и оксипропилированные) группы в ОЭ-ОП–ЭДА взаимодействуют с поверхностью дисперсных частиц и обладают положительной адсорбцией даже на таком слабополярном адсорбенте, как асфальтены в НДС. В случае ЭЧАС адсорбция, видимо, в основном происходит за счет взаимодействия поверхности асфальтенов с амино-, карбонильными и гидроксильной группами ПАВ. Кроме того, для исследуемых систем возможна физическая адсорбция за счет дисперсионного взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования методами ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии установлено, что исследуемые ПАВ катионной и неионогенной природы связываются с поверхностью дисперсной фазы в НДС посредством вандерваальсовых сил и по механизму хемосорбционного взаимодействия полярных функциональных (амино-, карбонильных и гидроксильных, сульфоксидных, оксиэтилированных и оксипропилированных) групп ПАВ с малополярными частицами дисперсной фазы НДС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Яковец Н. В., Крутько Н. П., Опанасенко О. Н.* Влияние поверхностно-активных веществ на агрегативную и кинетическую устойчивость нефтяных дисперсных систем // Вестн. Фонда фундам. исслед. 2013. № 3. С. 36–45.

2. *Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П.* Реологические свойства модельных нефтяных дисперсий в присутствии ПАВ // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. № 1. С. 12–15.

3. *Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П.* Модифицирование нефтяных смолисто-асфальтеновых дисперсий оксиэтилированными поверхностно-активными веществами // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 2. С. 10–15.

4. *Leon O., Contreras E., Rogel E.* Amphiphile adsorption on asphaltene particles: adsorption isotherms and asphaltene stabilization // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. Vol. 189. P. 123–130.

5. *Парфит. Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М. : Мир, 1986.

6. *Ecker A.* The application of Iatroscan-technique for analysis of bitumen // Petroleum and Coal. 2001. Vol. 43, № 1. P. 51–53.

7. Временные рекомендации по определению группового химического состава битумов с использованием тонкослойной хроматографии : ДМД 02191.9.002-2006. Минск : Департамент «Белавтодор» : М-во транспорта и коммуникаций Респ. Беларусь, 2006.

8. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М. : Мир, 1965.

9. *Калугина Н. П., Глебовская Е. А., Бабаев Ф. Р., Мухаммедов П. Р.* Инфракрасная спектрометрия нефтей и конденсатов. Ашхабад : Ылым, 1990.

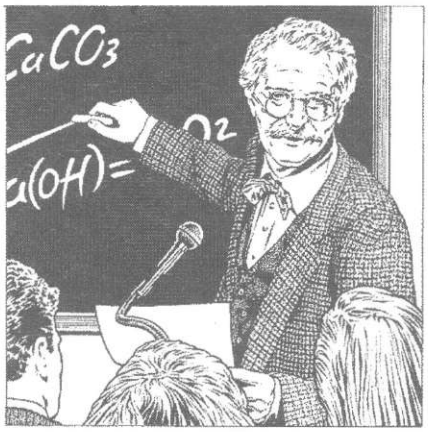
10. *Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З.* Нефтяные дисперсные системы. М. : Химия, 1990.

11. *Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н., Макеева Н. С.* Ингибирование отложений смол, асфальтенов и парафинов на нефтепроводах химическими реагентами // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 3. С. 52–53.

Поступила в редакцию 14.01.2014

III

ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ



УДК 37.016:54

Е. И. ВАСИЛЕВСКАЯ[1],
С. И. ШВЯДЕНЕ[2], **Н. П. ЛИЕПЕНЕ**[2]

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРЕЕМСТВЕННОСТИ И ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ КУРСА ХИМИИ В СИСТЕМЕ НЕПРЕРЫВНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «ШКОЛА – КОЛЛЕДЖ – УНИВЕРСИТЕТ»

[1]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2]*Вильнюсская коллегия / Университет прикладных наук, Вильнюс, Литва*

Рассмотрена специфика реализации профессиональной направленности учебного предмета «химия» на разных этапах в системе непрерывного образования. Показана возможность профессионализации предмета как путем включения соответствующей информации в базовые учебные курсы, так и при создании химических курсов, интегрированных со специальными дисциплинами. Проанализирован опыт создания многоуровневых учреждений образования, ориентированных на практическое применение знаний. Показана необходимость соответствия результата профессионального образования требованиям потребителей.

Specifics in the implementation of professional orientation at different stages of chemistry course studying in continual education is considered. An opportunity of professionalization of the subject as by the inclusion of relevant information into basic training courses, so by the creation of chemical courses integrated with special disciplines is displayed. The experience of creating multi-level educational institutions focused on practical application of knowledge is analyzed. The need for conformity between the results of professional education and the requirements of consumers has been shown.

Ключевые слова: непрерывное образование; изучение химии; профессиональная направленность; образовательные структуры; качество образования.

Keywords: continual education; chemistry studying; professional orientation; educational structures; quality of education.

Стремительное увеличение темпов развития человеческого общества, науки и технологий, глобализация экономики, усиливающаяся международная кооперация в различных сферах, рост мобильности капитала и человеческих ресурсов сопровождаются модернизацией и расширением объемов производства, внедрением новых технологий. Эти тенденции нашли отражение в стратегии экономического развития «Европа 2020: стратегия разумного, устойчивого и всеобъемлющего роста» [1]. Одним из направлений деятельности этой стратегии является усиление результативности образовательных систем и способствование привлечению молодых людей на рынок труда. Одновременно предусматривается модернизация рынков труда, обеспечение возможности получать новые знания и навыки с целью повышения конкурентоспособности индивидуума и повышения трудовой мобильности. При этом значительное внимание уделяется профессиональному образованию, поскольку именно от его эффективного функционирования зависит решение задачи развития кадрового потенциала экономики, что является важнейшим стратегическим фактором, определяющим ее успех [2].

В настоящее время остро ощущается не только нехватка работников новых профессий, но и дефицит специалистов, обладающих обновленными знаниями и умениями в рамках существующих профессий [3–5]. По мере увеличения сложности производственных процессов растет и уровень требований работодателей к квалификации персонала. Поэтому актуальной становится подготовка специалиста, который обладает не столько стабильным запасом знаний, сколько определенными умениями и личностными качествами, позволяющими грамотно осваивать технологические новшества, быстро адаптироваться к условиям непрерывного обновления производства [6], а также владеет информационными технологиями, умеет работать в команде. В связи с этим интересен опыт функционирования университетов прикладных наук, представляющих широкий спектр практико-ориентированных учебных программ в странах Европейского союза. Например, Вильнюсская коллегия / Университет прикладных наук (VK) предоставляет более 40 учебных программ профессионального бакалавриата на семи факультетах в сферах туризма, бизнеса, информационных технологий, электроники, педагогики, экономики и финансов, здравоохранения, сельского хозяйства, искусства, ориентированных на практическое применение знаний.

В сложившейся ситуации возрастает роль естественных и технических наук, в том числе и химии. Изучение химии как общеобразовательного учебного предмета позволяет обеспечить правильное понимание обучающимися возможностей химической науки в решении проблем современного общества (экологических, сырьевых, энергетических, продовольственных, медицинских и др.), воспитать на основе химических знаний экологически грамотное поведение человека в природе и обществе. Химическое образование во многих странах рассматривается и как фактор, в значительной степени влияющий на развитие экономики государства. Это естественным образом влечет за собой

необходимость не только подготовки высококвалифицированных специалистов-химиков, но и повышения химической грамотности общества в целом.

Принцип профессиональной направленности обучения предполагает активное включение элементов профессиональных знаний, фактов, примеров в изложение теоретического материала по химии, выполнение химического эксперимента, решение химических задач. Так, например, авторы работы [7] предлагают модель изучения химии в средней школе, основанную на единой системе «общество – природа – технологии», отражающей требования современной жизни. В рассматриваемой модели содержание обучения химии увязывается с социальной сферой, биосферой и техносферой в их единстве при доминирующей роли обучающегося в образовательном процессе. Авторы работы [8], рассматривая прикладные знания в школьном курсе химии, выделяют общеобразовательные прикладные знания, предназначенные для повышения кругозора учащихся и повышения уровня их культуры, и утилитарные знания, предназначенные для применения в повседневной жизни. К первой группе относятся сведения об энергетике и химических производствах, о применении принципов и закономерностей химии в различных областях экономики, об использовании продуктов химической промышленности, об экологических проблемах, а также сведения исторического характера. Вторую группу составляют вопросы, связанные с использованием химии в быту, химией пищи и здоровьесберегающими технологиями.

Изучение химии в системе начального и среднего профессионального образования имеет свою специфику, которая состоит в необходимости сочетания общеобразовательных функций обучения с формированием профессиональных знаний и умений [6, 9]. Здесь наиболее четко проявляется тенденция к дифференциации химии как учебного предмета, которая выражается в изменении объема изучаемого материала, введении новых разделов и вопросов. При планировании изучения химии в системе среднего профессионального образования необходимо четко оговорить требования к объему и глубине рассмотрения информации, выделить вопросы, предназначенные для повторения из базового школьного курса, согласовать программы учебных дисциплин с учетом специализации обучающихся. Одновременно следует показать обучающимся роль и место химии в технике и технологии конкретного производства, рассмотреть перспективы его развития на основе новейших достижений науки.

Например, в 10-м классе общеобразовательных школ Республики Беларусь вопросы химии галогенов рассматриваются лишь в обзорном плане и в учебнике им отведен только один параграф. В то же время в программе по курсу неорганической химии для среднего специального образования по группе специальностей 48 01 «Производство химическое» в разделе «Неметаллы VIIA-группы» предусмотрено изучение следующих вопросов: «Положение галогенов в периодической системе элементов, строение их атомов, валентности и степени окисления. Характерные соединения. Природные соединения галогенов, их распространенность. Лабораторные и промышленные способы получе-

ния галогенов. Изменение свойств галогенов в зависимости от их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Кислородсодержащие соединения хлора: оксиды (Cl_2O, Cl_2O_7), кислоты, соли»[10]. Соответствующим образом представлен материал и в учебном пособии по неорганической химии для учащихся системы среднего специального образования [11].

При переходе от среднего к высшему образованию возрастает роль функционирующего и прикладного знания, которое понимают как знание, полученное при решении творческих задач, а также как знание, использующееся в технике и промышленности. Насыщение курсов химического цикла профессионально-значимыми компонентами в высшей школе может осуществляться путем рассмотрения сведений, важных для специалистов той профессии, которая приобретается обучающимися, акцентирования внимания на вопросах, которые позволят более глубоко понять процессы, протекающие в конкретном промышленно производственном комплексе. Например, целесообразно рассматривать введение в содержание учебного курса химии информации об использовании соединений кальция для профилактики и лечения остеопороза при подготовке будущих медиков, о синтезе модификаторов бетона в курсе для будущих строителей, о роли фосфатов в защите металлов от коррозии при подготовке специалистов в области автомобилестроения [12]. Реализация профессиональной направленности курса химии не требует существенного изменения программы, так как информацию о применении химических соединений можно вводить в каждую тему и раздел по мере необходимости. Такой подход одновременно позволит предотвратить часто наблюдающееся в студенческой среде недостаточно уважительное отношение к неосновным дисциплинам [13].

Прикладная направленность лабораторного практикума по химии может быть реализована как за счет постановки работ, тематика которых полностью увязана с будущей специальностью обучающихся, так и путем введения в лабораторные работы отдельных опытов или профессионально ориентированных задач. Приобретая опыт решения таких задач, обучающиеся осознают, что овладение теоретическим материалом, приобретение навыков выполнения лабораторного исследования не являются конечными целями обучения, а выступают лишь в качестве условия для формирования их профессиональной компетентности как специалистов. Содержание и методическое сопровождение лабораторного практикума, обеспечивающие его профессиональную направленность, в каждом конкретном случае будут определяться профилем среднего специального или высшего учебного заведения, соответствующей специальностью и специализацией. К примеру, для студентов строительных специальностей, обучающихся в Брестском государственном техническом университете Республики Беларусь, в практикум включены лабораторные работы по химии соединений кальция и кремния, химии высокомолекулярных соединений, по применению полимерных материалов в строительстве [12].

Интересным направлением реализации профессиональной направленности курса химии является создание химических курсов, интегрированных со

специальными дисциплинами [14, 15]. Это приводит, по образному выражению авторов работы [16], к «фундаментализации специального» при одновременной «специализации фундаментального знания». Отбор содержания при этом определяется особенностями содержания профессионального обучения.

К сожалению, как неоднократно отмечалось в литературе [4], наблюдается недостаточная преемственность в содержании среднего профессионального и высшего образования, имеются дублирования и разрывы, не всегда соблюдается преемственность целей, методов, форм и средств обучения. Поэтому совершенно естественным шагом в реализации преемственности в системе непрерывного профессионального образования является объединение существующих образовательных структур в единые многоуровневые учреждения образования, работающие в тесной взаимосвязи и реализующие широкий спектр программ общего и профессионального образования. В таких учебных заведениях возможно проведение занятий на разных уровнях: от общего среднего и профессионально-технического до высшего образования, включая и обучение взрослых. В Республике Беларусь накоплен немалый опыт по реализации непрерывного образования в системе «колледж – учреждение высшего образования». Так, например, подготовка кадров рабочих профессий и специалистов для агропромышленного комплекса Республики Беларусь по непрерывной интегрированной системе с 1995 г. осуществляется на основе согласованных между собой и объединенных в одно целое профессиональных образовательных программ начального, среднего и высшего уровней профессионального образования [17]. В состав ведущих высших учебных заведений республики в качестве филиалов включены учреждения среднего образования: Белорусский национальный технический университет имеет 6 филиалов, Белорусский государственный технологический университет – 5 филиалов, Гродненский государственный университет им. Я. Купалы – 4 филиала и т. д. [18]. В таких комплексах реализуется интеграция учебных планов, позволяющая сократить при подготовке дипломированного специалиста в учреждении высшего образования по избранному профилю как количество предметов специализации, так и объем производственной практики.

Преемственность образования в рамках указанных комплексов не может рассматриваться только как поступательное движение от начальных этапов образовательной системы к последующим. Весьма существенной и принципиальной является и обратная связь между отдельными звеньями образовательной системы. Многие организационные, методические, содержательные аспекты высших ступеней образовательной системы могут и должны переноситься на более низкие ступени. Известно, например, что использование в средней общеобразовательной школе только традиционных технологий не позволяет в полной мере подготовить учащихся к решению задач творческого типа, создает серьезные психологические проблемы при переходе к обучению в высшей школе. В связи с этим возможно внедрение элементов образовательных технологий, используемых на высших уровнях образования, в педагоги-

ческую практику средней школы. Реализация преемственности обучения на этом этапе может решаться, например, путем привлечения преподавательского состава высшей школы к работе в системе общего среднего и среднего специального образования, а также участия преподавателей учреждений высшего образования в подготовке учебных программ и пособий для средней общеобразовательной и средней специальной школы и т. д.

Общество, основанное на знаниях, предъявляет особые требования и к качеству профессионального образования, которое в международных стандартах ИСО 9000 определяется как соответствие требованиям потребителя. В данном контексте управление качеством профессионального образования – это разработка и осуществление системы мер, позволяющих эффективно предоставлять образовательные услуги, обеспечивающие соответствие результата профессионального образования требованиям потребителей, прежде всего – работодателей [19]. В документах Болонского процесса определены основные требования к качеству подготовки специалистов, соблюдение которых позволяет одновременно обеспечивать мобильность обучающихся в рамках рынка образовательных услуг и труда. Так, например, на агротехнологическом факультете Вильнюсской коллегии / Университета прикладных наук осуществляется подготовка специалистов по интегрированным программам: ветеринария, химический анализ, технологии производства продуктов питания, озеленение и дизайн и др. Объем каждой программы обучения оценивается по европейской системе переноса кредитов (European Credit Transfer System – ECTS). При этом участие Вильнюсской коллегии в программах международной кооперации и сотрудничества, таких как, например, Erasmus или Nordplus Higher Education, предоставляет возможность студентам пройти период интегрированного обучения в другой стране, участвующей в программе.

Резюмируя сказанное, отметим, что для обеспечения качества и реализации преемственности в системе профессионального образования в системе «школа – колледж – университет» необходимо обеспечить обновление профессионального образования на каждом его этапе с целью обеспечения между ними функциональной связи и преемственности, в том числе и осуществить разработку и согласование учебных планов и учебно-методического обеспечения непрерывного профессионального образования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Barroso J. M.* EUROPE 2020: A strategy for smart, sustainable and inclusive growth. Brussels : European Comission, 2010.

2. Формирование общества, основанного на знаниях. Новые задачи высшей школы. М. : Весь мир, 2003.

3. *Sullivan W. M.*, *Bass J.* Work and Integrity: The Crisis and Promise of Professionalism in America // http://carnegiehighered.org/book/work-and-integrity-the-crisis-and-promise-of-professionalism-in-america/#sthash.UGaZfUyL.dpuf (10. 12. 2014).

4. *Рахмонова В. К.* Модель обеспечения преемственности профессиональных знаний, навыков и умений в системе профессионального и высшего образования // Молодой ученый. 2014. № 2. С. 847–849.

5. *Карапетян В. С., Геворгян С. Р., Петросян Р. А.* К вопросу о качестве профессионального образования и системным подходам к его оценке // Švietimas: Politika, vadyba, kokybe. 2014. № 2 (17). P. 34–43.

6. *Куль Т. Н.* Междисциплинарная интеграция химии со спецпредметами в системе начального и среднего профессионального образования // Теория и практика образования в современном мире : материалы IV междунар. науч. конф. (г. Санкт-Петербург, январь 2014 г.). СПб. : Заневская площадь, 2014. С. 141–144.

7. *Bartucevica A., Cedere D.* Formation of a contemporary teaching / Learning model of chemistry in basic school // J. Baltic Sci. Educ. 2004. № 1 (5). P. 49–57.

8. *Нифантьева Э. Е., Парамонова Н. Г.* Прикладные знания в курсе химии: анализ, проблемы, предложения // Химия в школе. 1995. № 5. С. 15–18.

9. *El-Sayed M. F.* Attracting and Preparing Chemists and Chemical Engineers for a Global Workforce // http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK83665/ (23. 12. 14)

10. Неорганическая химия: Типовая учебная программа для реализации образовательной программы среднего специального образования по группе специальностей 48 01 «Производство химическое». Минск : РИПО, 2012.

11. *Василевская Е. И., Сечко О. И., Шевцова Т. Л.* Неорганическая химия : учеб. пособие. Минск : РИПО, 2015.

12. *Халецкий В., Василевская Е.* Прикладная составляющая курса химии в средней и высшей школе: преемственность содержания образования // Konferences «Ķimij as izglitiba skolā – 2005». Rakstu krājums. Riga, 2005. P. 55–59.

13. *Халецкий В. А.* Особенности восприятия химической науки студентами-первокурсниками инженерных специальностей // Естественнонаучное образование: время перемен / под общ. ред. акад. В. В. Лунина и проф. Н. Е. Кузьменко. М. : Изд-во МГУ, 2014. С. 50–62.

14. *Dubova I., Vostrikova N., Koroleva G.* Reengineering the undergraduate core corriculum two-level metallurgical engineering // Konferences «Ķimij izglitiba – 2011». Rakstu krājums. Riga, 2011. P. 48–55.

15. *Халецкая К. В., Тур В. В., Яловая Н. П.* Химическая составляющая при обучении строителей-технологов // Методика преподавания химических и экологических дисциплин : сб. науч. ст. Междунар. науч.-метод. конф. Брест : БрГТУ, 2014. С. 167–168.

16. *Евстигнеев В., Горбунов С.* Об интеграции фундаментального и специального знания в подготовке инженерных кадров // Alma mater (Вестн. высш. шк.). 2005. № 8. С. 12–14.

17. Методические рекомендации Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь от 29.07.1995 «Подготовка кадров рабочих профессий и специалистов для агропромышленного комплекса по непрерывной интегрированной системе профессионального образования (Методические рекомендации)» // http://belarus.news-city.info/docs/1995by/crfxfnm-tcgkfnyj65604.htm (15. 11. 2014). http://ripo.unibel.by/umosso/(16. 11. 2014).

18. *Игтисамова Г. Р., Шабалин О. А.* Концепция профессионального образования в современной отечественной науке // www.science-education.ru/104-6609 (16. 11. 2014).

Поступила в редакцию 02.02.2015

УДК 539.2+541.18

**О. В. СЕРГЕЕВА[1],
Т. Н. ВОРОБЬЕВА[1, 2], Л. С. ИВАШКЕВИЧ[2, 1]**

ЭЛЕКТИВНЫЙ КУРС «НАНОХИМИЯ»

[1]*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
[2]*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Одной из тенденций развития современного образования является повышение интереса к нанопроблематике, появление соответствующих учебных программ и курсов, касающихся закономерностей, действующих в низкоразмерных системах. В статье охарактеризованы возможности реализации этой тенденции в классическом университете на примере элективного курса «Нанохимия», разработанного специалистами кафедры неорганической химии и НИИ физико-химических проблем БГУ для научно-производственного отделения химического факультета. Представлена программа курса, включающая теоретический блок, в котором рассматриваются проблемное поле нанохимии, нанообъекты, их особые свойства, методы получения и исследования наночастиц и наноструктур, а также значительный практический блок, который предусматривает знакомство студентов с такими важнейшими методами исследования наноструктур, как электронная микроскопия, электронография и рентгенография. Отбор материала осуществлен на основе принципа преемственности и обучающе-исследовательского принципа.

One of the significant trends in the modern natural science education is the increased interest to nanoproblematics and the development of corresponding learning programs and courses which deal with the rules and regularities, inherent to low-dimensional systems. As the example of this tendency realization in the classic university the elective course "Nanochemistry", elaborated by the specialists of the Inorganic Chemistry Chair and Research Institute for Physical Chemical Problems of the BSU, is discussed in the article. The program of this course presented in the paper includes theoretical and practical blocks. In the theoretical block the problem field of nanochemistry is determined and nanoobjects and their special properties are discussed as well as the methods of nanoparticles and nanostructures formation and investigation. The large practical block introduces the students to such important methods of nanostructures study as electron microscopy, electronography and X-ray analysis. The material of the course has been selected on the base of the succession and teaching-and-research principles.

Ключевые слова: высшее образование; элективный курс; нанохимия; электронная микроскопия; электронография; рентгенография.

Keywords: high education; elective course; nanochemistry; electron microscopy; electronography; X-ray analysis.

Одной из ярко выраженных современных тенденций развития образования является повышение интереса к нанопроблематике, появление соответствующих учебных программ и курсов, касающихся закономерностей, действующих в низкоразмерных системах [1]. По мнению большинства экспертов, лицо 21 века будут определять именно нанонаука и нанотехнологии – в высокой степени междисциплинарные области знания, где объединенные усилия ученых разных специальностей дают совершенно новый уровень осмысления проблем и глубины познания. Это диктует необходимость формирования у современного молодого специалиста особого, синтетического мировоззрения, способности выйти за рамки традиционных подходов отдельных наук.

Чтобы решить эту задачу и эффективно организовать учебный процесс, необходимо в первую очередь наличие научной школы и научно-педагогических кадров, имеющих опыт работы в сфере нанотехнологий, качественной учебной литературы, а также современного научного оборудования, позволяющего синтезировать, визуализировать и исследовать нанообъекты. Такие условия, как правило, имеются в крупных классических университетах. Кроме того, университетское образование, в особенности естественно-научное, по определению не является узкоспециализированным, а призвано дать представление об универсальных и фундаментальных закономерностях мироздания, развить способность творческого применения знаний. Это, несомненно, дает большое преимущество для успешного овладения основами нанопроблематики.

Одной из форм, позволяющих обеспечить действительно эффективную подготовку кадров по современным направлениям в области наносистем, наноматериалов и нанотехнологий, является создание специальных факультетов или научно-образовательных центров [2]. Прекрасным примером является опыт МГУ имени М. В. Ломоносова, где такой центр создан благодаря усилиям ряда кафедр физического, химического, биологического факультетов. Программы центра созданы на базе лекционных курсов и практикумов этих факультетов с использованием современных информационных и образовательных технологий. Подобная инновационная структура идеально подходит для крупных классических университетов, в которых студенты получают фундаментальное образование и обучаются в соответствии с государственными программами по основным естественным наукам (физике, химии, биологии) [3].

Для высших учебных заведений, не обладающих такими ресурсами, очевидны перспективы дистанционного обучения с использованием современных информационных технологий. Интернет-практикумы по сканирующей зондовой микроскопии и другому сложному и дорогостоящему оборудованию позволяют хотя бы виртуально познакомиться с принципами его работы и возможностями изучения нанообъектов. Подобный интернет-практикум организован в том же МГУ имени М. В. Ломоносова [4].

К сожалению, дистанционное обучение, несмотря на всю свою привлекательность, не может решить всех проблем генерации, передачи и усвоения знаний. Непреходящее значение имеет все же непосредственный контакт со специалистами в данной области знаний, работа в рамках определенных научных программ в тесном контакте с более опытными исследователями, что позволяет получить не виртуальные, а реальные компетенции в данной области.

Такой принцип организации учебного процесса известен как обучающе-исследовательский [5], и именно он положен в основу реализации учебных курсов по нанохимии на кафедре неорганической химии БГУ [6–8]. Развитие научной школы кафедры связано с именем и деятельностью академика В. В. Свиридова и изначально одним из ее приоритетных направлений было изучение свойств и особенностей вещества в высокодисперсном состоянии (см., например [9–11]). Специалистами кафедры разработан элективный курс «Нанохимия» для студентов 4 курса научно-производственного отделения, в котором студенты знакомятся с проблемным полем нанохимии, объектами и методами исследования (на примере электронной микроскопии, электронографии и рентгенофазового анализа), особыми свойствами вещества в наноразмерном диапазоне, основными методами синтеза нанообъектов и принципами объединения их в наноструктуры с более высоким уровнем организации.

В задачи данной учебной дисциплины входит:

• получение студентами фундаментальных физико-химических знаний и представлений о зависимости физических и химических свойств вещества от количества атомов в его частице и особенностях наноразмерного состояния; о химических способах получения наночастиц и наноструктурированных материалов, объединения наночастиц в функциональные ансамбли; о природе взаимодействия электронов и рентгеновского излучения с твердыми телами, эффектах, сопровождающих это взаимодействие и использовании этих эффектов для получения информации о фазовом составе вещества, форме, размерах и взаимном расположении частиц вещества, об особенностях дефектной структуры веществ в твердом состоянии, включая моно- и поликристаллические, аморфные, стеклообразные массивные и нанодисперсные вещества, золи и тонкие пленки;

• формирование и закрепление у студентов навыков и умений для проведения научных исследований с применением современных синтетических и инструментальных методов, грамотной постановки задачи, подготовки объектов для проведения исследований методами электронной микроскопии и электронографии, рентгенографии и интерпретации полученных результатов.

Систематический контроль знаний студентов в течение семестра осуществляется в форме коллоквиумов по основным темам курса, составления отчетов по лабораторным работам, самостоятельных и контрольных работ на практических занятиях, опроса на семинарских занятиях. Для общей оценки качества усвоения студентами учебного материала используется рейтинговая система.

Индивидуальная работа со студентами проводится в процессе выполнения ими многовариантных лабораторных, практических, самостоятельных и контрольных работ, сдачи коллоквиумов. Кроме того, многие студенты, специализирующиеся на кафедре, выполняют курсовые и дипломные работы в лабораториях нанохимии и тонких пленок НИИ физико-химических проблем БГУ, что позволяет закрепить и повторить ключевые вопросы изученного материала на конкретных примерах и объектах, с использованием научного оборудования, пока еще недоступного для учебных лабораторий. Очевидно, что здесь кроме обучающе-исследовательского также реализуется принцип преемственности в виде передачи идей и практического опыта данной научной школы от старшего поколения к младшему, от учителя к ученикам. Принцип преемственности подразумевает также тесную взаимосвязь материала элективного курса с ранее изученными фундаментальными курсами по естественным дисциплинам и изучаемыми параллельно учебными курсами [12].

Таким образом, в программе курса можно выделить теоретический блок, в котором рассматриваются проблемное поле нанохимии, нанообъекты, их особые свойства, методы получения и исследования наночастиц и наноструктур, и достаточно большой практический блок, который знакомит студентов с такими важнейшими методами исследования наноструктур, как электронная микроскопия, электронография и рентгенография.

Программа содержит следующие тематические модули:

1. Нанотехнология как основное стратегическое направление развития человеческой деятельности в XXI веке. Особенности нанопроблематики, ее связь с другими областями науки. Проблемное поле нанохимии. Объекты изучения: кластеры, наночастицы, наноструктуры, структуры с квантоворазмерным эффектом.

Перспективы применения достижений нанотехнологии в материаловедении и производстве материалов, электронике и вычислительной технике, биологии и медицине, аэронавтике и космических исследованиях, энергетике и химической промышленности, охране окружающей среды и др. Возможные экологические и социальные последствия применения нанотехнологий.

2. Особые свойства вещества в высокодисперсном состоянии. Условия и причины возникновения размерных эффектов. Внутренний и внешний размерный эффект. Отличительные особенности электронной структуры наночастиц.

Физические явления, связанные с проявлением размерных эффектов (понижение температуры плавления, электрические и магнитные свойства наночастиц, особенности оптических спектров наночастиц полупроводников и металлов).

Размерные эффекты в химии. Термодинамические и кинетические особенности поведения наночастиц. Зависимость химической активности и реакционной способности вещества от размера и формы образующих его частиц.

Влияние размера частиц, формирующихся на начальной стадии химической реакции, на характер ее протекания. Фазовый размерный эффект.

Роль состояния поверхности и поверхностных реакций в нанохимии. Наноразмерный катализ. Зависимость каталитических свойств кластеров от их строения и размеров. Возможности молекулярного дизайна активных центров. Каталитические свойства наночастиц металлов и полупроводников.

3. Методы исследования, применяемые в нанохимии. Электронография. Задачи, решаемые методом электронографии. Взаимодействие электронов с веществом. Дифракция электронов на кристаллической решетке твердофазных веществ. Закон Вульфа-Брегга в электронографии. Достоинства и недостатки электронографии в сравнении с другими дифракционными методами исследования. Общие представления о принципе работы электронографа. Возможности локальной съемки. Получение электронограмм на «просвет» и на «отражение». Типы электронограмм. Важнейшие характеристики электронограмм: точность определения положения узлов в кристаллической решетке, разрешающая способность метода, сведения, извлекаемые из анализа интенсивности линий или рефлексов. Применение электронографии для исследования наноструктурных объектов (золи, нанодисперсные порошки, тонкие пленки). Подготовка нанодисперсных и массивных образцов для ЭГ исследований.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Диффузное рассеяние электронов веществом. Принцип формирования изображения в просвечивающем электронном микроскопе. Контраст изображения и определяющие его факторы. Общие сведения об устройстве прибора. Регулирование увеличения. Представления о разрешающей способности. Препарирование образцов для исследования. Подготовка нанодисперсных объектов к исследованию; прямое препарирование. Подготовка массивных объектов к исследованию методами ЭГ и ПЭМ. Использование метода реплик в просвечивающей электронной микроскопии. Сочетание прямых и косвенных методов препарирования для исследования гетерогенных систем. Выбор методики препарирования в зависимости от природы и микроструктуры исследуемых объектов. Влияние методики препарирования на контраст изображения, разрешающую способность реплик, характер получаемой информации. Обработка и интерпретация результатов ПЭМ исследования. Определение размеров частиц. Виды гистограмм и их выбор для обработки данных в зависимости от характера исследуемых объектов и цели исследования.

Рентгенография. Взаимосвязь структура – свойство. Кристаллическое состояние: монокристалл, поликристалл. Дифракционные методы исследования структуры вещества (сравнительные характеристики, возможности и границы применения). Система атомов как дифракционная решетка. Условия Лауэ. Методы получения дифракционного эффекта: метод Лауэ, метод Дебая-Шерера, метод вращения. Области их применения. Фотографическая и дифрак-

тометрическая аппаратура, пробоподготовка, особенности пробоподготовки наноматериалов. Факторы, влияющие на интенсивность дифракционного отражения. Влияние субструктуры образца на внешний вид рентгенограммы. Основы рентгеноструктурного анализа. Качественный рентгенофазовый анализ.

4. Методы получения вещества в ультрадисперсном состоянии. Общее представление о термодинамике и кинетике процессов зародышеобразования и роста зародышей твердой фазы. Общие принципы и возможности управления структурой твердых тел при выращивании монокристаллов, пленок, порошков путем регулирования пересыщения (переохлаждения) в системе.

Классификация методов синтеза наночастиц. Принципы снизу-вверх и сверху-вниз. Физические методы (механические способы диспергирования, физические методы, основанные на испарении и конденсации, метод электрического взрыва проводников, метод сушки вымораживанием и др.).

Наиболее распространенные химические методы синтеза твердофазных материалов и возможности их модификации для получения наночастиц. Криохимический синтез. Твердофазное восстановление, термическое разложение, химическое восстановление в жидкой фазе. Синтез в гетерофазных системах (в микроэмульсиях, обратных мицеллах, в полимерах и дендримерах, межфазный синтез). Использование различных видов излучения (γ-радиолиз, фотолиз, СВЧ, ультразвук) в синтезе наночастиц. Золь-гель-метод и его модификации. Принципы получения монодисперсных частиц. Возможности управления размерами и формой наночастиц при использовании различных методов синтеза. Получение частиц типа ядро – оболочка и полых частиц.

5. Основные принципы создания ансамблей наночастиц. Особенности формирования наноструктур различной размерности (одно-, дву-, трехмерных). Понятие о самоорганизации. Самоорганизованные монослои. Молекулярная самоорганизация и самосборка материалов. Понятие об иерархических структурах. Простейшие способы создания ансамблей наночастиц (испарение капли и медленная дестабилизации коллоидных дисперсий). Коллоидные кристаллы. Молекулярное и ионное наслаивание. Полиэлектролитные самоорганизованные монослои. Самоорганизация в трехмерные структуры. Темплатный синтез. Искусственные опалы. Использование биомолекул в синтезе наноструктур. Биомиметика. Литографические методы создания наноструктур. Мягкая литография. Перьевая нанолитография. Молекулярно-лучевая эпитаксия.

6. Исследования по нанохимической проблематике, проводимые в НИИ физико-химических проблем и на кафедре неорганической химии Белгосуниверситета. Этот модуль в высокой степени вариабелен по своей тематике. В нем предусмотрено как проведение лекции-семинара с приглашенным специалистом в области нанохимии, так и самостоятельная работа с литературой по различным направлениям нанохимических исследований в Республике Беларусь. По результатам поиска проводится коллоквиум или семинар-конференция. В последнем случае студенты (индивидуально или малыми группами) заранее заявляют о выбранной теме, готовят соответствующие презентации и доклады,

в которых представляют основные результаты нанохимических исследований, выполненных в различных научных коллективах РБ, в том числе и при непосредственном участии самих студентов.

Изучение модуля «Методы исследования наноструктур» включает выполнение цикла многовариантных лабораторных и практических работ по электронной микроскопии и электронографии, основам качественного и количественного рентгенофазового анализа. Каждый раздел программы завершается коллоквиумом и контрольной работой, оценки по которым, как и оценки за выполнение лабораторных и практических работ, составляет основу семестрового рейтинга каждого студента, который учитывается при выставлении итоговой оценки после сдачи экзамена.

Студенты специализации «Химия твердого тела», для которых кафедра неорганической химии является выпускающей, продолжают изучение нанохимической проблематики на примерах различных веществ (углерода, металлов, полупроводников) в спецкурсе «Избранные главы нанохимии», а также в соответствующих спецкурсах повышенной сложности по электронной микроскопии и рентгенофазовому анализу. Подобный продолжающий спецкурс «Прикладная нанохимия» предусмотрен и для студентов специализации «Электрохимия». Проблематика элективного курса «Нанохимия» также положена в основу одноименного спецкурса для студентов научно-педагогического направления, специализирующихся на кафедре неорганической химии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Goodhew P.* Education moves to a new scale// Nanotoday. 2006. Vol. 1, Iss.2. P. 40–43.

2. *Мелехов В. О., Емелин Н. М., Артамонов Ю. Н.* Аналитический обзор деятельности научно-образовательных центров национальной нанотехнологической сети // Рос. нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 11–12. С. 6–9.

3. *Садовничий В. А.* Образование в области нанотехнологий в классических университетах // Роснанотех : Междунар. форум по нанотехнологиям : сб. тезисов докладов. Москва, 2008. Т. 2. С. 442–444.

4. *Филонов А. С.* Организация интернет-практикума по СЗМ на физическом факультете МГУ // Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы : сб. тезисов Первой междунар. конф. Москва, 2010. С. 91.

5. *Братенникова А. Н.* Обучающе-исследовательский принцип в естественно-научном образовании // Адукацыя і выхаванне. 2001. № 2. С. 8–14.

6. *Сергеева О. В.* Отбор содержания спецкурса «Избранные главы нанохимии» для студентов химического факультета университета // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2006. Вып. 3. С. 236–240.

7. *Сергеева О. В., Рахманов С. К.* Нанопроблематика в подготовке специалистов естественнонаучного профиля // Новое в методике преподавания химических и экологических дисциплин : сб. науч. ст. регионал. науч.-метод. конф. Брест. 2010. С. 168–173.

8. *Сергеева О. В., Шевченко Г. П., Рахманов С. К.* Подготовка специалистов в области нанохимии в Белорусском государственном университете // Образование в сфере

нанотехнологий: современные подходы и перспективы : сб. тезисов Первой междунар. конф. Москва, 2010. С. 57.

9. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А.* Наноструктурированные гидроксидные, оксидные и металл-оксидные системы // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Минск : БГУ, 1998. С. 293–322.

10. *Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К.* Формирование структур на основе нанодисперсных металлов в результате окислительно-восстановительных реакций // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Минск : БГУ, 2003. С. 12–37.

11. *Артемьев М. В.* Формирование и свойства композитных наноструктур на основе квантовых точек и металлических нанопроволок // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Минск : БГУ, 2008. С. 84–89.

12. *Василевская Е. И.* Преемственность в системе непрерывного химического образования. Минск : БГУ, 2010.

Поступила в редакцию 02.02.2015

УДК 378.146

А. Н. ТРИФОНОВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО МОБИЛЬНОГО СЕРВИСА SOCRATIVE В КОНТРОЛЕ УСПЕВАЕМОСТИ СТУДЕНТОВ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Представлены результаты применения мобильного программного обеспечения Socrative для тестирования знаний студентов химических специальностей на примере курса «Организация производства и управления в фармации». Показано, что сервис не только позволяет обеспечить экспрессную проверку знаний студентов, но и помогает учащимся лучше усвоить материал, развивает способности к аргументации и обмену мнениями, что способствует повышению текущей успеваемости. Сервис Socrative удобен в использовании, является бесплатным и не требует специального оборудования.

The results of application of the mobile testing software Socrative for the students of chemical specialties on the example of "Organization of production and management in pharmacy" course are presented. It is shown that the service provides the express examination of students' knowledge and also helps the students to learn the material better, to develop the skills of arguing and opinion exchange, and thereby improves the current progress in studies. The use of this program helps to achieve several objectives such as the knowledge assessment in a real time and the ensuring of interactive learning. The Socrative service is easy to use, is toll-free and does not require any special equipment.

Ключевые слова: мобильное обучение; мобильные приложения; мобильные устройства; дистанционное обучение; Socrative.

Keywords: mobile learning; mobile applications; mobile devices; distance learning; Socrative.

Мультимедийные технологии прочно вошли в повседневную практику высшего образования. Сегодня трудно себе представить учебный процесс без использования презентаций Power Point, лекций и учебников в электронном виде. Информационные технологии – одно из перспективных направлений развития высшего образования, призванного, с одной стороны, облегчить работу преподавателя и студентов, а с другой стороны, повысить эффективность и производительность обучения. Кроме того, в ходе такого обучения студент овладевает современными техническими и информационными средствами

для решения коммуникационных задач. Исследования показывают, что внедрение современных технологий в проведение классических университетских занятий способствует повышению интереса студентов к учебе [1, 2].

Использование современных интерактивных технологий открывает принципиально новые методические подходы в сфере образования. Это касается и так называемых онлайн-систем тестирования студентов. Различные системы проверки знаний существуют довольно давно, однако, как правило, они предполагают использование специального оборудования, а, следовательно, затрат на его приобретение, обслуживание, обучение персонала и студентов. Высокая востребованность привела к повышению доступности мобильных устройств и приложений [3], в том числе и в сфере интерактивного обучения. В связи с этим громоздкие и устаревшие системы уходят в прошлое и заменяются доступными компьютерными программами или мобильными приложениями.

Бурное развитие приложений для мобильных устройств является трендом последних лет. Мобильные приложения, разрабатываемые ведущими мировыми компаниями, такими как Apple, Google, Microsoft и др., являются программами, которые устанавливаются на мобильные устройства и реализуются в различных операционных системах (iOS, Android и др.). Подобные технологии обеспечивают безопасное, скоростное и надежное качество связи, высокий уровень информационного обеспечения, что находит свое применение и в организации учебного процесса в высшем образовании. Мобильные приложения предоставляют широкие возможности для работы с учебным контентом, для тестирования, проверки знаний, хранения информации, чтения, редактирования данных и др. В этих условиях мобильное обучение приобретает все большую популярность [4].

Целью настоящего исследования было изучение эффективности применения мобильного сервиса Socrative в усвоении материалов и оценке знаний студентов химических специальностей Белорусского государственного университета (на примере курса «Организация производства и управления в фармации») Данный курс преподается в третьем учебном семестре с экзаменационной формой оценки знаний. Курс не имеет лабораторного практикума, в то же время он содержит большое количество нетипичной для студентов-химиков технической информации, например, нормативно-правовые акты в области регулирования фармацевтической деятельности и т. д. Такая специфика курса связана с определенными сложностями в усвоении необходимого материала студентами. В рамках поиска новых технических и педагогических средств, способных повысить эффективность запоминания информации и улучшить успеваемость по предмету, был использован мобильный сервис Socrative.

Программа Socrative является одной из современных мобильных программ, призванной облегчить процесс проверки знаний студентов и получить более полную картину успеваемости [5]. Сервис представляет собой сайт и мобильное приложение, что позволяет использовать его как с помощью персонального компьютера, так и мобильного телефона/планшета. Socrative реализован

для платформ iOS и Android, является эффективным и удобным инструментом для работы с учебным контентом в персональном кабинете на всех устройствах пользователя, доступен как студентам, так и преподавателям бесплатно.

Стандартная процедура процесса тестирования в Socrative представляет собой несколько этапов:

- регистрация учетной записи преподавателя. Преподаватель регистрируется на сайте Socrative.com и получает номер виртуального «кабинета», в котором может размещать вопросы и задания;
- создание базы вопросов и тестовых заданий (рис. 1 и 2);
- проведение тестирования. Студентам сообщается номер виртуального «кабинета» преподавателя и номер контрольного задания или контрольной работы;

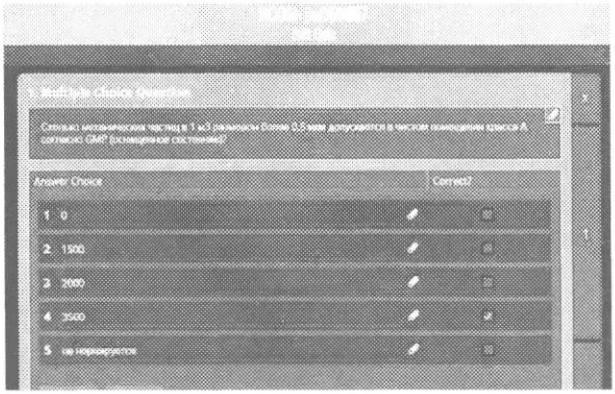


Рис. 1. Создание тестовых заданий в системе Socrative

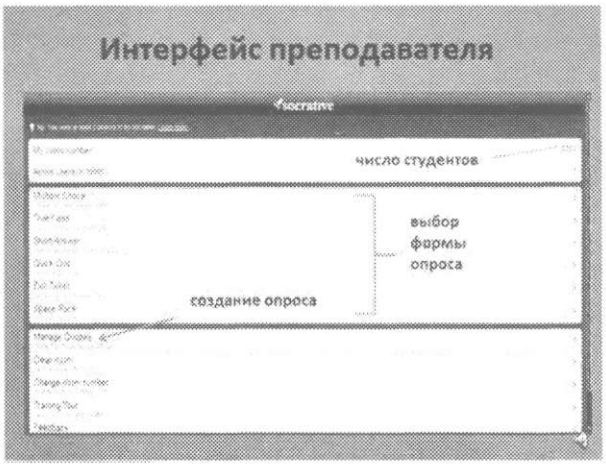


Рис. 2. Фрагмент интерфейса преподавателя на мобильном устройстве

• студенты авторизуются в системе, проводят поиск необходимого «виртуального кабинета» и контрольного задания или контрольной работы, отвечают на вопросы. Результаты работы каждого из студентов в режиме реального времени синхронизируются с компьютером преподавателя.

Вопросы могут быть заданы в устной форме, спроецированы на экран или сохранены в банке сохраненных документов, сделанных преподавателем. Результаты отображаются в окне браузера, и при желании их можно сохранить как файл в формате Excel. Данные также сохраняются на сервере.

Вопросы могут быть сформулированы в виде:

• множественного выбора (multiply choice). Ответы студентов проецируются на монитор в виде гистограммы, которую можно вывести на экран проектора и обсудить во время занятия;

• ответа в форме «да/нет» (true/false);

• короткого ответа (short answer), дающего возможность задавать открытые вопросы. Для ответа студент должен выразить свою мысль.

• быстрой викторины: несколько вопросов, результаты экспортируются в отчет с автоматическим расчетом оценки.

• импортированных вопросов: преподаватель может создавать вопросы в Excel и импортировать их в Socrative. Также существует возможность делиться опросами с другими и импортировать их опросы для использования на занятии.

• командных соревнований: процесс контроля знаний с использованием программы можно перевести в игровую форму, используя тестирование в режиме соревнования на самый быстрый ответ. Результаты со скоростью ответа каждого участника фиксируются на экране преподавателя.

Тест можно проводить как в учебном классе, так и дистанционно. Например, при отсутствии студента в аудитории по уважительной причине, он может заочно отвечать на вопросы или решать контрольные задания. Для этого ему сообщается номер «виртуального кабинета» преподавателя в системе Socrative и название самостоятельной (контрольной) работы. Далее студент с доступного ему мобильного устройства осуществляет процесс авторизации в системе и, таким образом, участвует в учебном процессе, даже находясь за пределами аудитории.

Текст вопроса можно дополнить изображением. Задания и число вопросов легко корректируются. Результаты выводятся либо в виде диаграммы, либо в виде списка с фамилиями и ответами. Результаты теста можно отсылать по электронной почте.

При организации групповой работы с помощью мобильного приложения минимизируются трудовые затраты преподавателя. Так, для проведения опроса преподаватель должен лишь внести в систему данные теста и сообщить группе номер «виртуального кабинета» преподавателя в системе Socrative, в котором находятся контрольные вопросы и задания. Далее студенты выполняют

задания самостоятельно, при этом преподавателю предоставляется право для просмотра результатов.

Программа Socrative была использована для оценки текущей успеваемости в семестре. Задания традиционной текущей контрольной работы по курсу «Организация производства и управления в фармации» были внесены в программу и предложены студентам. Текущую контрольную работу в рамках курса проводили в середине семестра в течение последних 5 лет. Можно отметить, что применение сервиса в 2014 г. позволило повысить средний балл текущей успеваемости с 6,7 (2010–2013 гг.) до 8,1 (2014 г.). Повышению среднего балла наряду с другими факторами способствовал, очевидно, более высокий уровень текущей подготовки в семестре в связи с проверкой знаний с использованием программы.

В результате использования мобильного приложения Socrative удалось решить следующие задачи:

- вовлечение всех студентов в активный учебный процесс;
- дистанционное решение контрольных заданий при отсутствии на занятиях по уважительным причинам;
- мониторинг выполнения учебных задач в течение семестра;
- повышение текущей успеваемости по предмету.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерактивный сервис Socrative является удобным приложением для тестирования знаний студентов, создания и работы с опросниками, голосованиями; для использования в аудитории и при дистанционном обучении, для составления промежуточных рейтингов. Использование подобных приложений способствует повышению эффективности усвоения материала, уровня подготовки студентов и текущей успеваемости.

Сервис Socrative был впервые применен на химическом факультете БГУ в рамках курса «Организация производства и управления в фармации». Насыщенный информацией курс требовал использования инновационных технологий для обеспечения запоминания информации и повышения текущей успеваемости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Gauci S. A.*, *Dantas A. M.*, *Williams D. A.* Promoting student-centered active learning in lectures with a personal response system // Adv. Physiology Educaion. 2009. №. 33. P. 60–71.

2. *Mellow P.* The media generation: Maximze learning by getting mobile. In ASCILITE 2005 Conference: Balance, Fidelity, Mobility: maintaining the momentum? Conference Proceedings [Electronic resource]. URL: http://www.ascilite.org.au/conferences/brisbane05/blogs/proceedings/53_Mellow.pdf (date of acces : 01.11.2014)

3. *Cearly D. W.* Top 10 Strategic Technology Trends for 2014: Gartner, Inc. [Electronic resource]. URL: https://www.gartner.com/doc/2667526?ref=SiteSearch&sthkw=top%2010%20technology %20trend&fnl=search&srcId=1-3478922254 (date of acces : 02.11.2014)

4. *Голицына И. Н., Половникова Н. Л.* Мобильное обучение как новая технология в образовании // Образоват. технологии. 2011. № 1. С. 241–252.

5. *Mendez D., Slisko J.* Software Socrarive and smartphones as tools for implementations of basic proceses of active physics learning in classroom: an initial feasibility study with prospective teachers // European J. Physics Education. 2013. Vol. 4, № 22. P. 17–24.

Поступила в редакцию 25.01.2015

УДК 069 : 372.016 : 54 : 374

Н. С. ШАКИРОВА

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ В ДУХЕ УЧЕНИЯ В ТЕЧЕНИЕ ВСЕЙ ЖИЗНИ В МУЗЕЯХ

Политехнический музей, Москва, Россия

На примере деятельности Политехнического музея в Москве дан анализ выполнения одной из основных функций музеев – образовательной. Показано претворение в жизнь принципов обучения химии в течение всей жизни в музеях: непрерывность и преемственность химического образования на всех его ступенях, интеграция химии с другими естественными, а также гуманитарными науками в содержании занятий, развивающее обучение, в том числе развитие раннего предметного интереса к химии, деятельностный подход. Определена специфика изучения химии в музеях для разных возрастных групп, поскольку она зависит от физиологических и психологических особенностей каждого возраста. На конкретных примерах показаны особенности работы химической лаборатории Политехнического музея по поддержке изучения химии в непрерывном образовательном процессе на всех его этапах: дошкольное естественнонаучное приобщение, школьное и профессиональное естественнонаучное образование, популяризация науки для взрослых.

The analysis of the Moscow Polytechnic Museum activities in the sphere of its educational function as one of the main museum functions is presented. Materialization of the principles of lifelong chemical education in museums is shown on the examples of its continuity at all stages, integration of chemistry with other natural sciences and humanities in the content of the classes, developmental teaching, the development of early subject interest, activity approach. The particularity of chemistry studies in museums for different age brackets is determined because it depends on the psychophysiological features of each age. The work of the chemical laboratory of the Polytechnic Museum on supporting all stages in continual chemical education that are familiarizing preschool children with natural sciences, school students and professionals training, promoting science for adults is demonstrated.

Ключевые слова: образовательная функция; непрерывный образовательный процесс; изучение химии; возрастные группы.

Keywords: educational function; continual education; chemistry studies; age brackets.

В настоящее время образовательная функция относится к основным функциям музеев. При этом главная аудитория российских музеев сегодня – организованные школьные группы. Поэтому музейные педагоги уделяют внимание адаптации научной информации в первую очередь для детей этого возраста. Для них создаются специальные занятия с использованием фильмов, игр, вик-

торин и пр. Но интерес к изучению химии в музеях есть и у других возрастных групп. Учитывая это, важно обеспечить отсутствие повторений и перерывов в обучении химии в течение всей жизни человека [1]. Образование в музеях относится к категории неформального, а значит, и обучаться здесь может любой человек независимо от возраста, уровня подготовки и т. д. В мировой практике преподавания уже имеется положительный опыт пропедевтического обучения средних и младших школьников и даже дошкольников основам химии, в нашей стране такие исследования немногочисленны.

Химическая лаборатория Политехнического музея, первая и единственная химическая лаборатория при научно-техническом музее в России, следуя многолетним просветительским традициям музея, уделяет большое внимание поддержке всех этапов изучения химии: дошкольного естественнонаучного приобщения, школьного и профессионального естественнонаучного образования, популяризации науки для взрослых. В период реконструкции исторического здания Политехнического музея на Новой площади с 2013 года по 2017 год химическая лаборатория, наряду с другими Научными лабораториями музея, располагается на временной площадке в Культурном центре (КЦ) «ЗИЛ».

Изучение химии в музее для каждой возрастной группы имеет свою специфику, а именно свои цели и адекватное им содержание образования и просвещения, соответствующие формы организации этих процессов, их результаты и методы измерения этих результатов. Все это в первую очередь зависит от физиологических и психологических особенностей каждого возраста. Рассмотрим специфику изучения химии в музее для таких возрастных групп, как дошкольники, младшие школьники, младшие и старшие подростки, студенты и взрослые (входящие в состав семейных групп). Выбор некоторых возрастных периодов связан с изучением химии в средней школе, как в рамках интегрированных естественнонаучных курсов, так и специальной дисциплины.

ДОШКОЛЬНИКИ

Данный период жизни человека включает возраст от 3 до 6 лет и, в свою очередь, подразделяется на младший дошкольный возраст – 3–4 года и старший дошкольный возраст – 5–6 лет. Возникает вопрос, с какого возраста целесообразно начинать естественнонаучное обучение ребенка, или, скорее, – его приобщение к науке. По-видмому, это делать целесообразно, когда появляются первые детские вопросы на основе впечатлений, полученных ребенком из окружающего мира, так как специально организованное обучение помогает упорядочить эти впечатления, зачастую стихийные и бессистемные. Обучение имеет также большое значение для подготовки детей к школе и формирования основ учебной деятельности.

Пожалуй, главной отличительной чертой обучения детей дошкольного возраста от всех последующих возрастов является то, что оно – изустное. При этом могут использоваться учебные книги, рабочие тетради и прочие пособия, если

они состоят преимущественно из рисунков. Ведущей деятельностью дошкольников является игра [2]. Поэтому занятия для детей дошкольного возраста должны полностью проводиться в игровой форме, а не только включать элементы игры.

Еще одной особенностью занятий для дошкольников должен быть принцип интеграции содержания. В качестве примеров тем таких занятий можно привести следующие: «Цвет», «Форма» (для детей 3–4 лет); «Симметрия» (для детей 5–6 лет). Помимо интеграции наук естественно-математического цикла для данного возраста органично использование на занятиях фрагментов литературных произведений и фольклора: стихов, сказок, рассказов, загадок, пословиц и поговорок.

Также необходимо поддерживать интерес дошкольников к коллекционированию, например, минералов. Выделение существенных признаков предметов, их классификация, первичные обобщения, овладение предпонятиями при структурировании коллекций в дошкольном возрасте будет способствовать усвоению научных понятий у семи- и восьмиклассников [3]. Кроме того, такое обучение соответствует специфике занятий в музее.

Примером международного опыта обучения химии дошкольников являются многолетние исследования Гиселы Люк – доктора философии, профессора дидактики химии университета Билефельда (Германия) [4]. В качестве методов оценки интереса дошкольников к изучению естественных наук она предлагает использовать «голосование ногами» и интервьюирование детей через 6 месяцев после прошедшего занятия о том, что они запомнили из проведенных экспериментов. Результатом такого раннего приобщения к естественным наукам может стать выбор профессии, связанной с ними. В нашей стране занятия по химии для дошкольников проводятся, например, в Детском центре научных открытий «ИнноПарк» и Музее занимательных наук «Экспериментаниум» (г. Москва), а также в Интерактивном музее занимательной науки «ЛабиринтУм» (г. Санкт-Петербург). В Политехническом музее с 2015 года также планируется проведение подобных занятий, в основе которых лежит практическая деятельность детей, теория при этом почти отсутствует. Опыты для таких занятий подбираются самые простые как по изучению свойств (например, «Изменение агрегатных состояний воды», «Время горения свечи под стаканами разных размеров», «Определение вещества по характерному запаху» и др.), так и по использованию веществ, с которыми мы встречаемся в обычной жизни. Важно, чтобы дети сами смогли найти понятное им объяснение естественнонаучному феномену, а не воспринимали его как фокус.

МЛАДШИЕ ШКОЛЬНИКИ

Данный период охватывает возраст от 7 до 10 лет, когда дети обучаются в начальной школе (1–4 классы).

В настоящее время для детей такого возраста в рамках школьного естественнонаучного образования, в том числе химического, предусмотрен обя-

зательный курс «Окружающий мир». Хотя пропедевтический курс химии для учащихся 2-х и 3-х классов был разработан Л. Нестеровой [5], для младших школьников целесообразно изучение интегрированных естественнонаучных курсов без перекоса в сторону отдельных их компонентов, поскольку дети этого возраста воспринимают окружающий мир как единое целое.

Целями неформального химического образования младших школьников являются:

- поддержка курса «Окружающий мир», в первую очередь выражающаяся в проведении химического эксперимента на основе содержания данного курса;
- развитие этого курса, также в основном базирующееся на практической деятельности учащихся, с небольшими вкраплениями теории, как правило, в начале занятия в качестве введения в тему.

При обучении химии младших школьников в формальном и неформальном образовании наиболее часто используют темы «Вода», «Воздух», «Земля», «Огонь» в разной последовательности и сочетании [6].

В работе Л. Нестеровой показана равнозначность таких форм обучения младших школьников пропедевтическому курсу химии, как урок и кружок. В химической лаборатории Политехнического музея для младших школьников предпочтение отдается кружковым занятиям по химии практической направленности (химическая студия «Грани»). Если у дошкольников проведение опытов в первую очередь направлено на развитие наблюдательности, то у младших школьников – на отработку техники их выполнения.

Для школьных групп, в состав которых входят дети данного возраста, в химической лаборатории музея также разработан цикл из трех занятий по химии экологической направленности. Занятие этого цикла на тему «Береги свою планету» включает экскурсию по залам «Энергетика» и «Космос» Политехнического музея.

В ГБОУ Центре развития творчества детей и юношества «Технорама на Юго-Востоке» (г. Москва) на основе накопленного в Политехническом музее опыта организована химическая студия «Политех», в которой проводятся систематические пропедевтические занятия для учащихся 2–4 классов начальной школы, а также для учащихся 5–7 классов средней школы.

МЛАДШИЕ ПОДРОСТКИ (СРЕДНИЕ ШКОЛЬНИКИ)

Младший подростковый возраст – это 11–13 лет, т. е. возраст учащихся 5–7 классов средней школы.

Для данного возраста в учебных планах средней школы в России обязательных естественнонаучных курсов, включающих химическую составляющую, не предусмотрено. Таким образом, возникает разрыв между курсами «Окружающий мир» в начальной школе и систематическим курсом химии, начинающимся только в 8 классе средней школы. Восполнить этот разрыв могут пропедевтические курсы химии, проводимые либо непосредственно в школе, либо в учреждениях дополнительного образования, в частности в музеях.

Например, в Лицее № 14 им. М. М. Громова г. Жуковского Московской области с 1995/96 учебного года на базе естественнонаучной вертикали начиная с 5 класса проводится предпрофильная пропедевтическая подготовка к базовому курсу химии по авторским программам учителей химии М. И. Дорониной и О. М. Мусабаевой. Она осуществляется в рамках опережающего и углубленного изучения предмета в 5–11 классах, реализуемого в тесном многолетнем сотрудничестве с химической лабораторией Политехнического музея.

В Политехническом музее для младших подростков проводятся как разовые занятия по химии (их посещают организованные школьные группы), так и кружковые (химическая студия «Сферы») [7]. На занятиях студии на первый план выходит исследовательская деятельность учащихся. Примерами изучаемых тем являются «Исследование воды», «Исследование песка», «Исследование душистых веществ».

В качестве примера специфической музейной программы по химии для организованных групп учащихся 5–7 классов средней школы можно привести цикл занятий «Маршруты открытий в Политехническом». Он включает учебно-игровые маршруты по следующим темам: «Секреты огня», «Самый легкий газ», «В мире металлов», «Знакомые незнакомцы» (о неметаллах). Каждое занятие состоит из трех музейных станций: «Лекционной», «Практической» и «Экскурсионной». В КЦ «ЗИЛ» проводятся виртуальные экскурсии с использованием панорамной съемки экспозиций, видео- и фотосъемки отдельных экспонатов, размещенных на новом интернет-портале Политехнического музея [8]. Маршруты включают также станцию «Домашняя» – это задание на дом. Особый интерес среди участников данной программы вызывают специально разработанные дидактические материалы – маршрутные листы активности «Дневники открытий», посредством которых даже в традиционной экспозиции достигается эффект интерактивности.

Средний школьный возраст наиболее благоприятен для развития творческого мышления. Чтобы не упустить возможности сенситивного периода, нужно постоянно предлагать учащимся решать проблемные задачи, сравнивать, выделять главное, находить сходные и отличительные черты, причинно-следственные зависимости. Так как ведущим мотивом деятельности подростков становится общение со сверстниками, то диалог, беседа и дискуссия – формы обучения, наиболее полно отвечающие психологическим особенностям этого возраста. Поэтому соотношение теории к практике на занятиях становится примерно равным.

СТАРШИЕ ПОДРОСТКИ (СРЕДНИЕ И СТАРШИЕ ШКОЛЬНИКИ)

Старший подростковый возраст – 14–17 лет, т. е. когда учащиеся изучают систематический курс химии в средней школе.

Цели музейного химического образования для данной возрастной группы те же, что и для младших школьников, только относительно курса химии

8–11-х классов. Отличительной чертой занятий для старших подростков также является их значительное наполнение теоретическим материалом.

В химической лаборатории Политехнического музея данной аудитории предлагаются как разовые занятия для школьных групп (примеры тем: «Ряд активности металлов», «Ферроцен», «Батарейки своими руками»), так и кружковые занятия для одиночных посетителей (студия «Органический синтез»). Кроме того, старшим подросткам предоставляются площадка и консультации специалистов для осуществления индивидуальной проектной деятельности с использованием специального оборудования, недоступного школьной лаборатории (примеры тем: «Хемилюминесценция», «Перегонка веществ»). В частности, лаборатория оборудована системой индивидуальных вытяжек, песчаными банями, что дает возможность проводить синтезы и другие эксперименты с самыми разнообразными веществами.

В подростковом возрасте характерен поиск «своего героя», поэтому для осуществления профориентации нужно показывать школьникам положительные примеры из жизни и научной деятельности выдающихся ученых-химиков, предлагать подросткам в качестве домашней работы задания, связанные с работами этих ученых.

СТУДЕНТЫ

Это одна из самых неразработанных аудиторий для изучения химии в музее. Цели музейных занятий по химии для данной аудитории могут быть разными: от удовлетворения собственного любопытства до профессионального интереса.

До закрытия исторического здания музея на реконструкцию студенты химического и биолого-химического факультетов Московского педагогического государственного университета (МПГУ) проходили в Политехническом музее производственную практику и посещали экскурсии. На этих занятиях им, в частности, демонстрировались действующие модели химических производств.

Сегодня химическая лаборатория Политехнического музея предлагает студентам регулярные практические занятия в студии «Резерфорд» для взрослых. В программе студии – эксперименты прикладной направленности (изготовление металлических отливок, перегонка спирта, получение горючих смесей, крашение тканей и т. п.). На некоторых занятиях запланирована командная работа. Кроме того, студенты таких вузов как Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова (МИТХТ), Российский химико-технологический университет (РХТУ) работают в химической лаборатории музея, получая опыт как постановки и проведения химического эксперимента, так и педагогической деятельности.

К 2017 году, в первую очередь для студенческой аудитории, на территории Московского государственного университета (МГУ) имени М. В. Ломоносова будет создана вторая постоянная площадка музея – Музейно-просветительский центр Политехнического музея и МГУ.

ВЗРОСЛЫЕ (СЕМЕЙНАЯ АУДИТОРИЯ)

Родители дошкольников и младших школьников, как правило, хотят присутствовать на музейных занятиях своих детей по химии. Важно не просто предоставить им такую возможность, а организовать их работу, создать условия, когда взрослые также являются полноценными участниками музейных занятий. В противном случае родители, помогая своему ребенку в выполнении того или иного опыта, перехватывают инициативу у детей и откровенно мешают им. По этим причинам программный материал должен быть дифференцирован по интересам и возрастным возможностям участников, необходимо обеспечить некое распределение ролей между детьми и их родителями, создать условия их совместной работы.

В химической лаборатории Политехнического музея уже достаточно давно задумываются о проведении подобных занятий. Программа «Похимичим всей семьей» разработана еще в 2006 году и успешно прошла апробацию. Участникам занятий предлагалось провести химические исследования пищевых продуктов (на содержание белков, жиров, углеводов) и некоторых лекарств из домашней аптечки. В 2011 году летний цикл «Детской химической студии» в Политехническом музее и занятия цикла «Химия для жизни» в Музее занимательных наук «Экспериментаниум» также посещала семейная аудитория (примеры тем: «Химия на кухне», «Химия в домашней аптечке», «Духи для мамы», «Краски из варенья»).

Интерес родителей к занятиям можно проследить по ответам в анкетах. Например, авторы одной из них хотели узнать «историю появления парфюмерии как отрасли, применение в древнем мире, прикладной характер в науке и технике» (Анна Н., 8 лет, 2 класс и ее мама). Отметим, что взрослые благодарили организаторов занятий за возможность совместного учения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одной из задач современного химического образования является обеспечение его непрерывности. При формальном образовании это условие в настоящее время не соблюдается, однако есть все возможности для его реализации при обучении химии на базе музея [9, 10].

Главными принципами обучения химии в течение всей жизни в музеях являются:

- непрерывность химического образования на всех его ступенях: детский сад, средняя школа, вуз, самообразование во взрослом возрасте;
- преемственность при переходе с одной ступени на другую;
- интеграция химии с другими естественными, а также гуманитарными науками в содержании занятий;
- развивающее обучение, в том числе развитие раннего предметного интереса к химии;
- деятельностный подход.

В статье на основе опыта работы в Политехническом музее с разными возрастными группами обучаемых на конкретных примерах рассмотрены условия выполнения этих принципов. Показано, что по мере взросления человека происходит уменьшение доли игры, увеличение продолжительности занятий (от 30 минут для дошкольников до 1,5 часов для старших подростков и всех последующих возрастов), расширение теоретической составляющей занятий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Учение в течение всей жизни в музеях. Европейский опыт / пер. с англ. Е. Петровой. Тула : Ясная поляна, 2010.

2. *Эльконин Д. Б.* Психология игры. М. : Владос, 1999.

3. *Александровская М.* Зачем ребенку коллекции? [Электронный ресурс]. URL : http://dob.1september.ru/article.php?ID=200801109 (дата обращения : 16.11.2014).

4. *Lück G.* Handbuch der naturwissenschaftlichen Bildung. Theorie und Praxis für die Arbeit in Kindertageseinrichtungen. Freiburg : Herder, 2009.

5. *Нестерова Л. Н.* Разработка содержания пропедевтического курса химии и методика его изучения с учащимися начальных классов : автореф. дис. ... канд. пед. наук. М., 1998.

6. *Шапиро А. И.* Секреты знакомых предметов. СПб. : Речь ; Образовательные проекты, М., 2009.

7. *Шакирова Н. С.* Система методической работы по химии с учащимися 5–7 классов на базе музея : дис. ... канд. пед. наук. М., 2013.

8. Политехнический музей [Электронный ресурс]. URL : http://polymus.ru/ru/ (дата обращения: 22.11.2014).

9. *Столяров Б. А.* Музейная педагогика: история, теория, практика : учеб. пособие. М. : Высш. шк., 2004.

10. *Юхневич М. Ю.* Я поведу тебя в музей : учеб. пособие по музейной педагогике. М., 2001.

Поступила в редакцию 01.12.2014

УДК: 371+378.1

Ж. А. ЦОБКАЛО

РАЗВИТИЕ САМООБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ СПОСОБНОСТЕЙ УЧАЩИХСЯ В РАМКАХ СОТРУДНИЧЕСТВА «ШКОЛА – ВУЗ»

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Одним из требований быстро обновляющегося современного мира является развитие личности, готовой к непрерывному самообразованию. Процесс поэтапного развития самообразовательных способностей учащихся осуществляется через постепенное применение технологий «образец исследования» – «обучение исследованию» – «вовлечение в исследование» – «самостоятельное исследование». В работе показаны методические формы и средства взаимодействия в рамках системы «школа – вуз» на примере химического факультета БГУ. Особое внимание уделяется такой новой форме работы, как организация очно-заочных занятий «Абитуриент химического факультета».

One of the requirements of the fast-changing modern world is a human ability to a constant self-education. The process of a step-by-step formation of the self-education pupils ability is effected through consecutive application of the following technologies: "research sample" – "research education" – "involvement in research" – "independent research". The article presents methodical forms and teaching tools to realize the continuity of teaching in a system "secondary school – high school". The attention is focused on a new form of activity carried out in the framework of classroom-correspondence courses "Faculty of Chemistry Applicant".

Ключевые слова: сотрудничество «школа – вуз»; самообразовательная деятельность; исследовательские технологии; формы работы; очно-заочные занятия.

Keywords: "secondary school – high school" interaction; self-education activity; research technologies; forms of work; classroom-correspondence courses.

Современное информационное общество характеризуется быстрым темпом социокультурных преобразований, лавинообразным ростом научной информации и постоянным обновлением знаний, что диктует свои условия организации образовательного процесса. Это должно быть не «образование на всю жизнь», а «образование через всю жизнь», так называемое непрерывное образование, обязательным элементом которого является самообразовательный процесс. Активная самообразовательная деятельность становится необходимым атрибутом современной личности, ориентированной на успешное развитие и профессиональный рост.

Существует ряд работ, в которых представлены методические рекомендации по организации самообразовательной деятельности школьников, педагогов, студентов (А. К. Громцева, А. В. Бондаревский, А. И. Кочетов и другие). В данных работах отражены различные подходы, методики и технологии развития опыта самообразовательной деятельности: модульная, проектная, игровая и др. Проблемам образования и самообразования посвящены работы В. Я. Нечаева, Л. Ф. Колесникова, В. Н. Гурченко, Л. Г. Борисовой, Т. Л. Александровой, В. Лемперта и других. Конкретные вопросы технологий самообразования освещены рядом авторов, среди которых Г. Е. Зборовский, Е. А. Шуклина, Т. В. Воропаева. Однако в этих работах не исследуется самообразовательный процесс учащихся в рамках сотрудничества «школа – вуз».

Целью данной статьи является анализ существующих и выявление новых форм сотрудничества химического факультета со средними учебными заведениями, а также рассмотрение возможностей успешного развития самообразовательных способностей учащихся при проведении очно-заочных занятий с будущими абитуриентами химического факультета БГУ.

Процесс развития самообразовательных способностей старшеклассников мы видим как системное образование, направленное на развитие творческого потенциала каждого ученика через его систематическое вовлечение в учебный исследовательский процесс. Процесс поэтапного развития самообразовательных способностей учащихся осуществляется через постепенное применение технологий «образец исследования» – «обучение исследованию» – «вовлечение в исследование» – «самостоятельное исследование» [1]. Эффективность поэтапной реализации данных технологий для развития самообразовательных способностей была установлена нами экспериментально.

Для обеспечения преемственности образования на этапе «школа вуз» необходимо их эффективное сотрудничество [2, 3], что позволяет не только осуществлять развитие самообразовательных способностей учащихся через совместную организацию учебно-исследовательской деятельности, но и решает профориентационную задачу. В ходе такого взаимодействия учащиеся знакомятся с особенностями учебного процесса в вузе, могут заранее выбрать интересующую их специальность, более эффективно подготовиться к вступительной кампании.

Формы и характер возможного сотрудничества школы и вуза весьма разнообразны. Это могут быть консультации, лекции, лабораторные и практические занятия, семинары, беседы, организация и руководство научно-исследовательской работой учащихся, проведение экскурсий, экспедиций и др. Активная работа в данном направлении традиционно ведется на химическом факультете БГУ [4]. Возрастной спектр участников взаимодействия химического факультета со школой весьма широк – от опытных учителей до учащихся начальных классов. Сотрудники факультета читают лекции и проводят практические занятия для учителей и учащихся ряда школ, лицеев и гимназий Республики Беларусь, принимают участие в подготовке и проведении различного уровня предметных олимпиад, конкурсов научных работ и конференций для учащихся средних учебных заведений.

Интересным опытом взаимодействия преподавателей химического факультета с учащимися первого класса явилась организация и проведение нами на базе гимназии № 40 г. Минска занятий объединения по интересам «Я исследую мир» по нескольким естественно-научным направлениям. Содержание химического блока этих занятий отражено в таблице. Кроме того, учащиеся младших классов выполняли исследовательские проекты прикладного характера, консультантами которых были преподаватели химического факультета БГУ.

Тематика и краткое содержание занятий «Я исследую мир» (химический блок)

Тема занятия	Теоретическая часть	Практическая часть: ДУ – демонстрация учителем; УЭ – ученический эксперимент
Я и мир вокруг	Что и кто вокруг нас? Живая и неживая природа. Тела, вещества	ДУ – образцы веществ УЭ – взаимодействие напитка «Кока-кола» с карбонатом (мелом, содой)
Учимся наблюдать	Как увидеть незаметное? Увеличительные приборы: телескоп, микроскоп, лупа	Экскурсия в парк УЭ – наблюдение через лупу воды из лужи, изготовление самодельной лупы
Вещества вокруг нас	Какие вещества опасны? Вещества в быту, в природе. Лекарство от яда отличается только дозой	ДУ – действие на яичный белок кислоты, солей тяжелых металлов, спирта. Составление коллекции этикеток опасных веществ
Растворы	Почему некоторые вещества исчезают в воде? Хорошо и плохо растворимые вещества. Растворитель	ДУ – брызги из корки апельсина - аэрозоль, образцы взвеси, эмульсии, плавающее яйцо УЭ – исследование процесса растворения соли, сахара, мела, растительного масла
Кристаллы	Почему кристаллы «растут»?	ДУ – опыт Пелиго, домашняя грелка из аптечки УЭ – выращивание кристаллов
Чистюля	Как удалить пятна на ткани, избавиться от запаха? Поглощение (адсорбция). Вещества-поглотители	ДУ – экстракция хлорофилла спиртом, выведение пятен пероксидом водорода УЭ – адсорбция чернил из раствора активированным углем, поглощение запаха содой, кукурузными палочками.
Невидимые вещества	Что находится в банке, когда там ничего нет? Бесцветные вещества. «Проявление» веществ	ДУ – симпатические чернила. УЭ – проявление отпечатков пальцев (уголь, скотч)

Особое внимание в рамках сотрудничества со школой уделяется старшеклассникам, планирующим поступать на химический факультет. На факультете дважды в год проводятся Дни открытых дверей, на которых проходят встречи потенциальных абитуриентов и их родителей с представителями деканата, демонстрируется презентация факультета, доводится информация о новых условиях обучения на факультете, специальностях, проводятся экскурсии по учебным и научным лабораториям химфака, демонстрируются эффектные химические опыты.

В октябре 2012 года по инициативе деканата впервые на химическом факультете были организованы курсы для учащихся старших классов «Абитуриент химического факультета БГУ», которые тогда посетили более 150 слушателей. Проанализировав отзывы учащихся, было принято решение сделать такие встречи регулярными.

Занятия с потенциальными абитуриентами проводятся преподавателями химического факультета на осенних, зимних и весенних школьных каникулах. Между очными встречами на химическом факультете учащиеся имеют возможность удаленно получить консультацию по различным вопросам, связанным с подготовкой к поступлению. Дистанционное консультирование по подготовке к экзаменам проводится по электронной почте, по телефону, отдельные информационные материалы выкладываются на сайте факультета [5]. К участию в курсах приглашаются все учащиеся, планирующие поступать в текущем учебном году на химический факультет БГУ. Информация-приглашение размещается на сайтах химического факультета, Минского областного института развития образования, рассылается в электронном виде в школы, гимназии, лицеи и районные отделы образования Республики Беларусь. В нынешнем учебном году объявления о курсах публикуются также в журнале «Біялогія і хімія» [6]. Участие в курсах предполагает предварительную регистрацию желающих по электронной почте, что позволяет планировать преподавателям формы проведения занятий, а также высылать учащимся заранее необходимые учебно-методические материалы. На курсы регулярно приезжает от 60 до 90 человек.

При подготовке к вступительным испытаниям ведущим видом деятельности учащихся является самостоятельная работа. Однако эффективность такой работы зависит от способа ее организации. Одной из задач курсов является развитие у учащихся самообразовательных способностей личности, основными компонентами которой являются потребностно-мотивационная, эмоционально-чувственная, интеллектуальная, волевая сферы [7]. Психологической предпосылкой самообразования является глубина индивидуального опыта, интерес к изучаемому материалу, умение читать и обрабатывать изученный материал. Также требуется достаточно высокий уровень потребности в знании, внимания, активности мышления и памяти, высокая степень интеллектуального развития, способности к саморегуляции. Во время каждой встречи перед будущими абитуриентами выступают представители деканата с информацией

об итогах вступительной кампании предыдущего года и об особенностях предстоящих вступительных испытаний, обращается внимание на высокий уровень результатов централизованного тестирования (ЦТ) поступивших абитуриентов, дается информация об особенностях обучения на химическом факультете, о высоком уровне получаемых знаний и практических умений в ходе обучения в БГУ, о возможностях стажировки за рубежом. Также учащимся рассказывают о многочисленных культурных мероприятиях для студентов, проводимых на химическом факультете, о востребованности выпускников химического факультета на рынке труда, перспективах их дальнейшего саморазвития, что способствует формированию мотивационно-ценностного отношения и потребности к самообразованию у учащихся, посещающих курсы «Абитуриент химического факультета».

Обязательным условием занятий является их интерактивный характер. Для развития интеллектуальных и эмоционально-чувственных качеств учащихся используются такие приемы и методы как обсуждение альтернативных способов решения заданий и задач, проблемное изложение наиболее сложного материала, постановка эвристических вопросов во время практических занятий, выполнение мысленного эксперимента. Реализация исследовательских технологий на занятиях предполагает создание проблемных ситуаций, совместное формулирование проблем, выдвижение и обсуждение гипотез их решения, планирование и выполнение исследования для проверки гипотез, анализ полученных результатов и формулирование выводов. Формирование умения преодолевать трудности при решении химических задач, освоение приемов актуализации знаний, с которыми учащиеся знакомятся на курсах, позволяют развить их волевую сферу.

Во время первой установочной встречи осенью традиционно проводятся интерактивная лекция «Особенности централизованного тестирования по химии» и практическое занятие «Экспресс-методы решения задач по химии», в рамках которых учащиеся осваивают эффективные приемы и способы решения тестовых заданий и задач по химии, основные подходы к формированию системы химических знаний. Как показала практика, весьма полезным для успешной подготовки к ЦТ оказывается освоение старшеклассниками приемов мнемотехники [8], принципов укрупнения дидактических единиц [9], составления обобщающих схем-таблиц [10]. Большой интерес вызывают приемы развития и использования образного и критического мышления, способствующие обобщению, анализу, систематизации и эффективному запоминанию химической информации, что позволяет успешно применять полученные знания и опыт деятельности в нестандартных учебных ситуациях. Уже при первой встрече основным акцентом является ориентация учащихся на активное самообразование.

Встреча на зимних каникулах посвящена рассмотрению и проработке наиболее сложных вопросов школьного курса химии. Практические занятия по темам: «Кинетика и катализ», «Окислительно-восстановительные реакции», «Закономерности протекания реакций с участием органических веществ», «Ре-

шение комплексных задач» и др. позволяют разобраться в проблемных заданиях, решение которых традиционно вызывает наибольшие затруднения при написании ЦТ по химии. Учащимся помимо заданий, выполняемых на занятиях, предлагается самостоятельно выполнить большой объем дополнительных заданий, при этом допускается возможность получения удаленной консультации преподавателем по электронной почте.

Весенние встречи – это не только зрелищные и запоминающиеся Дни открытых дверей и «Фестиваль факультетов» БГУ, но и наиболее важный этап в подготовке к вступительной кампании. На курсах «Абитуриент химического факультета» проводятся практические занятия «Решение конкурсных заданий» и «Решение нестандартных задач по химии», а также проводятся индивидуальные консультации по химии для учащихся. Условия некоторых заданий высылаются учащимся заранее, что позволяет попробовать выполнить их самостоятельно, а при посещении занятий убедиться в правильности своего решения или найти вместе с преподавателем наиболее эффективный способ решения.

Встречи на химическом факультете для старшеклассников являются полезными не только в плане профориентации. Анкетирование слушателей курсов также показало, что посещение занятий на химическом факультете многим из них позволило систематизировать знания, научиться решать задачи оптимальными способами, познакомиться с методами активизации мышления и развития памяти, сконцентрировать свои усилия по самостоятельной подготовке к поступлению в университет. Также при анкетировании посетителей курсов «Абитуриент химического факультета БГУ-2014» установлено, что желание поступить на химический факультет выросло у 97,5% (77 из79 анкетируемых участников) и только 2 человека отметили, что оно осталось на том же уровне. Высокая активность учащихся в общении с преподавателями по электронной почте свидетельствует о востребованности проведения такой работы.

Каждый год на химический факультет приходит большое количество первокурсников, для которых двери факультета открылись задолго до поступления. Теперь их количество увеличилось: порядка двадцати человек из вновь поступивших студентов посещали занятия «Абитуриент химического факультета». Следует отметить, что в последние годы количество желающих поступить на химический факультет БГУ растет. Это свидетельствует о слаженной работе деканата и преподавателей химического факультета по организации сотрудничества с методистами, учителями химии, а также учащимися средних учебных заведений – нашими потенциальными абитуриентами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Цобкало Ж. А., Кунцевич З. С.* Развитие исследовательской деятельности учащихся в процессе изучения естественнонаучных дисциплин. Витебск : ВГМУ, 2003.

2. *Василевская Е. И.* Преемственность в системе непрерывного химического образования. Минск : БГУ, 2010.

3. *Габрук Н. Г., Бабукова В. В.* Сотрудничество школы и вуза – новая грань профильного образования // Успехи современного естествознания. 2008. № 9. С. 45–45.

4. Горошко Н. Н. Методические рекомендации по организации работы со школьниками в вузах // Рэалізацыя навучальна-даследчага прынцыпу ў сістэме шматузроўневай універсітэцкай адукацыі: сб. науч.-метод. материалов. Минск : БДПУ, 2000. С. 62–73.

5. Сайт химического факультета БГУ [Электронный ресурс] / URL : http:// www.chemistry.bsu.by (дата доступа : 1.12.2014).

6. *Цобкало Ж. А., Свиридов Д. В.* Подготовительные курсы «Абитуриент химического факультета» в рамках сотрудничества «школа – вуз» // Біялогія і хімія. 2015.

7. *Асмолов А. Г.* Психология личности: принципы общепсихологического анализа. М. : МГУ, 1990.

8. *Цобкало Ж. А.* Каждый охотник желает знать... // Химия в школе. 2004. № 9. С. 36–37.

9. *Эрдниев П. М.* Укрупнение дидактических единиц как технология обучения : в 2 ч. М. : Просвещение, 1992.

10. *Цобкало Ж. А.* Обобщающие схемы-таблицы как средство развития самообразовательных способностей учащихся // Хімія: праблемы выкладання. 2013. № 5. С. 51–62.

Поступила в редакцию 1.12.2014.

РЕЗЮМЕ

УДК 640.123, 640.145

Акулич Н. Е., Иванова Н. П., Курило И. И., Жарский И. М. **Ингибирующие свойства ванадатов висмута и кальция** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 9–16.

Сольвотермическим методом и спеканием порошков оксидов металлов синтезированы ванадаты $BiVO_4$, $Ca_4V_2O_9$ и $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$. Дисперсность синтезированного пигмента $BiVO_4$ составляет 10–0,5 мкм$^{-1}$, маслоемкость первого рода – 14 г/100 г. Определена эффективная энергия активации процесса растворения стали 08кп в суспензии пигмента ванадата висмута, значения которой составляют 18–48 кДж/моль, что характерно для диффузионной кинетики с замедленной стадией отвода катионов железа от металлической поверхности. Значения pH водных суспензий пигментов $BiVO_4$, $Ca_4V_2O_9$ и $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ находятся в пределах 5,6–11,8, что обеспечивает устойчивость углеродистой стали к коррозии. При введении порошков пигментов в количестве 5 г/дм^3 в 3 % раствор хлорида натрия ток коррозии углеродистой стали уменьшается в 9 раз в суспензии пигмента $Ca_4V_2O_9$, в 11 раз в суспензии пигмента $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ и в 83 раза в суспензии пигмента $BiVO_4$.

Библиогр. назв.8, ил. 5, табл. 1.

Akulich N., Ivanova N., Kurilo I., Zharcky I. **Inhibiting properties of bismuth and calcium vanadates** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 9–16.

Metal vanadates $BiVO_4$, $Ca_4V_2O_9$ and $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ have been synthesized by solvotermical method and sintering of metal oxide powders. Dispersity of synthesized pigment $BiVO_4$ equals to 10–0,5 μm^{-1}, an oil absorption of the first kind makes 14 g/100 g. The effective activation energy of the process of carbon steel anode oxidation in suspension of bismuth vanadate pigment has been determined, the values of which consists of 18–48 kJ/mol, that is typical to diffusion kinetics with slow step of iron cations removal from the metal surface. The pH values of aqueous suspensions of pigments are in the region ab 5,6–11,8 that provides stability of carbon steel. The introduction of $Ca_4V_2O_9$, $Ca_4V_2O_9 \cdot BiVO_4$ and $ViVO_4$ pigment powders in concentration of 5 g/dm^3 into 3 % sodi-um chloride solution decreases the corrosion current in 9, 11 and 83 times, respectively.

УДК 541.13

Анискевич Е. Н., Чулкин П. В., Рагойша Г. А., Стрельцов Е. А. **Зависимость подпотенциального сдвига катодного осаждения металлов на теллур от энергии Гиббса образования теллуридов** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 17–24.

Методами циклической вольтамперометрии и потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии исследованы процессы подпотенциального катодного осаждения Pb, Bi, In, Sn, Zn, Cd и Cu на поверхность пленочных поликристаллических Te-электродов, электрохимически сформированных на поликристаллической Au-подложке. Установлена линейная корреляция между величиной подпотенциального сдвига катодного осаждения и энергией Гиббса образования соответствующих теллуридов. В исследованных процессах в отличие от подпотенциального осаждения металлов на металлы не наблюдается корреляция величины подпотенциального сдвига с разностью работ выхода электрона из подложки и осаждаемого металла.

Библиогр. 15 назв., ил. 5.

Aniskevich Y. M., Chulkin P. V., Ragoisha G. A., Streltsov E. A. **Dependence of the underpotential shift of the cathodic deposition of metals on tellurium on Gibbs energy of metal telluride formation** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 17–24.

Underpotential deposition of Pb, Bi, In, Sn, Zn, Cd and Cu on polycrystalline Te film electrodes formed by cathodic deposition on polycrystalline Au substrate has been investigated by cyclic voltammetry and potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. A linear correlation has been observed between the underpotential shift of the cathodic deposition and Gibbs energy of formation of the corresponding metal telluride. Contrary to the case of metal underpotential deposition on foreign metal substrates, no correlation was observed between the underpotential shifts and differences of work functions of the substrate and the deposited metal.

УДК 544.653

Бондаренко Е. А., Чулкин П. В., Авчинникова Т. А., Стрельцов Е. А., Рагойша Г. А. **Электрохимические свойства пленочных электродов оксид олова(IV) – оксид графена** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 25–32.

Разработана методика получения композитных электродов оксид олова(IV) – графен-оксид (ГО). Золь ГО получали двухстадийным окислением графита и наносили на электропроводящую подложку из его смеси с золем оксида олова. При увеличении содержания ГО до 40 % происходило значительное возрастание электроактивной поверхности электрода, а при дальнейшем увеличении – уменьшение. Установлено, что SnO_2 – ГО электроды проявляют высокую электрокаталитическую активность в реакции анодного окисления хлорид-анионов в концентрированных водных растворах хлоридов щелочных металлов, причем в анодной реакции проявляется значительное влияние природы катиона металла. Показано, что катодное восстановление ГО в растворе LiCl в ацетонитриле сопровождается восстановлением ионов Li^+, активирующим реакцию катодного восстановления ГО.

Библиогр. 13 назв., ил. 5.

Bondarenko E. A., Chulkin P. V., Auchynnikava T. A., Streltsov E. A., Ragoisha G. A. **Electrochemical properties of tin oxide(IV) – graphene oxide film electrodes** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 25–32.

A method of tin oxide(IV) – graphene oxide (GO) composite film electrodes preparation has been developed. GO sol was prepared by a two-stage oxidation of graphite and codeposited with tin(IV) oxide on a conducting substrate by dip coating. GO content increase up to 40 % resulted in the electroactive electrode surface enhancement, but the further increase in GO content caused an inverted effect. The electrodes were characterized by high electrocatalytic activity in anodic oxidation of Cl anions in concentrated aqueous solutions of alkali metal chlorides. A significant effect of the metal cation was observed in the anodic reaction. Graphene oxide cathodic reduction on tin oxide(IV) – GO electrodes in LiCl solution in acetonitrile was accompanied by Li^+ cathodic reduction that activated the cathodic reduction of GO.

УДК 541.49+546.562

Горбацевич Г. И., Петрашевская Т. В., Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Осипович Н. П., Азарко И. И., Полозов Г. И. **Биоактивные комплексы Cu(II) и Zn(II) с основаниями Манниха** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 33–40.

Изучен процесс комплексообразования ионов Cu(II) и Zn(II) с основаниями Манниха в среде «вода – тетрагидрофуран (ТГФ)». Методом потенциометрии уста-

новлено, что образуются комплексы с соотношением M : L = 1 : 2, определены их константы устойчивости (β = 11,78–14,26). Показано, что синтезированные комплексы Cu(II) и Zn(II) являются нейтральными, рентгеноаморфными и термически устойчивыми. Их координационные полиэдры имеют состав $[MN_2O_2]$ и плоскоквадратную или тетраэдрическую форму. Установлена высокая антифунгальная активность (*RI* = 100 %) металлокомплексов в отношении плесневых грибов *Alternaria alternata, Fusarium spp., Sclerotinia sclerotiorum*.

Библиогр. 12 назв., ил. 1, табл. 4.

Harbatsevich H. I., Petrashevskaya T. V., Koval'chuk T. V., Loginova N. V., Osipovich N. P., Azarko I. I., Polozov G. I. **Bioactive Cu(II) and Zn(II) complexes with Mannich bases** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 33–40.

The process of complexation of Cu(II) and Zn(II) ions with Mannich bases in water – tetrahydrofuran (THF) was investigated. It was found potentiometrically that complexes with the ratio M : L = 1 : 2, were formed, their stability constants were determined (β = 11,78–14,26). The complexes synthesized were shown to be neutral, amorphous and thermally stable. Their coordination polyhedra have the composition $[MN_2O_2]$ and square-planar or tetrahedral geometry. A high antifungal activity (*RI* = 100 %) of the metal complexes against moulds *Alternaria alternata, Fusarium spp., Sclerotinia sclerotiorum* was established.

УДК 544.576; 628.31

Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д. **Основные факторы, определяющие эффективность действия неорганических коагулянтов при различных температурах** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 41–50.

Изучено влияние температуры на эффективность действия соединений алюминия как коагулянтов. В качестве показателя эффективности действия коагулянта выбрана скорость седиментации частиц, образующихся в его водном растворе в результате гидролиза. Показано, что главной характеристикой коагулянта, определяющей его поведение при различных температурах, является относительная основность *B* (отношение количества ОН-групп в брутто-формуле коагулянта к числу атомов алюминия, умноженному на валентность алюминия). При этом среднеосновные коагулянты (*B* = 67 %) наиболее эффективны при низких (275 и 280 K) и высоких (313 K) температурах, а высокоосновные (*B* ≅ 80 %) – при температурах 293–303 K.

Библиогр. 12 назв., 3 табл., 3 ил.

Zyhmant A. V., Savitskaya T. A., Tsygankova N. G., Grinshpan D. D. **Main factors determining inorganic coagulants efficiency at different temperatures** // Sviridov readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 41–50.

In this study, the effect of temperature on aluminum compounds efficiency as coagulants was examined. Alumunium hydroxide is formed in coagulant water solution as the result of hydrolysis process. Hydroxide particles sedimentation rate was chosen as coagulant efficiency parameter. Relative basicity *B* (the ratio of hydroxyl groups number in the simplest coagulant formula to the quantity of aluminium atoms multiplied by aluminium valency) was found to determine coagulants behavior at different temperatures. Coagulants with medium basicity (*B* = 67 %) were the most effective at low (275 and 280 K) and high (313 K) temperatures, while coagulants with high basicity (*B* = 80–83 %) demonstrated the highest efficiency at temperatures 293–303 K.

УДК 544.773.422

Иванец А. И., Прозорович В. Г., Кузнецова Т. Ф. **Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксида марганца(IV)** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 51–59.

Методом химической конденсации при восстановлении перманганата калия пероксидом водорода или хлоридом марганца(II) получены гидрозоли оксида марганца(IV) двух типов – со щелочной средой и содержанием MnO_2 0,05 масс. % или с кислой средой и содержанием MnO_2 0,02 масс. % соответственно. Изучены основные коллоидно-химические свойства гидрозолей (оптическая плотность, мутность, pH и ζ-потенциал, размер и форма частиц дисперсной фазы), а также изменение данных свойств в процессе их старения. Показано, что ζ-потенциал золей находится в пределах от –21,9 до –17,5 мВ. Потеря агрегативной устойчивости золей первого и второго типов наступает в течение 4 и 1 суток соответственно. Эта потеря сопровождается увеличением мутности золей от нуля до 7,3 или до 9,7 FTU, а также снижением pH от 10,8 до 8,6 или от 4,4 до 3,9 соответственно.

Библиогр. 17 назв., 5 ил.

Ivanets A. I., Prozorovich V. G., Kouznetsova T. F. **Synthesis and colloid-chemical properties of hydrosols of manganese(IV) oxide** // SviridovReadings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 51–59.

Hydrosols of manganese(IV) oxide were prepared by chemical condensation in the process of potassium permanganate reduction with hydrogen peroxide or manganese(II) chloride. The first of these hydrosols had an alkaline media and contained 0.05 weight % of MnO_2, the second one was slightly acid and contained 0.02 weight % of MnO_2. Their basic colloidal-chemical properties (absorbance, turbidity, pH and ζ-potential, particle size and shape of the disperse phase particles) and the change of these properties in the process of hydrosols aging had been studied. It was shown that ζ-potential values were in the range from –21.9 to –17.5 mV. The loss of the aggregative stability by sols of the first and of the second type occured within 4 and 1 days respectively. This loss was accompanied by the growth of sols turbidity from nil to 7.3 or 9.7 FTU and pH diminution from 10.8 to 8.6 or from 4.4 to 3.9 correspondingly.

УДК 544.31; 544.27; 544.22

Кабо Г. Я., Блохин А. В., Павлечко Е. В., Войткевич О. В., Левицкая Т. Н. **Термодинамическое подобие многослойных конических нанотрубок и графита** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 60–67.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), произведенных фирмой Vision Development (Japan) газофазным каталитическим пиролизом углеводородов. Проведены измерения теплоемкости образцов МУНТ в интервале 5–370 K и найдены их энергии сгорания. Определены важнейшие термодинамические характеристики (стандартные энтальпии сгорания и образования, теплоемкости, энтропия, энергия Гиббса образования) изученных нанотрубок в расчете на чистый (не содержащий Ni) образец. Доказано, что термодинамически МУНТ подобны графиту. Проведена экстраполяция теплоемкости МУНТ до 2000 K. Выполнен термодинамический анализ реакций синтеза графита и МУНТ пиролизом углеродсодержащих газов CO и C_nH_{2n}.

Библиогр. 11 назв., ил. 3, табл. 3.

Kabo G. J., Blokhin A. V., Paulechka Y. U., Boitkevich O. V., Levitskaya T. N. **Thermodynamic similarity of stacked-cup multiwall carbon nanotubes and graphite** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 60–67.

The results of the investigation of physico-chemical properties for stacked-cup multiwall carbon nanotubes (MCNT) supplied by Vision Development (Japan) and synthesized by the gas-phase catalytic pyrolysis of hydrocarbons are presented. The heat capacities of MCNT samples in the temperature range of (5 to 370) K have been measured and their energies of combustion have been determined. The most important thermodynamic parameters (standard enthalpies of combustion and formation, heat capaities, entropy, Gibbs energy of formation) of pure (without Ni content) stacked-cup multiwall carbon nanotubes (MCNT) were evaluated. It was shown that MCNT and graphite are thermodynamically similar. The extrapolation of the heat capacity of MCNT was carried out up to $T = 2000$ K. Thermodynamic analysis of reactions for the synthesis of graphite and MCNT by pyrolysis of carbon-containing gases CO and C_nH_{2n} was performed.

УДК 541.182

Кузнецова Т. Ф., Еременко С. И. **Синтез мезопористого алюмосиликата с различным соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$ осаждением гидроксидов на супрамолекулярном темплате** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 68–80.

Осуществлен синтез мезопористого алюмосиликата с различным соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$ путем осаждения гидроксидов на супрамолекулярном цетилпиридиниевом темплате. Образцы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и ФТ ИК-спектроскопии. Показано изменение площади поверхности, объема и *DFT*-распределения мезопор в зависимости от соотношения $Al_2O_3 : SiO_2$. Доказано формирование алюмосиликатной мезофазы с трехмерной кубической биконтинуальной пористой структурой типа *MCM*-48, однородной мезопористостью и текстурными характеристиками, присущими хорошо организованной сотовой структуре, при соотношении $Al_2O_3 : SiO_2$ (%), равном 25 : 75.

Библиогр. 23 назв., ил.4, табл. 3.

Kouznetsova T. F., Eremenko S. I. **Synthesis of mesoporous aluminosilicate with various ratio of $Al_2O_3 : SiO_2$ by precipitation of hydroxides on the supramolecular template** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 68–80.

Mesoporous aluminosilicates were synthesized using precipitation of hydroxides on the supramolecular cetylpyridinium template and characterized by methods of low-temperature N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and FT IR-spectroscopy. Change in surface area, volume and *DFT* mesopore size distribution in dependence on $Al_2O_3 : SiO_2$ ratio has been shown. The formation of an aluminosilicate mesophase with the three-dimensional bicontinuous cubic pore system of the *MCM*-48 type, uniform mesoporosity and textural characteristics inherent in well organized cellular structure has been revealed.

УДК 621.357.7

Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. **Сонохимическое модифицирование поверхности никеля в присутствии ванадиевой кислоты** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 81–86.

Сонохимическая иммобилизация продуктов поликонденсации ванадиевой кислоты к поверхности гальванического никеля позволяет получать металл-оксидные пле-

ночные композиты, которые могут быть допированы антикоррозионными агентами по окклюзионному механизму. Последнее обстоятельство принципиальным образом (в 3 и более раз) повышает износостойкость и защитно-коррозионные свойства никеля по сравнению с индивидуальным никелем.

Библиогр. 5 назв., ил. 3.

Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Sviridov D. V. **Sonochemical surface modification of nickel in the presence of vanadium acid** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 81–86.

The products of polycondensation of vanadium acid immobilized to the galvanic nickel surface yield metal-oxide film composites which can be doped with anticorrosion agents via their occlusion. This results in the radical (3-fold) increase in the wear resistance and corrosion stability of metal surface as compared to bare nickel.

УДК 666:546.41′185

Мусская О. Н., Крутько В. К., Кулак А. И., Лесникович Л. А., Уласевич С. А. **Химическое и электрохимическое осаждение пленок на основе фосфатов кальция и поливинилового спирта** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 87–94.

Разработаны методики химического и электрохимического осаждения пленок и покрытий на основе фосфатов кальция и поливинилового спирта (ПВС). Показано, что при взаимодействии $CaCl_2$ в пленке ПВС с раствором $(NH_4)_2HPO_4$ при мольном соотношении Ca : P 1,67 и pH 7–8 образуются пластинчатые кристаллы брушита. Электрохимическим осаждением из электролита $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4 -$ ПВС при соотношении Ca : P 1,67 и pH 3–5 получены пористые композиционные покрытия, состоящие из совокупности хаотично ориентированных пластинчатых кристаллов. Установлено, что фазовый состав покрытий зависит от условий электрохимического осаждения: брушит, портландит и аморфный фосфат кальция образуются при постоянной плотности тока 20 мА/см^2 в течение 10–20 мин; брушит, октакальцийфосфат и гидроксиапатит – при постоянном напряжении 20 В и времени осаждения 10–30 мин. Пленочные материалы на основе фосфатов кальция и ПВС перспективны в качестве биопокрытий на имплантатах для повышения степени их остеоинтеграции.

Библиогр. 12 назв., ил. 5.

Musskaya O. N., Krut'ko V. K., Kulak A. I., Lesnikovich L. A., Ulasevich S. A. **Chemical and electrochemical deposition of films based on calcium phosphates and polyvinyl alcohol** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 87–94.

The methods of chemical and electrochemical deposition of films and coatings based on calcium phosphates and polyvinyl alcohol (PVA) were elaborated. It has been shown that the plate-like brushite crystals were formed by interaction of $CaCl_2$ in the PVA film with $(NH_4)_2HPO_4$ solution at a molar ratio of Ca : P 1.67 and pH 7–8. The porous composite coatings consisting of aggregates of randomly oriented plate-like crystals were obtained by electrochemical deposition from the electrolyte $CaCl_2 - NH_4H_2PO_4 -$ PVA at a ratio of Ca : P 1.67 and pH 3–5. It was found that the phase composition of coatings depended on the electrochemical deposition conditions: brushite, portlandite and amorphous calcium phosphate were formed at a constant current density of 20 mA/cm^2 during 10–20 min; brushite, octacalcium phosphate and hydroxyapatite appeared at a constant voltage of 20 V and a deposition time of 10–30 min. The film materials based on calcium phosphates and PVA are promising as bio-coatings on implants for improving their degree of osteointegration.

УДК 544.163'165:541.67:541.451:615.84:537.622:544.77

Натаров В. О., Котиков Д. А., Сурвило В. Л., Паньков В. В., Перчик А. В., Попова А. В.
Магнитные сорбенты на основе нанокомпозитных частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2 для выделения и очистки ДНК // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 95–104.

Гидролизом доступных неорганических прекурсоров получена суспензия нанокомпозитных частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2 для выделения и очистки нуклеиновых кислот методом магнитной сепарации. Подобраны условия синтеза суспензии сорбента, а также режим сепарации нуклеиновых кислот, обеспечивающие высокую эффективность их анализа методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) в режиме реального времени. Установлено, что по характеристикам суспензия γ-Fe_2O_3/SiO_2 соответствует основным требованиям, предъявляемым к компоненту набора для выделения нуклеиновых кислот с целью ПЦР-диагностики. Полученный материал характеризуется приемлемой седиментационной стабильностью (>10 мин), удельной намагниченностью, достаточной для полного отделения частиц от жидкой фазы (33 $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$), высокой эффективностью выделения нуклеиновых кислот (83–94 %).

Библиогр. 12 назв., ил. 4, табл. 1.

Natarov V. O., Kotsikau D. A., Survilo V. L., Pankov V. V., Perchik A. V., Popova A. V.
Magnetic sorbents based on γ-Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposite particles for magnetic isolation and purification of DNA // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 95–104.

A water suspension of γ-Fe_2O_3/SiO_2 nanocomposite particles for a magnetic separation and a purification of nucleic acids was synthesized via a hydrolysis of cheap inorganic reactants. The conditions of synthesis of the magnetic sorbent and the mode of the nucleic acids separation have been revealed to ensure a high effectiveness of their analysis with real time polymerase chain reaction (RT-PCR) technique. The synthesized magnetic particles meet the basic requirements as a component of nucleic acids isolation kit for PCR diagnostics purposes. The prepared material is characterized by a suitable sedimentation stability (>10 min), a magnetization sufficient for a complete separation of the particles from liquid (33 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$), high effectiveness of nucleic acids isolation (83–94 %).

УДК 621.357.7

Перевозников С. С., Цыбульская Л. С., Позняк С. К.
Защитная способность химически и электрохимически осажденных покрытий никель – фосфор в хлоридсодержащей среде // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 105–112.

Методом импедансной спектроскопии исследована защитная способность покрытий никель – фосфор с различным содержанием фосфора, осажденных химическим и электрохимическим методами на стальную подложку, при испытаниях в нейтральном 3,5 % растворе NaCl. Показано, что электрохимически осажденные аморфно-кристаллические (10,0 ат. % P) и аморфные (21,5 ат. % P) покрытия никель – фосфор толщиной 20 мкм надежно защищают углеродистую сталь от коррозии благодаря высокой коррозионной стойкости самого сплава Ni–P, обусловленной образованием тонкой плотной пассивирующей пленки, а также из-за отсутствия пор и микротрещин в таких покрытиях. В то же время покрытия Ni–P (5,5 ат. % P) кристаллической структуры склонны к питтинговой коррозии. Химически осажденные аморфно-кристаллические покрытия (10,0 ат. % P) проявляют высокую коррозионную активность, растворяясь в 3,5 % растворе NaCl.

Библиогр. 11 назв., ил. 4.

Perevoznikov S. S., Tsybulskaya L. S., Poznyak S. K. **Protective ability of electrodeposited and electroless Ni–P alloy coatings on mild steel in saline media** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 105–112.

The protective ability of electroless and electrodeposited nickel – phosphorus coatings with different phosphorus content on a mild steel substrate has been studied in 3,5 % NaCl solution by impedance spectroscopy method. Amorphous–crystalline and amorphous Ni–P coatings 20 μm thick containing 10,0 and 21,5 at. % P, respectively, obtained by electrodeposition were shown to protect reliably mild steel against corrosion due to their high corrosion resistance and nonporous structure. The crystalline Ni–P coatings were found to be susceptible to pitting corrosion. Electroless Ni–P coatings demonstrate enhanced corrosion activity, being dissolved in 3,5 % NaCl solution during immersion testing.

УДК 544.163'165:541.67:541.451:615.84:537.622:544.77

Петрова Е. Г., Котиков Д. А., Паньков В. В., Филимонов Д. С., Похолок К. В. **Особенности структуры и магнитных свойств наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$, полученных золь-гель методом из неорганических прекурсоров** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 113–120.

С использованием модифицированного золь-гель метода получены нанокристаллические (5–10 нм) однофазные твердые растворы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0$; 0,09; 0,18; 0,45; 1,00. Приведены результаты исследования состава и структуры наночастиц методами РФА, ЭМ, мессбауэровской спектроскопии и ИК-спектроскопии. По форме петель гистерезиса установлено, что для всех полученных образцов характерно ферромагнитное состояние при 5 К и суперпарамагнитное – при 298 К. Показано, что наибольшее значение максимальной удельной намагниченности при комнатной температуре соответствует составу $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ (59 Гс · см^3 · г$^{-1}$), а при температуре 5 К – $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ (86 Гс · см^3 · г$^{-1}$). Намагниченность насыщения незамещенного магнетита при этих температурах равна 49 и 62 Гс · см^3 · г$^{-1}$ соответственно.

Библиогр. 9 назв., ил. 3, табл. 1.

Petrova E. G., Kotsikau D. A., Pankov V. V., Filimonov D. S., Pokholok K. V. **Peculiarities of structure and magnetic properties $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles synthesized via sol-gel approach from inorganic precursors** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 113–120.

Nanocrystalline (5–10 nm) single-phase $Zn_xFe_{3-x}O_4$ solid solutions with $x = 0$; 0,09; 0,18; 0,45 and 1,00 were synthesized via a modified sol-gel approach. The composition and the structure of the formed nanoparticles were examined with the help of XRD, SEM, TEM, Mossbauer and IR spectroscopy. The shape of the hysteresis loops recorded for the samples indicates their ferromagnetic behavior at 5 K and superparamagnetic one at 298 K. The highest maximum magnetization of 59 emu/g at room temperature corresponds to $Zn_{0,18}Fe_{2,82}O_4$ composition, and at 5 K – to $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$ (86 emu/g). The saturation magnetization of the pure magnetite synthesized under the similar conditions was measured at the indicated temperatures to be 49 and 62 emu/g, respectively.

УДК 544.77

Савицкая Т. А., Кимленко И. М., Шахно Е. А., Гайшун В. Е., Косенок Я. А. **Исследование влияния поверхностно-активных веществ на устойчивость полирующих суспензий диоксида кремния** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 121–131.

Подобраны составы полирующих суспензий на основе наноразмерного диоксида кремния с использованием в качестве добавок неионогенных и ионогенных ПАВ.

Изучено влияние ПАВ различной природы на дисперсный состав, устойчивость и реологические характеристики 25 % (масс) суспензий аэросила ОХ-50. С применением анионогенного ПАВ (додецилсульфата натрия) при концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) получена стабильная суспензия с концентрацией дисперсной фазы 49 % (масс). Использование неионогенного ПАВ (моноолеата глицерина) позволило получить стабильную суспензию с концентрацией дисперсной фазы 39 % (масс) при концентрации ПАВ выше ККМ. Разработка технологии получения концентрированных стабильных суспензий на основе диоксида кремния для химико-механической полировки полупроводниковых пластин позволит отказаться от дорогостоящих импортных материалов и снизить затраты на производство конечной продукции.

Библиогр. 12 назв., 4 табл., 5 ил.

Savitskaya T. A., Kimlenka I. M., Shakhno K. A., Gaishun V. E., Kosenok Ya. A. **Influence of surfactants on stability of polishing suspensions of silica dioxide** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 121–131.

Suspensions based on nanosized silica modified by ionogenic and nonionogenic surfactants have been obtained. The influence of different surfactants on the dispersion composition, stability and rheological properties of 25 % (mass) OX-50 suspensions has been investigated. Modification of suspension by anionogenic surfactant (sodium dodecyl sulfate with concentration under critical concentration of micelle formation, CCM) promotes the formation of the stable suspension containing 49 % (mass) dispersion phase while modification by nonionogenic surfactant (glycerin monooleate with concentration above CCM) promotes the formation of the stable suspension containing 39 % (mass) dispersion phase. The findings can be applied for developing the technology of synthesis of concentrated stable suspensions used for chemical-mechanical polishing of semiconductor plates.

УДК 661.183

Савицкая Т. А., Невар Т. Н., Цыганкова Н. Г., Кривова М. Г., Резников И. В., Шахно Е. А., Везенцев А. И., Гриншпан Д. Д. **Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 132–143.

Изучены физико-химические свойства сорбентов на основе модифицированных активированных углей и гидролизного лигнина. Показано, что активность сорбентов в процессах очистки воды определяется морфологическими особенностями их поверхности и характеристиками поровой структуры. Так, активированные угли благодаря развитой внутренней поверхности эффективны для извлечения органических загрязнителей из их водных растворов. Для удаления не смешивающихся с водой органических жидкостей предпочтительнее использование крупнопористого гидрофобного сорбента «Лигносорб» на основе гидролизного лигнина, позволяющего получать твердый монолитный продукт при смешивании с жидкой фазой.

Библиогр. 9 назв., 8 ил., 6 табл.

Savitskaya T. A., Nevar T. N., Tsygankova N. G., Krivova M. G., Reznikov I. V., Shakhno K. A., Vezentsev A. I., Grinshpan D. D. **Sorbents based on activated carbon and hydrolytic lignin: structure, properties and application** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2014. P. 132–143.

Physical and chemical properties of sorbent based on activated carbons and hydrolyzed lignin have been studied. It has been shown that activity of sorbents in water treatment

processes is determined by their morphological characteristics of the surface and pore structure. Thus, activated carbons due to the developed inner surface are effective for the extraction of organic pollutants from aqueous solution. To remove water-immiscible contaminants macroporous hydrophobic sorbents with complex texture, such as «Lignosorb» sorbent based on hydrolytic lignin, are preferred.

УДК 541.14; 535.853.31; 539.213

Стронский А. В., Акимова А. В. **Использование методов модификации и создания нанокомпозитов для получения новых функциональных материалов на основе халькогенидных стекол и полимеров** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 144–151.

Исследовано влияние легирования переходными или редкоземельными металлами на оптические, тепловые, люминесцентные и магнитные свойства халькогенидных стекол системы As–S. Показана возможность использования многослойных нанокомпозитов на основе халькогенидных стекол (As_2S_3–Se, $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se) как регистрирующих сред для получения дифракционных решеток. Определено, что нанокомпозиты на основе халькогенидных стекол позволяют реализовывать прямую запись поверхностного рельефа или получение рельефов оптических элементов с применением селективного травления на тонких пленках полиэпипропилкарбазола.

Библиогр. 20 назв., ил. 4.

Stronski A. V., Achimova E. I. **Design of new functional materials based on chalcogenide glasses and polymers via modification and nanocomposite techniques** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 144–151.

Influence of doping by transitional or rare-earth metals on properties of As–S chalcogenide glasses was investigated. It was shown that optical, thermal, luminescent and magnetic properties of glasses can be sufficiently changed. Possibility to use multilayer nanocomposites on the base of chalcogenide glasses (As_2S_3–Se, $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se) as registering media for the fabrication of diffraction gratings has been shown. It has been defined that multilayer nanocomposites on the base of chalcogenide glasses provide possibility of direct surface relief recording or relief fabrication with the use of thin films of polyepoxypropilcarbazole and selective etching.

УДК 543.253

Ускова И. К., Халфина П. Д., Левкович Е. А. **Электрохимическое поведение динитрофенолов и фенола при совместном присутствии** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 152–157.

Изучено электрохимическое поведение 2,4-динитрофенола (ДНФ) и 2,5- динитрофенола на модифицированных стеклоуглеродных электродах в различных фоновых электролитах индивидуально, при раздельном или совместном присутствии и при наличии фенола. Показано влияние природы фонового электролита на аналитический сигнал 2,4- и 2,5-динитрофенолов и выявлены преимущества использования в качестве фонового электролита ацетатного буферного раствора. Установлены интервалы линейной зависимости на вольтамперных (ВАМ) кривых тока пиков обоих динитрофенолов от их концентрации в растворе. Определено влияние последовательности введения 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ в раствор на появление аналитических сигналов, количество, положение и величину пиков на ВАМ-кривых. Определены соотношения

концентраций, позволяющие идентифицировать 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ при совместном присутствии. Установлено, что введение фенола позволяет получить раздельные измеряемые пики фенола, 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ на ВАМ-кривых.

Библиогр. 8 назв., ил. 2, табл. 1.

Uskova I. K., Halfina P. D., Levkovich E. A. **Electrochemical behavior of dinitrophenyl and phenol at their simultaneous presence** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 152–157.

The electrochemical behavior of 2,4-dinitrophenol (DNF) and 2,5-dinitrophenol on the modified glassy carbon electrode in different background electrolytes under their separate and joint presence and at the phenol availability has been studied. The influence of the nature of the background electrolyte on analytical signals of 2,4- and 2,5-dinitrophenols has been shown and the advantages of the usage of acetate buffer solution as background electrolyte have been revealed. The intervals of a linear dependence between the currents in maximums in voltammetric (VAM) curves of both DNFs and their concentration in the solution have been determined. The effect of the sequence of 2,4- and 2,5-DNFs introduction into the solution on the appearance of analytical signals, the quantity, location and magnitude of peaks on the VAM curves has been discovered. The ratio of 2,4-DNF and 2,5-DNF in solutions providing their identification under their joint presence has been evaluated. It was shown that phenol introduction provides obtaining measurable isolated peaks of phenol, 2,4-DNP and 2,5-DNP on the VAM curves.

УДК 621.357.7+537.311.31

Федотов А. С., Позняк С. К., Цыбульская Л. С., Свито И. А., Шепелевич В. Г., Мазаник А. В., Федотов А. К., Гаевская Т. В. **Синтез, структура и электрофизические свойства поликристаллических пленок висмута** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 158–166.

Изучены пленки висмута, полученные разными методами: электрохимическим осаждением, центробежным затвердеванием либо электрохимическим осаждением с последующим отжигом. С помощью рентгенодифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии исследована структура пленок, определены размеры зерен и текстура. Измерены удельное сопротивление, магнитосопротивление, коэффициент Зеебека, коэффициент Холла в диапазоне температур 4–300 К и магнитных полей до 8 Тл. Рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда. Различия в электрофизических свойствах исследованных пленок висмута объяснены разными механизмами рассеяния носителей заряда.

Библиогр. 13 назв., 6 ил.

Fedotov A. S., Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S., Svito I. A., Shepelevich V. G., Mazanik A. V., Fedotov A. K., Gaevskaya T. V. **Synthesis, structure and electrophysical properties of polycrystalline bismuth films** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 158–166.

Bismuth films fabricated by different methods such as electrochemical deposition, melt spinning and electrochemical deposition with further annealing, have been studied. Films structure, grain size and texture were investigated using XRD and SEM methods. Resistivity, magnetoresistance, Seebeck coefficient, Hall coefficient were measured in the temperature range from 4 to 300 K under magnetic field up to 8 T. Charge carriers concentration and mobilities were calculated. The difference in the electrophysical properties of the bismuth films studied was explained by different mechanisms of charge carrier scattering.

УДК 543.422 + 621.357

Чернякова К. В., Карпич Р., Завадский С. М., Ковгер Е., Поклонская О. Н. **Структурно-химические превращения углеродсодержащих компонентов в пористом анодном оксиде алюминия при термическом отжиге** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 167–176.

Методами ИК- и ЭСР-спектроскопии исследованы особенности структуры и состояния углеродсодержащих компонентов в пористом анодном оксиде алюминия, полученном в водном растворе винной кислоты в гальваностатическом режиме, а также их превращения при термическом отжиге. Установлено, что массовая доля углерода в неотожженных образцах составляет 3,2 %. В исходном и отожженных на воздухе при 200–700 °С образцах анодного оксида алюминия присутствуют объемные полимерные структуры из атомов углерода в sp^2- и sp^3-конфигурациях с преобладанием атомов в sp^2-гибридном состоянии. Регистрировались сигналы ЭСР, обусловленные электронами, локализованными на оборванных связях четырех- и трехкоординированных атомов углерода. Для неотожженного углеродсодержащего анодного оксида алюминия g-фактор равен 2,0033, ширина линии $\Delta B = 0{,}68$ мТл.

Библиогр. 31 назв., 5 ил.

Chernyakova K. V., Karpič R., Zavadsky S. M., Kovger J., Poklonskaya O. N. **Changes in structural and chemical composition of carbon-bearing components in porous anodic alumina during heat treatment** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 167–176.

The effect of heat treatment on structural and chemical changes in carbon-bearing components in anodic alumina formed in aqueous solution of tartaric acid in galvanostatic mode was studied by FTIR and ESR spectroscopy. It was also established that in as-anodized samples carbon content is about 3.2 % (wt.). In as-anodized and heat treated in air at 200–700 °C samples there are three-dimensional polymeric structures built of sp^2 and sp^3 hybridized carbon atoms; and sp^2 type threefold coordinated bonds are dominated. The ESR signals with g 2.0033 and $\Delta B = 0.68$ mT resulted from electrons localized on the daggling bonds of tetrahedrally and threefold coordinated carbon atoms were observed.

УДК 541.13:621.357

Харитонов Д. С., Курило И. И., Жарский И. М. **Получение и физико-химические свойства неорганических пигментов на основе ванадатов двухвалентных металлов** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 177–185.

Предложен сольвотермический способ получения пигментов на основе ванадатов двухвалентных металлов (цинк, никель, медь, кальций) с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов. Изучены морфология, колористические характеристики, элементный и фазовый составы синтезированных ванадатов никеля, цинка, кальция и меди. Установлено, что размерно-морфологические характеристики, колористические и физико-химическими свойства полученных пигментов отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной и полиграфической промышленности. Проведенные исследования позволили сделать вывод о возможности замены традиционных хром- и свинецсодержащих пигментов на менее токсичные ванадиевые пигменты.

Библиогр. 4 назв., 2 ил., табл. 2.

Kharitonov D. S., Kurilo I. I., Zharsky I. M. **Synthesis and physical-chemical properties of inorganic pigments based on the divalent metals vanadates** // Sviridov Readings. Iss 11. Minsk, 2015. P. 177–185.

A solvothermal method using water solution of electrolytes as precursors for producing pigments based on vanadates of divalent metals (zinc, nickel, copper, calcium) has been provided. The morphology, coloristic characteristics, elemental and phase composition of the synthesized nickel, zinc, calcium and copper vanadates have been studied. It has been found that the size and morphological characteristics, coloristic and physical-chemical properties of the pigments meet the requirements of the pigments used in paint and printing industries. The conducted research led to the conclusion about the possibility of substituting traditional chrome and lead-containing pigments to less toxic vanadium pigments.

УДК 541.11.536:669-154:678.043.8

Глыбин В. П., Воробьева Т. Н., Кузнецов Б. В. **Эмпирический подход к определению стандартной энтропии двух-, трех- и более компонентных сульфидов** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 186–198.

Проанализизована гипотеза о взаимосвязи различий в значениях стандартной энтропии, наблюдаемых в рядах химических аналогов, и приведенных масс этих соединений. Получен ряд корреляционных уравнений, отражающих зависимости приведенных масс химических связей в соединениях и позволяющих определить стандартную энтропию бинарных сульфидов. Определены закономерности взаимосвязи подходящих к корреляционным уравнениям констант для разных групп сходных соединений. На основе найденных корреляций предложены простые схемы довольно точного прогнозирования. Принцип аддитивности энтропии успешно применен для прогнозирования энтропии трех-, четырех- и более компонентных сульфидов. Средние отклонения значений стандартной энтропии, определяемых с помощью выявленных корреляций, от экспериментально найденных или справочных данных находятся в пределах ±(1–5) %.

Библиогр. 35 назв., ил. 1, табл. 6.

Glibin V. P., Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V. **An empirical approach to the estimation of standard entropies of binary, ternary and higher component sulfides** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 186–198.

The idea that the reduced masses difference accounts for almost all of the differences in entropy among chemically similar compounds is exploited. A range of correlation equations that rely on the reduced mass of the chemical bonds in a compound to estimate the standard entropy of binary sulfides have been obtained. The regularities that link together fitting constants of correlation equations for different groups of similar compounds have been revealed. Based on the obtained correlations, simple and well defined predictive schemes are proposed. The additivity principle for entropy has been successfully applied for the entropy prediction of ternary, quaternary and higher component sulfides. The mean deviations of the standard entropy estimations from experimental and/or tabulated data using the obtained correlations are in the range of ±(1–5) %.

УДК 547.786.1 + 547.788 + 641.183

Бумагин Н. А., Клецков А. В., Петкевич С. К., Дикусар Е. А. Поткин В. И. **Эффективные катализаторы реакций кросс-сочетания на основе комплексов Pd(II) с изоксазольными и изотиазольными лигандами** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 201–209.

Разработаны подходы к направленной функционализации изоксазолов и изотиазолов на основе соответствующих доступных 1,2-азол-3-карбальдегидов и получены изоксазолы и изотиазолы, содержащие азометиновый, аминный, карбоксильный и сложноэфирный фрагменты. Синтезированные активированные эфиры изоксазольного и изотиазольного ряда могут быть использованы для получения конъюгатов с полимерами, содержащими аминогруппы, и создания катализаторов на полимерной матрице. Установлено, что комплексы палладия(II) с 4-[(азол-3-ил)метил] аминобензойными кислотами проявляют высокую каталитическую активность в реакции Сузуки 4-метоксифенилборной кислоты с 3-бромбензойной кислотой в водной и водно-спиртовой среде и приводят к продуктам кросс-сочетания с выходами до 100 %.

Библиогр. 14 назв., табл. 1.

Bumagin N. A., Kletskov A. V., Petkevich S. K., Dikusar E. A., Potkin V. I. **Effective catalysts of cross-coupling reactions based on palladium(II) complexes with isoxalolic and isothiazolic ligands** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 201–209.

Approaches for targeted functionalization of isoxazoles and isothiazoles on the basis of the corresponding accessible 1,2-azol-3-carbaldehydes were developed and isoxazoles and isothiazoles containing azomethine, amino, carboxyl and ester moieties were obtained. Synthesized activated esters of isoxazole and isothiazole series can be used for obtaining of the conjugates with polymers containing amino groups and for the development of catalysts on polymer matrix. The complexes of palladium(II) with 4-[(azole-3-yl)methyl]amino benzoic acids demonstrate high catalytic activity in a Suzuki reaction of 4-methoxyphenylboronic acid with 3-bromobenzoic acid in aqueous and aqueous-alcoholic medium and provide to obtain the cross-coupling products with the yield up to 100 %.

УДК 577.117

Дук О. Г., Гринюк Е. В., Бутовская Г. В., Круль Л. П. **Получение полиэлектро-литных гидрогелей при фронтальной сополимеризации акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах в присутствии N, N'-метилен-*бис*-акриламида** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 210–216.

Изучено влияние сшивающего агента N, N'-метилен-*бис*-акриламида на возможность осуществления во фронтальном режиме процесса сополимеризации акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты при больших содержаниях второго мономера в исходной смеси. Установлена зависимость величин водопоглощения и гель-фракции полученных полиэлектролитных гидрогелей от концентрации персульфата аммония, использовавшегося в качестве инициатора в процессе фронтальной сополимеризации.

Библиогр. 11 назв., 2 ил., табл. 2.

Duk O .G., Grinyuk E. V., Butovskaya G. V., Krul L. P. **Synthesis of polyelectrolyte hydrogels by frontal polymerization of acrylamide with 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid in aqueous soltuions in the presence of N, N'-methylene-*bis*-acrylamide** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 210–216.

The effect of a crosslinker (N, N'-methylene-*bis*-acrylamide) on a possibility of the frontal copolymerization of acrylamide with acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid has been studied at the high content of the second monomer in the initial mixture. The dependence of the values of water consumption and as well as gel fraction of the hydrogels obtained on the concentration of ammonium persulfate used as the initiator of frontal copolymerization has been determined.

УДК 547.057

Зураев А. В., Будевич В. А., Полозов Г. И., Шадыро О. И. **Синтез 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрила** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 217–222.

Исследован трехстадийный метод синтеза 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрила. В первой стадии по модифицированной реакции Гуарески –Торпа был получен 4,6-диметил-3-карбонитрилпиридин-2-он. Во второй стадии было проведено нуклеофильное замещение гидроксильной группы на атом хлора. Для замещения использовали оксохлорид фосфора(V). Полученный 4,6-диметил-3-карбонитрил-2-хлорпиридин подвергался реакции нуклеофильного замещения атома хлора на вторичную аминогруппу морфолина. В результате проведенной стадии был получен 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрил. Верификацию целевого, а также промежуточных продуктов реакции проводили методами масс-спектрометрии, инфракрасной и ^{1}H-спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Библиогр. 18 назв., 1 ил.

Zuraev A. V., Budevich V. A., Polozov H. I., Shadyro O. I. **Synthesis of 4,6-dimethyl-2-morpholinopyridine-3-carbonitrile** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 217–222.

Three-stage method of synthesis of the 4,6-dimethyl-2-morpholinopyridine-3-carbonitryle was investigated. 4,6-Dimethyl-3-carbonitryle-2-pyridone was obtained by modified Guareschi – Thorp condensation at the first stage. Nucleophilic substitution of hydroxyl group to chlorine was carried out at the second stage. Phosphorus(V) oxochloride was subjected to the substitution. The obtained 4,6-dimethyl-3-carbonitryle-2-chlorinepyridine was subjected to the reaction of nucleophilic substitution of chlorine atom to the secondary amino group of morpholine. As a result 4,6-dimethyl-2-morpholinopyridine-3-carbonitryle was obtained at this stage. Verification of the objective and intermediate products of the reaction was provided using mass-spectrometry, infrared and ^{1}H nuclear magnetic resonance spectroscopy methods.

УДК 542.61

Лещев С. М., Онищук А. В., Окаев Е. Б. **Экстракция ароматических углеводородов метанольными растворами хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия и бензолсульфоната 1-метилхинолиния** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 223–229.

Исследованы неизученные ранее экстракционные системы типа алифатический углеводород – раствор органической соли в метаноле. Для определения концентрации ароматических углеводородов в фазах систем использован метод УФ-спектрофо-

тометрии. Рассчитаны константы распределения ароматических углеводородов в системе н-гептан – полярная фаза, инкременты метиленовой группы в этих системах. Установлено, что данные полярные фазы сильно структурированы и обладают значительной величиной инкремента метиленовой группы. Установлено высокое сродство растворов хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия, бензолсульфоната 1-метилхинолиния в метаноле к ароматическим углеводородам и практическое его отсутствие для растворов солей, содержащих алифатический катион либо ароматический анион. Выявлена высокая дифференцирующая способность изученных систем по отношению к изолированным и конденсированным ароматическим углеводородам. Дано объяснение этим явлениям.

Библиогр. 11 назв., табл. 2.

Leschev S. M., Anishchuk A. V., Akayev Y. B. **Extraction of aromatic hydrocarbons by methanol solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-methylquinolinium benzenesulfonate** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 223–229.

Previously non-studied extraction systems consisting of an aliphatic hydrocarbon and an organic salt methanol solution have been investigated. UV-spectrophotometry was used to determine the concentration of aromatic hydrocarbons in phases of the system. Distribution constants in systems n-heptane – polar phase for aromatic hydrocarbons and the increments of methylene group have been calculated. It has been found that the polar phase is highly structured and has a large increment of the methylene group. It has been also found that solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-methylquinolinium benzenesulfonate in methanol possess high affinity for aromatic hydrocarbons, while solutions of salts, which contain aliphatic cation or aromatic anion, do not show such affinity. Moreover, high differentiation ability of distribution constants values for isolated and condensed aromatic hydrocarbons was established. Explanation of these phenomena was suggested.

УДК 541.18.532:541.8.532.77

Ли Сяо Цзин, Санкевич Н. А., Мечковский С. А. **Влияние неводных растворителей на функции афинных компонентов в микромасштабной хроматографии** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 230–235.

Изучено влияние состава смешанных растворителей (вода – ацетон, вода – пропанол) на структурные функции композиционного сорбента, полученного путем осаждения сульфида цинка на силикагель. В качестве показателя, характеризующего реакционную способность иммобилизованного аффинанта (ZnS), использован объем раствора $CuCl_2$ в бинарном растворителе, необходимый для разрушения стабильной гидратной сферы, формирующейся у поверхностей микрочастиц сульфида цинка, и образования окрашенной зоны CuS. Установлено сходство полученных зависимостей, обусловленных влиянием концентрации ацетона и пропанола в подвижной фазе. С ростом концентрации неводного компонента наблюдается интенсивное возрастание инструментальной чувствительности при определении следовых концентраций Cu^{2+}. При этом имеет место существенное снижение концентрационного диапазона, доступного для количественного измерения.

Библиогр. 8 назв., ил. 4.

Li Sjao Czin, Sankevich N. A., Mechkovsky S. A. **Effect of non-aqueous solvents on the functions of affine components in microscale chromatography** // Sviridov Readings. Minsk, Iss. 11. 2015. P. 230–235.

The effect of the mixed solvent (water – acetone, water – propanol) composition on the structural features of the composite sorbent prepared by precipitation of zinc sulfide on silica gel was investigated. As an indicator, characterizing the reactivity of immobilized affinant (ZnS), the volume of $CuCl_2$ solution in a binary solvent has been used, which was required for the destruction of stable hydration sphere, formed at the surface of zinc sulfide microparticles, and for the formation of the colored CuS zone. The similarity of effects, caused by the concentration of acetone and propanol in the mobile phase, was established. The intensive increase in instrumental sensitivity in determining trace concentrations of Cu^{2+} was observed with the rise in the concentration of the non-aqueous component. A significant reduction in the concentration range available for quantitative measurements was observed under this increase.

УДК 541.678.745

Шахно О. В., Данилович Т. Г., Гринюк Е. В., Круль Л. П., Господарев Д. А. **Формирование и термическая устойчивость полиэлектролитных гидрогелей на основе карбоксилированного полиакриламида, сшитого ацетатом хрома(III)** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 236–245.

Определена зависимость эффективности формирования полиэлектролитных гидрогелей, протекающего при 90 °С в 1 % водных растворах карбоксилированного полиакриламида, от концентрации сшивающего агента – ацетата хрома(III). Установлено, что лактат натрия является замедлителем гелеобразования, а тиомочевина – термостабилизатором, предотвращающим разрушение гидрогелей при длительном тепловом старении при этой температуре. Показано, что при совместном использовании указанных добавок сохраняется эффект замедления гелеобразования, однако действие тиомочевины как термостабилизатора гидрогеля не проявляется.

Библиогр. 17 назв., ил. 3, табл. 2.

Shakhno A. V., Danilovich T. G., Grinyuk E. V., Krul L. P., Gospodarev D. A. **Formation and thermal stability of polyelectrolyte hydrogels based on carboxylated polyacrylamide crosslinked by choromium(III) acetate** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 236–245.

The dependence of the formation efficiency of polyelectrolyte hydrogels at 90 °C in aqueous 1 % solutions of the carboxylated polyacrylamide on the concentration of chromium(III) acetate as a crosslinker has been determined. Sodium lactate has been found to be a retarder of gelation, while thiourea was a thermal stabilizer preventing hydrogels destruction during prolonged heat aging at this temperature. Retarding gelation effect has been shown to persist at simultaneous use of sodium lactate and thiourea, while the effectiveness of thiourea as a hydrogel thermal stabilizer was not occurred.

УДК 544.77

Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П. **Оценка адсорбции ПАВ в нефтяных дисперсных системах** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 246–254.

В результате исследований, проведенных методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразователем и тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным де-

тектированием, установлено, что изучаемые ПАВ катионной и неионогенной природы связываются с поверхностью дисперсной фазы в нефтяной дисперсной системе посредством вандерваальсовых сил и сил хемосорбционного взаимодействия, причем адсорбция ПАВ на нуклеофильных участках малополярных частиц дисперсной фазы происходит благодаря кислотно-основному взаимодействию полярных функциональных (амино-, карбонильных и гидроксильных, сульфоксидных, оксиэтилированных и оксипропилированных) групп, что позволяет экранировать дисперсные частицы в нефтяной дисперсной системе и повысить ее стабильность.

Библиогр. 11 назв., ил. 5.

Yakavets N. V., Opanasenko O. N., Krut'ko N. P. **Estimation of surfactants adsorption in oil dispersive systems** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 246–254.

As a result of the investigations carried out by Fourier-transform infrared spectroscopy and thin-layer chromatography with flame-ionization detection methods it has been established that the studied surfactants of cationic and nonionic nature are bound up with the surface of dispersed phase in oil dispersion by means of the Vandervaals forces and chemisorptive interaction forces. The surfactant adsorption on nucleophilic parts of low-polarity particles of dispersed phase proceeds due to acid-base interaction of polar functional (amine-, carbonyl, hydroxyl, sulfoxy, ethoxylated and propoxylated) groups that enables to screen dispersible particles in oil dispersion and to increase stability.

УДК 37.016:54

Василевская Е. И., Швядене С. И., Лиепене Н. П. **Реализация преемственности и профессиональной направленности курса химии в системе непрерывного образования «школа – колледж – университет»** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С.257–263.

Рассмотрена специфика реализации профессиональной направленности учебного предмета «химия» на разных этапах в системе непрерывного образования. Показана возможность профессионализации предмета как путем включения соответствующей информации в базовые учебные курсы, так и при создании химических курсов, интегрированных со специальными дисциплинами. Проанализирован опыт создания многоуровневых учреждений образования, ориентированных на практическое применение знаний. Показана необходимость соответствия результата профессионального образования требованиям потребителей.

Библиогр. 19 назв.

Vasilevskaya E. I., Svediene S. I., Liepiene N. P. **Realization of succession and professional orientation of chemistry course in the system of continuing education school – college – university** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 257–263.

Specifics in the implementation of professional orientation at different stages of chemistry course studying in continual education is considered. An opportunity of professionalization of the subject as by the inclusion of relevant information into basic training courses, so by the creation of chemical courses integrated with special disciplines is displayed. The experience of creating multi-level educational institutions focused on practical application of knowledge is analyzed. The need for conformity between the results of professional education and the requirements of consumers has been shown.

УДК 539.2+541.18

Сергеева О. В., Воробьева Т. Н., Ивашкевич Л. С. **Элективный курс «Нанохимия»** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 264–271.

Одной из тенденций развития современного образования является повышение интереса к нанопроблематике, появление соответствующих учебных программ и курсов, касающихся закономерностей, действующих в низкоразмерных системах. В статье охарактеризованы возможности реализации этой тенденции в классическом университете на примере элективного курса «Нанохимия», разработанного специалистами кафедры неорганической химии и НИИ физико-химических проблем БГУ для научно-производственного отделения химического факультета. Представлена программа курса, включающая теоретический блок, в котором рассматриваются проблемное поле нанохимии, нанообъекты, их особые свойства, методы получения и исследования наночастиц и наноструктур, а также значительный практический блок, который предусматривает знакомство студентов с такими важнейшими методами исследования наноструктур, как электронная микроскопия, электронография и рентгенография. Отбор материала осуществлен на основе принципа преемственности и обучающе-исследовательского принципа.

Библиогр. 12 назв.

Sergeyeva O. V., Vorobyova T. N., Ivashkevich L. S. **The elective course "Nanochemistry"** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 264–271.

One of the significant trends in the modern natural science education is the increased interest to nanoproblematics and the development of corresponding learning programs and courses which deal with the rules and regularities, inherent to low-dimensional systems. As the example of this tendency realization in the classic university the elective course "Nanochemistry", elaborated by the specialists of the Inorganic Chemistry Chair and Research Institute for Physical Chemical Problems of the BSU, is discussed in the article. The program of this course presented in the paper includes theoretical and practical blocks. In the theoretical block the problem field of nanochemistry is determined and nanoobjects and their special properties are discussed as well as the methods of nanoparticles and nanostructures formation and investigation. The large practical block introduces the students to such important methods of nanostructures study as electron microscopy, electronography and X-ray analysis. The material of the course has been selected on the base of the succession and teaching-and-research principles.

УДК 378.146

Трифонова А. Н. **Использование образовательного мобильного сервиса Socrative в контроле успеваемости студентов химического факультета** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 272–277.

Представлены результаты применения мобильного программного обеспечения Socrative для тестирования знаний студентов химических специальностей на примере курса «Организация производства и управления в фармации». Показано, что сервис не только позволяет обеспечить экспрессную проверку знаний студентов, но и помогает учащимся лучше усвоить материал, развивает способности к аргументации и обмену мнениями, что способствует повышению текущей успеваемости. Сервис Socrative удобен в использовании, является бесплатным и не требует специального оборудования.

Библиогр. 5 назв., 2 ил.

Trifonova A. N. **Use of educational mobile service Socrative in the performance control of the chemistry department students** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 272–277.

The results of application of the mobile testing software Socrative for the students of chemical specialties on the example of "Organization of production and management in pharmacy" course are presented. It is shown that the service provides the express examination of students' knowledge and also helps the students to learn the material better, to develop the skills of arguing and opinion exchange, and thereby improves the current progress in studies. The use of this program helps to achieve several objectives such as the knowledge assessment in a real time and the ensuring of interactive learning. The Socrative service is easy to use, is toll-free and does not require any special equipment.

УДК 069 : 372.016 : 54 : 374

Шакирова Н. С. **Изучение химии в духе учения в течение всей жизни в музеях** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 278–285.

На примере деятельности Политехнического музея в Москве дан анализ выполнения одной из основных функций музеев – образовательной. Показано претворение в жизнь принципов обучения химии в течение всей жизни в музеях: непрерывность и преемственность химического образования на всех его ступенях, интеграция химии с другими естественными, а также гуманитарными науками в содержании занятий, развивающее обучение, в том числе развитие раннего предметного интереса к химии, деятельностный подход. Определена специфика изучения химии в музеях для разных возрастных групп, поскольку она зависит от физиологических и психологических особенностей каждого возраста. На конкретных примерах показаны особенности работы химической лаборатории Политехнического музея по поддержке изучения химии в непрерывном образовательном процессе на всех его этапах: дошкольное естественнонаучное приобщение, школьное и профессиональное естественнонаучное образование, популяризация науки для взрослых.

Библиогр. 10 назв.

Shakirova N. S. **Lifelong chemical education in the spirit of the doctrine in museums** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 278–285.

The analysis of the Moscow Polytechnic Museum activities in the sphere of its educational function as one of the main museum functions is presented. Materialization of the principles of lifelong chemical education in museums is shown on the examples of its continuity at all stages, integration of chemistry with other natural sciences and humanities in the content of the classes, developmental teaching, the development of early subject interest, activity approach. The particularity of chemistry studies in museums for different age brackets is determined because it depends on the psychophysiological features of each age. The work of the chemical laboratory of the Polytechnic Museum on supporting all stages in continual chemical education that are familiarizing preschool children with natural sciences, school students and professionals training, promoting science for adults is demonstrated.

УДК 371+378.1

Цобкало Ж. А. **Развитие самообразовательных способностей учащихся в рамках сотрудничества «школа – вуз»** // Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. 286–292.

Одним из требований быстро обновляющегося современного мира является развитие личности, готовой к непрерывному самообразованию. Процесс поэтапного

развития самообразовательных способностей учащихся осуществляется через постепенное применение технологий «образец исследования» – «обучение исследованию» – «вовлечение в исследование» – «самостоятельное исследование». В работе показаны методические формы и средства взаимодействия в рамках системы «школа – вуз» на примере химического факультета БГУ. Особое внимание уделяется такой новой форме работы, как организация очно-заочных занятий «Абитуриент химического факультета».

Библиогр. 10 назв., табл. 1.

Tsabkala Zh. A. **Development of the self-education pupils ability by the interaction "secondary school – high school"** // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. 286–292.

One of the requirements of the fast-changing modern world is a human ability to a constant self-education. The process of a step-by-step formation of the self-education pupils ability is effected through consecutive application of the following technologies: "research sample" – "research education" – "involvement in research" – "independent research". The article presents methodical forms and teaching tools to realize the continuity of teaching in a system "secondary school – high school". The attention is focused on a new form of activity carried out in the framework of classroom-correspondence courses "Faculty of Chemistry Applicant".

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

Авторы представляют в редколлегию оригинал статьи на русском языке в электронной версии и, по возможности, в твердой копии ответственному редактору Воробьевой Татьяне Николаевне по адресу: 220030, Беларусь, Минск, Ленинградская 14, химический факультет Белорусского государственного университета, лаб. 611,

e-mail: vorobyovatn@gmail.com

Объем статьи не должен превышать 10 страниц, включая текст, список литературных источников и до 5 нетекстовых объектов (схем, фотографий, таблиц). Формат страниц А4. Все тексты только вертикальные. Верхнее поле 26 мм, нижнее 40 мм, левое и правое 27 мм. Основной текст печатается шрифтом 14 пт., Times New Roman, одинарный межстрочный интервал; необходим перенос слов, запрещены висячие строки (неполная строка вверху страницы). Абзац – 3 знака.

В верхнем левом углу страницы проставляется УДК (курсив) и делается пропуск 8 пт. Далее по центру печатаются инициалы (через пробел) и фамилии авторов заглавными полужирными буквами, шрифт 14 пт. Пропуск 8 пт. Название работы печатается заглавными буквами, полужирным шрифтом 16 пт, разбивка на строки осуществляется по смыслу, заголовок центрируется, точка в конце не ставится. Пропуск 8 пт. Под заголовком курсивом, шрифт 14 пт указывается место работы авторов (название учреждения, город, страна). Если места работы разные, то после фамилии автора ставится цифра 1, или 2, или 3 (шрифт 14 пт., прямой, надстрочный) и, соответственно, такими же цифрами отмечаются места работы (перед названием учреждения).

Далее приводятся тексты аннотации на русском и английском языках (шрифт 12 пт., объем 10–14 строк). Эти тексты разделяются друг от друга и от других фрагментов статьи пропуском 6 пт. После них приводятся ключевые слова: и keywords: (примерно 10 слов), шрифт 12 пт., пропуск перед текстом 6 пт.). Тексты аннотаций и ключевые слова приводятся с отступом от левого края, равным величине абзаца.

Желательны структурные подразделения статей, например: **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ, ВЫВОДЫ (или ЗАКЛЮЧЕНИЕ)**.

Эти заголовки печатаются по центру заглавными буквами, шрифт 14 пт., полужирный. Перед ними необходим пропуск 8 пт. После них – пропуск 4 пт.

Подзаголовок **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ** печатается по центру заглавными буквами, шрифт 12 пт, полужирный.

Рисунок кавычек в русском тексте должен быть «». Нельзя путать знаки дефис и тире, а также минус. Не путать ноль, букву О и градус. Печатать: 20 °С, pH 8,7 без знака равенства. Десятичные числа указывать с запятой, а не с точкой.

Рисунки должны быть четкими, их необходимо давать в электронной версии в файле статьи и дополнительно отдельными файлами. Графики и диаграммы необходимо строить в Microsoft Excel, Origin, Corel Draw. Рисунки нужно представлять в черно-белом варианте в форматах, совместимых с Adobe Photoshop, Corel Photo-Paint, Paint Brush. Разрешение фотографий не менее 300 dpi. Оцифровка осей и нумерация графиков шрифтом 12 пт. Толщина осей и меток должна быть 0,5 мм, основных линий – 1 мм, вспомогательных линий – 0,75 мм.

Подписи к рисункам располагаются снизу от рисунка, начиная со слова *Рис. 1.* и далее в той же строке основная подпись с заглавной буквы прямым шрифтом 12 пт., а пояснения к подписям – 11 пт. Обозначения кривых рисунка *а*, *б*, *в* или *1*, *2*, *3* делаются курсивом на рисунках, в подписи к рисункам и в тексте статьи. Обозначения частей рисунка *а*, *б*, *в* также делаются курсивом и располагаются под соответствующими фрагментами вне основного изображения. Вся подпись к рисунку центрируется и не должна выступать за его пределы по горизонтали. В конце подписи рисунка точка не нужна. Названия осей необходимо писать с большой буквы и размещать вдоль осей по центру. Рисунки нужно размещать посередине страницы, если они занимают больше половины ширины, и тогда их размер 15,6 × 15,6 или 15,6 × 7,8 см^2 (15,6 см – полный размер по горизонтали, ширина страницы за вычетом полей). В случае малых рисунков они размещаются в правой части страницы и имеют размер 7,8 × 7,8 см^2 (т. е. половину ширины страницы), в то время как вторая половина страницы заполняется текстом. Снизу рисунки отделяются от основного текста интервалом 6 пт.

Таблицы. Слово *Таблица 1* пишется курсивом и размещается в отдельной строке справа, шрифт 12 пт., но надписи (заглавия) к таблицам печатаются полужирным прямым шрифтом 12 пт. на следующей строке с центрированием. Не следует выходить по горизонтали за пределы таблицы. Названия граф таблиц (шапка) необходимо печатать шрифтом 11 пт., текст в ячейках центрировать, шрифт 12 пт. В конце названия таблицы точка не нужна. Снизу таблицы отделяются от основного текста интервалом 6 пт. Если в статье приведена одна таблица, то она не нумеруется и слово «Таблица» в заголовке не ставится.

Формулы и уравнения реакций. Шрифт формул 14 пт., индексов и степеней 10 пт; отступы сверху и снизу – 4 пт.; после формулы (уравнения) ставится запятая, если текст продолжается, или точка, если формула (уравнение) приведена в конце предложения. Проставляется номер формулы в круглых скобках, эти номера выравниваются по правому краю, а сами формулы – по центру. Латинские буквы (кроме химических формул) пишутся курсивом, греческие – прямо. Такая форма записи соблюдается по всему тексту.

ВЫВОДЫ к статье нумеруются. В случае отсутствия нумерации пишется **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.**

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ печатаются шрифтом 12 пт., фамилии и инициалы авторов пишутся курсивом. Обязательно приводятся названия работ, опубликованных в журналах, сборниках материалов, тезисов. После двойной наклонной черты пишется название журнала, год, том, номер, страницы (от... до...). Все цифры отделяются от букв пробелом. Если авторов 5 и более, то после ФИО третьего автора без предшествующих знаков препинания ставится прямым шрифтом в квадратных скобках [и др.] или [et al.]. Количество страниц в книгах не указывается либо приводятся конкретные страницы от и до. Каждая ссылка начинается с абзаца. Пример:

1. *Shkumatov V. M., Usanov S. A., Chashchin V. L., Akhrem A. A.* Название работы на языке оригинала // Pharmazie. 1985. Vol. 10, № 11. P. 757–773.

2. *Новикова Л. А., Фалетров Я. В., Ковалева И. Е.* [и др.]. Название работы на языке оригинала // Успехи биол. хим. 2009. Т. 49. С. 159–208.

3. *Hannemann F., Bichet A., Ewen K. M.* [et al.]. Название работы на языке оригинала // Biochim. Biophys. Acta. 2007. Vol. 1770, № 3. P. 330–344.

4. П*альгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И.* Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М. : Наука, 1990.

После этих ссылок справа печатается: Поступила в редакцию (дата)

К статье прилагается **резюме** на отдельной странице на русском языке до 1/4 страницы с указанием УДК. Весь реферат печатается шрифтом 12 пт. После УДК на следующей строке с абзацем ФИО авторов (курсив), название работы (прямой полужирный шрифт) // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 11. Минск, 2015. С. Пропуск перед следующей строкой 4 пт. Далее следует текст реферата. С новой строки указывается: Библиогр. (указать сколько, например 26) назв., ил., табл. (указать сколько).

К статье прилагается также **Abstract** на той же странице на английском языке – шрифт 12 пт. Он повторяет текст резюме на рус. языке, включает, как и русский текст, фамилии авторов, заглавие статьи и название сборника. Индекс УДК не нужен. Как и в русском тексте реферата, ФИО авторов пишется курсивом, шрифт заглавия статьи прямой полужирный // Sviridov Readings. Iss. 11. Minsk, 2015. P. На следующей строке с дополнительным пропуском 4 пт. основной текст.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ

Акулич Н. Е., Иванова Н. П., Курило И. И., Жарский И. М. **Ингибирующие свойства ванадатов висмута и кальция** 9

Анискевич Е. Н., Чулкин П. В., Рагойша Г. А., Стрельцов Е. А. **Зависимость подпотенциального сдвига катодного осаждения металлов на теллур от энергии Гиббса образования теллуридов** 17

Бондаренко Е. А., Чулкин П. В., Авчинникова Т. А., Стрельцов Е. А., Рагойша Г. А. **Электрохимические свойства пленочных электродов оксид олова(IV) – оксид графена** 25

Горбацевич Г. И., Петрашевская Т. В., Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Осипович Н. П., Азарко И. И., Полозов Г. И. **Биоактивные комплексы Cu(II) и Zn(II) с основаниями Манниха** 33

Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д. **Основные факторы, определяющие эффективность действия неорганических коагулянтов при различных температурах** 41

Иванец А. И., Прозорович В. Г., Кузнецова Т. Ф. **Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксида марганца(IV)** 51

Кабо Г. Я., Блохин А. В., Павлечко Е. В., Войткевич О. В., Левицкая Т. В. **Термодинамическое подобие многослойных конических нанотрубок и графита** 60

Кузнецова Т. Ф., Еременко С. И. **Синтез мезопористого алюмосиликата с различным соотношением Al_2O_3 : SiO_2 осаждением гидроксидов на супрамолекулярном темплате** 68

Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. **Сонохимическое модифицирование поверхности никеля в присутствии ванадиевой кислоты** 81

Мусская О. Н., Крутько В. К., Кулак А. И., Лесникович Л. А., Уласевич С. А. **Химическое и электрохимическое осаждение пленок на основе фосфатов кальция и поливинилового спирта** 87

Натаров В. О., Котиков Д. А., Сурвило В. Л., Паньков В. В., Перчик А. В., Попова А. В. **Магнитные сорбенты на основе нанокомпозитных частиц γ-Fe_2O_3/SiO_2 для выделения и очистки ДНК** 95

Перевозников С. С., Цыбульская Л. С., Позняк С. К. **Защитная способность химически и электрохимически осажденных покрытий никель – фосфор в хлоридсодержащей среде** 105

Петрова Е. Г., Котиков Д. А., Паньков В. В., Филимонов Д. С., Похолок К. В. **Особенности структуры и магнитных свойств наночастиц $Zn_xFe_{3-x}O_4$, полученных золь-гель методом из неорганических прекурсоров** 113

Савицкая Т. А., Кимленко И. М., Шахно Е. А., Гайшун В. Е., Косенок Я. А. **Исследование влияния поверхностно-активных веществ на устойчивость полирующих суспензий диоксида кремния** 121

Савицкая Т. А., Невар Т. Н., Цыганкова Н. Г., Кривова М. Г., Резников И. В., Шахно Е. А., Везенцев А. И., Гриншпан Д. Д. **Сорбенты на основе активированного угля и гидролизного лигнина: структура, свойства, применение** 132

Стронский А. В., Акимова Е. И. **Использование методов модификации и создания нанокомпозитов для получения функциональных материалов на основе халькогенидных стекол и полимеров** 144

Ускова И. К., Халфина П. Д., Левкович Е. А. **Электрохимическое поведение динитрофенолов и фенола при совместном присутствии** 152

Федотов А. С., Позняк С. К., Цыбульская Л. С., Свито И. А., Шепелевич В. Г., Мазаник А. В., Федотов А. К., Гаевская Т. В. **Синтез, структура и электрофизические свойства поликристаллических пленок висмута** 158

Чернякова К. В., Карпич Р., Завадский С. М., Ковгер Е., Поклонская О. Н. **Структурно-химические превращения углеродсодержащих компонентов в пористом анодном оксиде алюминия при термическом отжиге** 167

Харитонов Д. С., Курило И. И., Жарский И. М. **Получение и физико-химические свойства неорганических пигментов на основе ванадатов двухвалентных металлов** ... 177

Glibin V. P., Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V. **An empirical approach to the estimation of standard entropies of binary, ternary and higher component sulfides** 186

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Бумагин Н. А., Клецков А. В., Петкевич С. К., Дикусар Е. А., Поткин В. И. **Эффективные катализаторы реакций кросс-сочетания на основе комплексов Pd(II) с изоксазольными и изотиазольными лигандами** 201

Дук О. Г., Гринюк Е. В., Бутовская Г. В., Круль Л. П. **Получение полиэлектролитных гидрогелей при фронтальной сополимеризации акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах в присутствии N, N'-метилен-*бис*-акриламида** 210

Зураев А. В., Будевич В. А., Полозов Г. И., Шадыро О. И. **Синтез 4,6-диметил-2-морфолинопиридин-3-карбонитрила** 217

Лещев С. М., Онищук А. В., Окаев Е. Б. **Экстракция ароматических углеводородов метанольными растворами хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия и бензолсульфоната 1-метилхинолиния** 223

Ли Сяо Цзин, Санкевич Н. А., Мечковский С. А. **Влияние неводных растворителей на функции афинных компонентов в микромасштабной хроматографии** 230

Шахно О. В., Данилович Т. Г., Гринюк Е. В., Круль Л. П., Господарев Д. А. **Формирование и термическая устойчивость полиэлектролитных гидрогелей на основе карбоксилированного полиакриламида, сшитого ацетатом хрома(III)** 236

Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П. **Оценка адсорбции ПАВ в нефтяных дисперсных системах** 246

ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ

Василевская Е. И., Швядене С. И., Лиепене Н. П. **Реализация преемственности и профессиональной направленности курса химии в системе непрерывного образования «школа – колледж – университет»** 257

Сергеева О. В., Воробьева Т. Н., Ивашкевич Л. С. **Элективный курс «Нанохимия»** 264

Трифонова А. Н. **Использование образовательного мобильного сервиса Socrative в контроле успеваемости студентов химического факультета** 272

Шакирова Н. С. **Изучение химии в духе учения в течение всей жизни в музеях** 278

Цобкало Ж. А. **Развитие самообразовательных способностей учащихся в рамках сотрудничества «школа – вуз»** 286

Научное издание

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Сборник статей

Выпуск 11

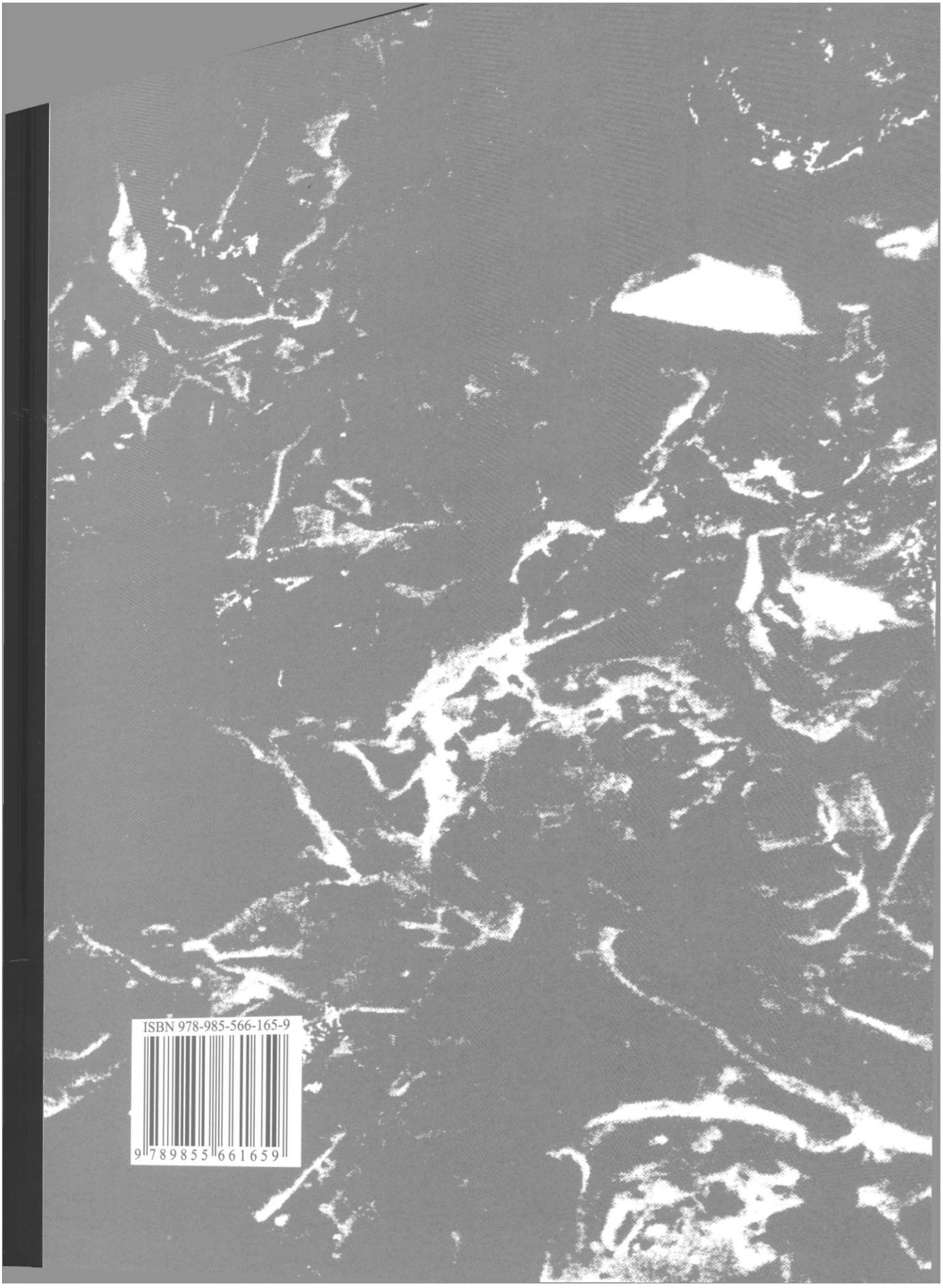
Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*

Технический редактор *Т. К. Раманович*
Компьютерная верстка *Н. И. Бондарчик*
Корректор *Е. И. Бондаренко*

Подписано в печать 15.07.2015. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 25,8 + 0,16 вкл. Уч.-изд. л. 25,3 + 0,11 вкл.
Тираж 100 экз. Заказ 530.

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.


ISBN 978-985-566-165-9