

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

Весті 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 15

MINSK
Publishing Centre of the Belarusian State University
2019

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Выпуск 15

МИНСК

Издательский центр БГУ

2019

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 химических наук *М. В. Артемьев*;
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
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, член-корреспондент НАН Беларуси,
профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:

доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси,
профессор *А. И. Кулак*;
доктор химических наук, академик НАН Беларуси,
профессор *В. Е. Агабеков*

Свиридовские чтения : сб. ст. / редкол.: О. А. Ивашкевич (пред.)
С24 [и др.]. — Минск : Изд. центр БГУ, 2019. — Вып. 15. — 247, [2] с. : ил.
ISBN

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, директором НИИ ФХП БГУ 1979–1993 гг. В. В. Свиридовым, и современных развивающихся на базе института научных школ.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, аспирантов и магистрантов.

**УДК 54(082)
ББК 24я43**

ISBN

© Оформление. РУП «Издательский центр БГУ», 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник статей «Свиридовские чтения», выпуск 15, включает статьи химиков — ученых и педагогов из научных учреждений и учебных заведений Беларуси, Украины, Литвы, Канады. Сборник состоит из трех разделов и содержит статьи по химии гетерогенных и наноструктурных систем на основе неорганических соединений, по химии молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам методики преподавания химии в вузах.

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 возглавляемых им коллективов.

Тематика научных статей отражает современные и важные проблемы химии твердотельных неорганических, металлоорганических и органических соединений. В сборнике широко представлены современные методы синтеза неорганических и органических веществ и получения материалов, востребованных в строительстве, электронной промышленности, приборостроении, медицине, фармацевтической промышленности, процессах записи информации и др. В статьях описаны новые методы получения пленок, покрытий, ультра- и нанодисперсных порошков на основе многокомпонентных оксидов, металлов и сплавов, полимерных и композиционных материалов, глазурей для керамических изделий, биоактивных металлокомплексов, обладающих антиоксидантной и антимикробной активностью, катализаторов ряда процессов, биологически активных соединений. По этим причинам сборник представляет большой интерес для материаловедов.

Обращает на себя внимание прослеживаемый в статьях факт интеграции разных химических дисциплин. Это дает возможность заимствовать опыт использования разнообразных приемов синтеза и методов исследования из арсенала ряда химических наук (неорганическая, физическая, аналитическая, квантовая, органическая химия, электро- и нанохимия, химия твердого тела, биохимия и др.).

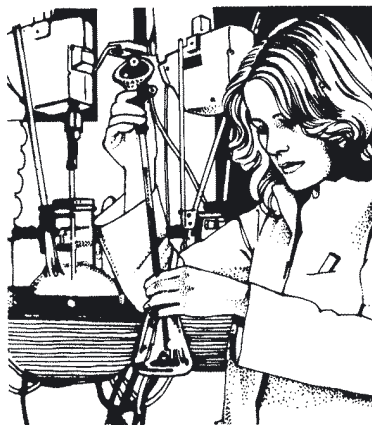
Самостоятельный интерес представляют результаты применения современных методов исследования, таких как структурные, спектральные, электрохимические, квантово-химические, изучение реакционной способности и биологической активности веществ, а также исследования и разработки новых методов анализа.

В разделе по организации учебного процесса и преподаванию химии в высшей школе обсуждаются проблемы применения рейтинговой системы оценки знаний студентов и организации обучения химии иностранных студентов.

Сборник адресуется ученым-химикам, преподавателям разных химических дисциплин, студентам старших курсов, магистрантам и аспирантам, инженерам — разработчикам новых материалов и технологий.

I

ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ



УДК 621.763-022.532

О. А. АЛИСИЁНОК, В. Г. ШИДЛОВСКАЯ, А. Н. МУРАШКЕВИЧ,
А. О. КРАВЧЕНКО, И. М. ЖАРСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ФОТОКАТАЛИЗ С ИХ УЧАСТИЕМ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Изложены результаты синтеза композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » с использованием суспензий микросферического диоксида кремния и золь диоксида титана, модифицированных N-, P-, F-содержащими соединениями. Установлено, что уменьшение удельной поверхности композита при обработке в интервале температур 600–900 °С не столь существенно по сравнению с индивидуальным диоксидом титана вследствие замедления процесса кристаллизации оболочки TiO_2 . Показано, что модифицированные композиты «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессе разложения красителя Родамин FL–BM как при УФ-излучении (константа скорости разложения $K = 0,1 \text{ мин}^{-1}$), так и при естественном освещении ($K = 0,0026 \text{ мин}^{-1}$).

The results of “ SiO_2 core – TiO_2 shell” composites synthesis using microspherical silica suspensions and titanium dioxide sols modified with N-, P-, F-containing materials are presented. It was found that the decrease in the specific surface area of the composite during the heat treatment in the temperature range of 600–900 °C is not so significant as compared with individual titanium dioxide, because of the slowdown of TiO_2 shell crystallization process. It was shown that the modified composites “ SiO_2 core – TiO_2 shell” present high photocatalytic activity during the decomposition of the Rhodamine FL–BM dye both under UV-radiation ($K = 0.1 \text{ min}^{-1}$) and solar light ($K = 0.0026 \text{ min}^{-1}$).

Ключевые слова: композит; диоксид титана; диоксид кремния; фотокатализатор; модификация; родамин.

Keywords: composition; titanium dioxide; silicon dioxide; photocatalyst; modification; rhodamine.

Композиты на основе диоксидов титана и кремния в настоящее время являются объектом активных исследований в целях их использования в качестве катализаторов, селективных сорбентов, фотокатализаторов, компонентов сложных композиционных материалов, наполнителей для электро-реологических дисперсий [1]. Поскольку большинство процессов, в которых применяются данные материалы, происходят с участием поверхности частиц композита, их функциональные свойства зависят не только от структурно-сорбционных свойств, фазового состава, но и от химической природы активных центров поверхности [2].

Большинство материалов, используемых в качестве фотокатализаторов, — полупроводники. Наиболее часто используют диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической (ФК) активностью, химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности [3–5]. Однако фотокатализ в присутствии диоксида титана имеет ряд особенностей. Поскольку ширина запрещенной зоны различных модификаций диоксида титана составляет 3,0–3,2 эВ, поглощение света происходит преимущественно в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов на основе диоксида титана под действием видимого излучения составляет менее 10 % [6]. Наблюдается также низкий квантовый выход фотохимических реакций, что связано с высокой степенью рекомбинации носителей заряда и малой адсорбционной способностью TiO_2 . В связи с этим повышение фотокаталитической активности катализаторов на основе диоксида титана — актуальная задача современного фотокатализа.

Одним из вариантов улучшения ФК свойств TiO_2 и смещения спектра поглощения в область видимого излучения является модификация этого оксида атомами различных элементов, способными замещать титан или кислород либо внедряться в междоузлия кристаллической структуры диоксида титана. Следует отметить однако, что введение примесей в TiO_2 может как положительно, так и отрицательно повлиять на ФК активность, поэтому исследование влияния различных добавок на оптические и ФК свойства TiO_2 — актуальная задача современной фотохимии [7].

Особый интерес представляют композиты «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 ». Особенность структуры данных композитов состоит в том, что диоксид титана тонким слоем распределен на поверхности микросферических частиц диоксида кремния, поэтому его свойства можно целенаправленно регулировать в процессе синтеза композита и последующей термообработки. Ранее было показано, что модифицирование оболочки диоксида титана в композите «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 » фосфорной кислотой позволяет существенно улучшить фотокаталитические свойства [8].

Цель данной работы — исследование влияния природы и количества ряда модифицирующих компонентов (N-, P-, F-содержащие соединения), известных в качестве эффективных модификаторов структуры TiO_2 , на структурно-адсорбционные и фотокаталитические свойства композита «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 ».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Золь диоксида титана получали методом пептизации предварительно синтезированного из тетрахлорида титана аморфного гидратированного TiO_2 в присутствии азотной или хлороводородной кислоты [9].

Ядро SiO_2 получали осаждением диоксида кремния из раствора натриевого жидкого стекла $n(\text{SiO}_2) / n(\text{Na}_2\text{O}) = 3,05$, содержащего 32,8 масс. % диоксида кремния, в присутствии водного раствора аммиака, воды и карбоната аммония [8, 9]. Осаждение золя диоксида титана на поверхность ядра проводили при контролируемом значении pH среды, которое корректировали растворами аммиачной воды, азотной и хлороводородной кислот. Полученную суспензию фильтровали и промывали H_2O , затем в суспензию композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » вводили раствор модификатора, в качестве которого использовали азот-, фосфор- или фторсодержащие соединения [8]. Далее суспензию сушили при 120 °С, измельчали и прогревали при температуре 600–900 °С в течение 1–3 ч для кристаллизации оболочки диоксида титана. Как показано в работе [8], формирование композита заданной морфологии происходит в основном за счет электростатического взаимодействия частиц ядра и оболочки, имеющих противоположные заряды, в режиме гетероадагуляции. Структурно-сорбционные характеристики измеряли методом адсорбционной гравиметрии, используя в качестве адсорбатов азот и фенол (последний в виде раствора в *n*-гептане). Содержание диоксида титана в композитах определяли фотоколориметрическим методом [8, 9].

Исследование морфологии частиц диоксида кремния и композитов проводили на растровом электронном микроскопе марки JEOL JSM–5610 LV.

Оценку ФК активности образцов проводили в реакции разложения красителя Родамина FL–BM под действием УФ-излучения и в условиях освещения солнечным светом без детального рассмотрения промежуточных продуктов деградации. Использовали промышленный краситель без дополнительной очистки. Источником УФ-излучения являлась ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ 250–3. Исходная концентрация красителя Родамина FL–BM составляла 10^{-5} моль/дм³, а концентрация фотокатализатора – 10^{-2} масс. %. ФК активность оценивали по уменьшению концентрации красителя во времени, определяемой по коэффициенту поглощения в периодически отбираемых пробах после отделения катализатора на фотоколориметре КФК–3 при длине волны 566 нм, соответствующей максимуму поглощения красителя. Расчет констант скорости вели, исходя из предположения, что кинетические закономерности реакции разложения красителя соответствуют первому порядку. Известны экспериментальные данные по разложению органических красителей, в том числе и родамина, в присутствии облученного диоксида титана, подтверждающие это предположение. Относительную константу скорости ($K_{\text{отн}}$) определяли как отношение констант, характерных для случаев модифицированного и

немодифицированного образцов [8]. pH раствора красителя варьировали в интервале от 2,0 до 10,0 введением хлороводородной кислоты и гидроксида аммония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве основного объекта исследований в работе был выбран композит с морфологией «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 », преимуществами которого в сравнении с TiO_2 являются: возможность целенаправленного регулирования размера частиц и структурно-адсорбционных свойств благодаря автономному формированию «ядра» и «оболочки» [10, 11]; получение более разнообразных активных центров; регулирование процесса кристаллизации титансодержащего компонента; получение монодисперсных образцов, что в случае гетерогенного катализа облегчает проблему отделения катализатора от субстрата с целью его повторного применения [12–16]; снижение себестоимости за счет использования недорогих исходных веществ и др.

Фотокаталитическая активность композита также значительно выше, чем в случае индивидуального диоксида титана, благодаря сохранению малого размера частиц при кристаллизации, что приводит к сдвигу спектра поглощения в область более низкоэнергетических излучений [8–10].

Исходный композит «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 », использованный для модификации, содержит частицы диоксида кремния, покрытые слоем наноразмерного диоксида титана (размер кристаллитов до 20 нм) [17]. Размер частиц композита составляет 150–250 нм, однако метод получения позволяет варьировать размеры в широком интервале (до нескольких микрон), при этом, как это видно на рис. 1, оболочка состоит из более мелких частиц диоксида титана. Частицы композита образуют сложные агрегаты неправильной формы, сохраняя при этом сорбционный объем по БЭТ до $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ [12]. Удельная поверхность композита, высушенного при 120°C , составляет $200\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$ (в зависимости от дисперсности ядра $170\text{--}280 \text{ м}^2/\text{г}$).

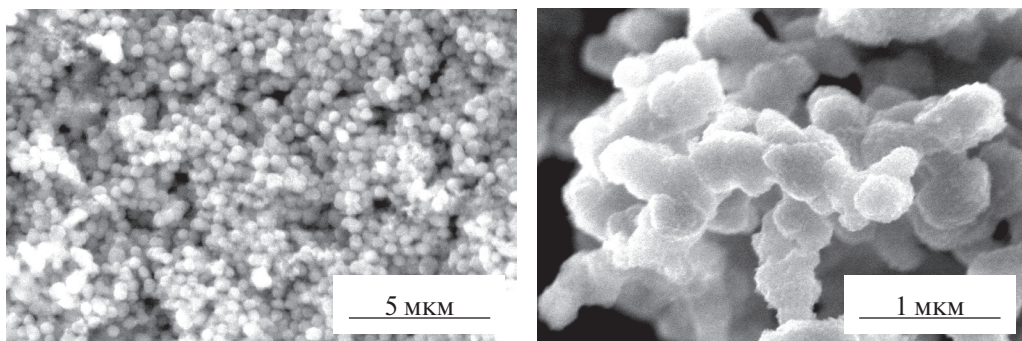
*a**б*

Рис. 1. Микрофотографии ядра SiO_2 (а) и композита «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 » (б)

Термообработка приводит к снижению удельной поверхности композита (рис. 2), однако это снижение значительно слабее, чем в случае индивидуального диоксида титана, что очень важно при использовании его в процессах гетерогенного фотокатализа.

Результаты исследования образцов композита, модифицированных введением азот- и фторсодержащих соединений во влажный продукт перед сушкой, приведены в табл. 1. Среди апробированных модификаторов моноэтаноламин и аммиак позволяют заметно увеличить не только удельную поверхность композита, но и улучшить фотокаталитические свойства при иницировании фотокатализа излучением УФ-диапазона и видимым светом.

Отметим, что попытка одновременного модифицирования N-, F-содержащими соединениями привела к заметному уменьшению дисперсности образцов. Вероятнее всего, это связано с негативным влиянием фтора, заметно интенсифицирующим кристаллизацию оболочки диоксида титана и протекание фазового превращения анатаз—рутил, вследствие чего наблюдается не только существенное уменьшение дисперсности продукта, но и ухудшение фотокаталитических свойств [8].

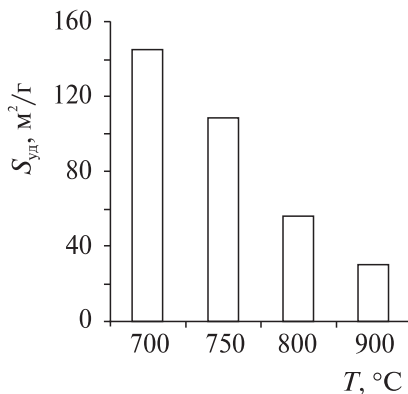


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности (S) композита «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 » от температуры обработки (продолжительность — 3 ч)

Таблица 1

Влияние природы образца на фотокаталитическую активность и удельную поверхность композитов «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 », модифицированных азот- и фторсодержащими соединениями

Модификатор	Массовое соотношение TiO_2 : модификатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Константа скорости разложения, мин^{-1} (УФ)	Константа скорости разложения, мин^{-1} (естественное освещение)
—	—	78	0,0542	0,00011
Моноэтаноламин	—	147	0,0513	0
$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	1 : 1,04	37	0,0271	0
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	1 : 0,06	253**	0,0840	0,0024
NH_4F	1 : 0,028	63	0,046	0,00028
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	1 : 1	32	0,0435	0,00035

Примечание. Режим термообработки составляет 800 °C 1 ч.

* Время термообработки 3 ч.

** Удельная поверхность определена после термообработки при 600 °C 3 ч.

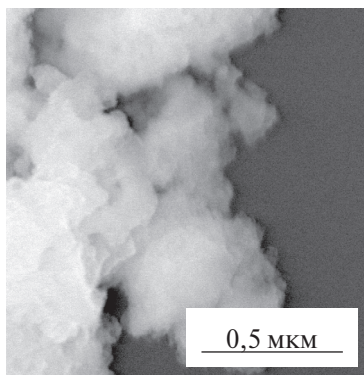


Рис. 3. Микрофотография образца «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 » после длительной обработки в концентрированном растворе аммиака

Поскольку модификация композита путем введения аммиака в продукт перед сушкой оказалась наиболее эффективной, была предпринята попытка более детального исследования влияния количества вводимого азотсодержащего модификатора на структурные и функциональные свойства композита, результаты которого приведены в табл. 2. Видно, что обработка композита раствором аммиака приводит к значительному увеличению удельной поверхности композита, что связано с протеканием химического взаимодействия компонентов не только на поверхности частиц оболочки диоксида титана, но и с частицами ядра диоксида кремния. На их поверхности присутствуют разнообразные кислотные центры, обеспечивающие первоначальную эффективную адсорбцию катионов аммония. Доказательством такого предположения

являются результаты, полученные методом растровой электронной микроскопии (рис. 3), свидетельствующие о полном разрушении морфологии композита «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 » после длительного выдерживания композита в 25 % растворе аммиака. При этом уменьшается содержание диоксида кремния до 5–10 масс. % по сравнению с первоначальным значением 60–70 масс. %. Наблюдается также улучшение фотокаталитической активности, особенно при проведении процесса фотокатализа в условиях естественного освещения, что может быть связано с изменением зонной структуры диоксида титана за счет формирования дополнительных энергетических уровней атомов азота, находящихся, вероятнее всего, в положении междоузельных атомов в структуре диоксида титана [18]. Замещение азотом позиций кислорода затруднено, так как ионный радиус у азота (1,71 Å) значительно больше, чем у кислорода (1,4 Å).

Известно, что введение азота в структуру TiO_2 позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны этого оксида до 2,5 эВ, это способствует поглощению света с большей длиной волны [6]. Таким образом, модификация композитов «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 » водным раствором аммиака приводит к увеличению константы разложения в 1,4–2,6 раза во всем исследованном интервале температур и концентраций. Абсолютное значение константы скорости разложения красителя Родамина FL–BM под действием видимого света достигает $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

На основании ранее выполненных нами исследований по модификации композитов «ядро SiO_2 — оболочка TiO_2 » фосфорсодержащими соединениями [8], а также с учетом литературных данных [19, 20] в композит помимо азота и фтора были введены модификаторы, содержащие наряду с азотом и фтором дополнительно фосфор в различных комбинациях, приведенных в табл. 3.

Таблица 2

**Условия получения образцов композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 »,
модифицированных водным раствором аммиака, и их свойства**

Массовое соотношение $\text{TiO}_2 : \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Режим термообработки, $^{\circ}\text{C}$ (3 ч)	Константа скорости разложения родамина в присутствии модифицированного композита, мин^{-1} (УФ)	Константа скорости разложения родамина в присутствии немодифицированного композита, мин^{-1} (УФ)	Относительная константа скорости разложения, мин^{-1} (естественное освещение)
1 : 0,06	—	700	0,062	0,073	1,40
		750	0,088	0,103	2,67
		800	0,084	0,094	1,85
1 : 0,11	254*	600	0,009	0,012	—
		700	0,054	0,049	—
		800	0,083	0,062	—
1 : 0,16	—	700	0,072	0,073	1,80
		750	0,085	0,103	2,33
		800	0,078	0,094	1,69
1 : 0,21	235*	600	0,016	0,012	—
		700	0,054	0,049	—
		800	0,085	0,062	—
1 : 0,26	—	700	0,069	0,073	1,40
		750	0,085	0,103	1,83
		800	0,091	0,094	2,00
1 : 0,32	355*	600	0,021	0,012	—
		700	0,090	0,049	—
		800	0,022	0,062	—
1 : 0,37	—	700	0,094	0,073	1,40
		750	0,082	0,103	1,83
		800	0,083	0,094	1,92

Примечание. Константа скорости разложения родамина в присутствии немодифицированного композита при активации солнечным излучением $K = (0,5-1,3) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

* Удельная поверхность при 600 $^{\circ}\text{C}$.

Удельная поверхность всех композитов, в которые вводили одновременно N-, P-, F-модификаторы, остается на высоком уровне, хотя присутствие фторсодержащего компонента, так же как и ранее, негативно сказывается на дисперсности образцов.

Таблица 3

**Влияние природы и количества модификатора на структурные
и функциональные свойства композита**

Номер образца	Модификатор	Массовое соотношение TiO_2 : модификатор в образцах перед сушкой	Удельная поверхность модиф. / немодиф. композита, $\text{м}^2/\text{г}$	$K_{\text{отн}}$ (УФ)	Режим термообработки	
					$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
1	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KH}_2\text{PO}_4$	1 : 0,25 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1 : 0,035 (KH_2PO_4)	145/152	0,82	800	1
2		1 : 0,25 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1 : 0,07 (KH_2PO_4)	124/152	1,38		
3		1 : 0,25 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1 : 0,035 (KH_2PO_4)	131/125	1,36		
4	$\text{NH}_4\text{F} + \text{KH}_2\text{PO}_4$	1 : 0,28 (NH_4F) 1 : 0,035 (KH_2PO_4)	75/125	1,82		
5		1 : 0,28 (NH_4F) 1 : 0,035 (KH_2PO_4)	117/152	2,47		

Примечание. Содержание TiO_2 в образцах 1, 2, 5 – 16,6 масс. %; 3, 4 – 25,0 масс. %.

Количество фосфорсодержащего модификатора соответствовало 0,5–1,0 масс. % P_2O_5 по отношению к диоксиду титана в композите, поскольку большие количества ухудшают фотокаталитическую активность образцов. Это, вероятно, связано с образованием фосфатов титана, присутствие которых на поверхности изменяет характер кристаллизации диоксида титана, а также ведет к формированию дополнительных примесных уровней в запрещенной зоне диоксида титана [21].

Определено, что в диапазоне концентраций 0,5–1,0 масс. % P_2O_5 по отношению к TiO_2 фотокаталитическая активность возрастает при увеличении как содержания фосфора, так и диоксида титана в композите.

Установлено, что помимо природы и концентрации вводимых модификаторов на фотокаталитическую активность также влияет pH раствора красителя. Как показано на рис. 4, снижение pH водного раствора красителя Родамин FL–BM от 10,0 до 2,0 приводит к росту константы скорости фотокаталитической реакции в 3,5 раза. Такая зависимость, вероятно, является следствием из-

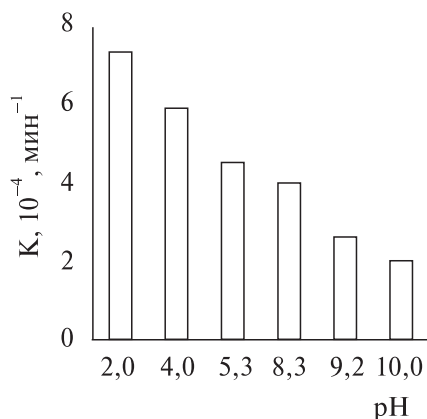


Рис. 4. Влияние pH среды на фотокаталитическую активность композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », модифицированного $\text{NH}_4\text{F} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ (обр. 5, табл. 3)

менения заряда поверхности катализатора. При pH раствора красителя ниже изоэлектрической точки композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = 4,5\text{--}6,0$ [8]) положительно заряженная поверхность более эффективно взаимодействует с анионом Родамина FL–BM, что способствует ускорению процесса деградации красителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » соединениями азота, а также комплексными анионными модификаторами, содержащими помимо азота фтор и фосфор, приводит к существенному росту фотокаталитической активности композита. Среди исследованных наиболее эффективным модификатором является азотсодержащий, вводимый путем обработки в растворе аммиака. Его использование позволяет достигнуть константу скорости разложения родамина под действием видимого света $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, что практически на порядок превышает скорость разложения в присутствии немодифицированного композита. Показано, что эффективность протекания ФК процесса зависит не только от состава и свойств фотокатализатора, но и условий его проведения, в частности значений pH раствора красителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Murashkevich A. N., Alisienok O. A., Zharskiy I. M. [et al.]. Titania sols as precursors in sol-gel technologies of composite materials for photocatalysis, electrorheology, sorption // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2019. Vol. 92, № 2. P. 254–263.
2. Валова М. С., Корякова О. В., Максимовских А. И. [и др.]. Активные центры поверхности наноразмерных композитов $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ // Журн. прикл. спектроскопии. 2014. Т. 81, № 3. С. 402–407.
3. Тарасов А. Б. Синтез, структура и функциональные свойства наноструктурированного диоксида титана, полученного гетерогенным гидролизом тетрахлорида титана в аэрозольных системах : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04; 02.00.21 / А. Б. Тарасов. Черноголовка, 2016. 123 с.

4. Агафонов А. В., Редозубов А. А., Козик В. В. [и др.]. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях pH // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1001–1008.
5. Никозар М., Голиванд К., Маханпур К. Диоксид титана, нанесенный на клиноптилолит, как катализатор фотокаталитического разложения азокрасителя дисперсного желтого 23 в воде // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 2. С. 230–236.
6. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 // J. Phys.: Cond. Mat. 2012. Vol. 24, № 19. P. 195503.
7. Морозов А. Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.01 / А. Н. Морозов. М., 2014. 159 с.
8. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 6. С. 830–836.
9. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М. [и др.]. Использование модифицированного диоксида титана и титансодержащих композитов в качестве наполнителей, обладающих электрореологическим эффектом // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 2. С. 158–164.
10. Wilhelm P., Zetzsch C., Stephan D. Titania coated silica nano-spheres as catalyst in the photodegradation of hydrocarbons // Progr. Colloid Polym. Sci. 2006. № 133. P. 147–151.
11. Kalele S., Dey R., Hebalka N. [et al.]. Synthesis and characterization of silica-titania core-shell particles // Pramana – Journal of physics. 2005. Vol. 65. P. 787–791.
12. Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Лавицкая А. С. [и др.]. Синтез и свойства мезопористого композита на основе оксидов титана и кремния // Неорган. материалы. 2009. Т. 45, № 10. С. 1–7.
13. Wilhelm P., Dietmar S. Photodegradation of rodamin B in aqueous solution via SiO_2 – TiO_2 nano-spheres // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2007. Vol. 185. P. 19–25.
14. Li G., Bai R., Zhao X. S. Coating of TiO_2 thin films on the surface of SiO_2 microspheres: toward industrial photocatalysis // Industr. Engin. Chem. Res. 2008. Vol. 47. P. 8228–8232.
15. Ei-Toni A. M., Yin Sh., Sato T. Control of silica shell thickness and microporosity of titania-silica core-shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania // J. Coll. Int. Sci. 2006. Vol. 300. P. 123–130.
16. Maruga J., Hufschmid D., Lopez-Munoz M. J. [et al.]. Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica-supported TiO_2 photocatalysts // Appl. Cat. 2006. Vol. 62. P. 201–207.
17. Murashkevich A. N., Alisienok O. A., Zharskiy I. M. [et al.]. Nanoscale composite materials in the system SiO_2 – TiO_2 // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. Vol. 68. P. 509–515.
18. Nicholas T. N., Damian W. S., Michael K. S. [et al.]. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO_2 // J. Hazard. Mat. 2012. Vol. 211. P. 88–94.
19. Седнева Т. А., Локишин Э. П., Беляевский А. Т. [и др.]. Фазовые переходы и фотокаталитическая активность нанокристаллического TiO_2 , модифицированного фосфат-ионами // Неорган. материалы. 2008. Т. 44, № 7. С. 830–836.
20. Федотова М. П. Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / М. П. Федотова ; ТГУ. Томск, 2009. 20 с.
21. Горенберг А. А. Новые нанобиоматериалы на основе диоксида титана и фотокатализ с их участием : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / А. А. Горенберг; ИХФ РАН. М., 2009. 21 с.

УДК 549.5:54 + 165:536.21 + 536.413 + 537.31.32

Л. А. БАШКИРОВ, Г. П. ДУДЧИК,
А. А. ГЛИНСКАЯ, И. А. ВЕЛИКАНОВА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА BiFeO_3

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Методом твердофазных реакций впервые синтезированы твердые растворы мультиферроиков состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$; $x = 0,05; 0,1$) с использованием прекурсоров — ферритов состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Для синтеза мультиферроиков порошки прекурсоров и оксида висмута смешивали в стехиометрических соотношениях согласно реакции $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ и отжигали при различных температурно-временных режимах. Анализ дифрактограмм полученных мультиферроиков показал, что поликристаллические образцы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имеют структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Определены оптимальные температуры и время обжига, при которых синтезированные образцы однофазны и не содержат примесных фаз — муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Измерена электропроводность замещенных ферритов при температурах от 470 до 1090 К, рассчитаны значения энергии активации электропроводности в интервале температур 360–520 и 700–1000 К.

Solid solutions of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$; $x = 0.05; 0.1$) were synthesized for the first time by means of the solid-state reactions method using $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0.2; 0.4$) as precursors and Bi_2O_3 . For the multiferroics synthesis $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ precursors and Bi_2O_3 powders were mixed in a stoichiometric ratio according to the reaction $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ and calcined at different time-temperature regimes. Analysis of the diffractions patterns of substituted multiferroics showed that the samples $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ had crystal structure of rhombohedrally distorted perovskite and did not indicate impurity phases such as $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ mullite phase and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ sillenite phase. The temperature dependences of electrical conductivity at 470–1090 K for the solid solutions were investigated. The activation energy of electrical conductivity was determined for the samples at the temperature intervals 360–520 and 700–1000 K.

Ключевые слова: замещенные мультиферроики; ферриты; твердофазный метод; твердые растворы; прекурсоры; электропроводность.

Keywords: substituted multiferroics; ferrites; solid-phase method; solid solution; precursors; electrical conductivity.

Как известно, ряд кристаллических диэлектриков обладают самопроизвольной поляризацией (электрическим упорядочением) в небольших, но макроскопических объемах вещества, линейные размеры которых не превышают 10^{-6} м. Во внешнем электрическом поле подобные вещества, названные сегнетоэлектриками (СЭ), обнаруживают аномально высокую поляризацию, которая в 10^4 – 10^5 раз превышает поляризацию обычных диэлектриков. Магнитными аналогами СЭ являются ферромагнетики (ФМ) — материалы со спонтанной намагниченностью (магнитным упорядочением) в тех же по размерам объемах вещества, которые во внешнем магнитном поле намагничиваются в 10^{10} – 10^{11} раз сильнее диа- и парамагнетиков. Способность СЭ поляризоваться в электрическом поле и ФМ намагничиваться в магнитном поле используется в микроэлектронике, электрооптике, в системах магнитной записи и воспроизведения звука и др. Однако потребности современной электронной техники ориентируются на создание устройств на основе материалов нового поколения. Этим объясняется большой интерес к исследованию веществ, обладающих способностью откликаться одновременно на воздействие электрического и магнитного полей. В таких веществах, названных мультиферроиками (МФ), или сегнетомагнетиками, имеет место магнитоэлектрический эффект (МЭ-эффект) — возникновение намагниченности M под действием электрического поля с напряженностью E и возникновение электрической поляризации P под действием магнитного поля с напряженностью H [1]: $M = \alpha E$ и $P = \alpha H$, где α — коэффициент пропорциональности, определяемый природой МФ. Другими словами, для каждого МФ существует однозначная связь между E и H , которую можно выразить производной dE/dH . Величина этой производной принята в качестве количественной характеристики наблюдаемого МЭ-эффекта. Особого внимания заслуживает тот факт, что данный эффект возникает при воздействии на МФ стационарного электрического поля с постоянной напряженностью, что исключает тепловые (энергетические) потери, неизбежные, когда электрический ток проходит через вещество. Таким образом, управляя магнитными свойствами вещества с помощью электрического поля (или наоборот, электрическими свойствами — магнитным полем), можно создавать устройства записи, считывания и хранения информации путем преобразования магнитного упорядочения или разупорядочения в электрический сигнал.

Анализ известных данных по синтезу и электромагнитным свойствам МФ [1–6] показывает, что наиболее простыми и технологичными представителями этой группы веществ являются однофазные структуры типа перовскита — сложные оксиды на основе феррита висмута BiFeO_3 . Это соединение — одно из немногих веществ, сочетающих электрическое и магнитное упорядочение при рекордно высоких температурах. Для него температура Кюри (T_C) равна 1083 К, температура перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние (T_N) равна 643 К [1]. При комнатных температурах в тонких (50–500 нм) пленках феррита висмута зафиксированы значения МЭ-эффекта, которые на

порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в других МФ [2]. Проблема, однако, заключается в том, что у объемных образцов феррита висмута магнитоэлектрический эффект практически не наблюдается. По мнению некоторых авторов [3], причина, препятствующая магнитоэлектрическому взаимодействию, — несоразмерность антиферромагнитной и кристаллической структур феррита висмута (так называемая пространственно-модулированная структура), приводящая к тому, что в среднем по объему МЭ-эффект и спонтанная намагниченность равны нулю.

Кроме того, получение чистого феррита висмута оказалось весьма трудной задачей. Проблема заключается в его структурной неустойчивости, обусловленной пограничным положением феррита BiFeO_3 в структурном типе перовскита как по параметру направленности, так и по параметру напряженности химических связей [4]. Феррит висмута отличается также термической нестабильностью при температурах спекания, поскольку температура его инконгруэнтного плавления, по данным разных авторов, лежит в интервале 920–950 °С [5, 6]. К тому же концентрационный интервал существования фазы феррита BiFeO_3 узок в отличие от весьма широких областей кристаллизации муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, образование которых сопутствует получению BiFeO_3 при взаимодействии оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [1, 5, 6] и накладывает жесткие термодинамические ограничения на синтез беспримесного феррита висмута. Высокая летучесть оксида Bi_2O_3 также оказывает негативное влияние на процесс получения феррита висмута BiFeO_3 . Частичная потеря оксида висмута в процессе спекания оксидов нарушает эквимольность реакции между ними и приводит к образованию примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ с повышенным содержанием железа по сравнению с BiFeO_3 .

Имеются литературные данные о том, что структура феррита висмута и степень его чистоты при синтезе по реакции в эквимольной смеси Bi_2O_3 и Fe_2O_3 существенно зависит от физико-химического состояния исходных реагентов. В частности, при использовании для синтеза оксида Fe_2O_3 марки «р» производства США независимо от времени обжига смеси оксидов получались образцы феррита висмута, сильно загрязненные балластными фазами [6]. Сделано предположение, что кинетический фактор — высокая реакционная активность данной марки оксида железа приводит к началу кристаллизации примесных фаз при более низкой температуре, чем температура образования феррита висмута.

Многочисленные исследования феррита висмута показали, что перспективным путем подавления пространственно-модулированной структуры и улучшения его магнитоэлектрических свойств является направленный синтез твердых растворов на основе BiFeO_3 , т. е. частичное замещение ионов висмута ионами других металлов [6]. Твердые растворы на основе феррита висмута можно подразделить на две основные группы: с замещением ионов висмута и с замещением ионов железа. Как правило, в первом случае используют ионы редкоземельных элементов [3]. Замещение ионов железа проводят ионами пе-

реходных металлов с близкими ионными радиусами (ионы Ti^{4+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Введение в феррит висмута примесей других элементов, являясь аналогом механического давления на кристаллическую решетку, делает существование пространственно-модулированной структуры энергетически невыгодным и позволяет получить величины МЭ-эффекта, на порядок превосходящие наблюдаемые ранее [3].

На кафедре физической и коллоидной химии БГТУ эта идея получила дальнейшее развитие. В течение ряда лет под научным руководством профессора Л. А. Башкирова проводили систематические исследования условий синтеза поликристаллических образцов твердых растворов на основе феррита висмута $BiFeO_3$, в которых ионы Bi^{3+} изовалентно замещены ионами редкоземельных элементов, а ионы Fe^{3+} — ионами переходных металлов, а также закономерностей влияния такого замещения на кристаллическую структуру и свойства образующихся твердых растворов. В литературе сведения по данному направлению отсутствуют.

Цель выполненных исследований — разработка методов синтеза твердых растворов мультиферроиков на основе феррита висмута $BiFeO_3$, не содержащих примесных фаз — антиферромагнитной фазы муллита $Bi_2Fe_4O_9$ и парамагнитной фазы силленита $Bi_{25}FeO_{39}$, поиск и отбор исходных реагентов для синтеза (так называемых прекурсоров), установление оптимальных температурно-временных режимов синтеза замещенных ферритов и изучение их свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы различных прекурсоров, которые использовали для получения замещенных МФ на основе феррита висмута, синтезировали в две стадии из оксидов висмута Bi_2O_3 , лантана La_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} и железа Fe_2O_3 высокой степени чистоты (квалификация «х. ч.»). Реактивный оксид лантана предварительно отжигали при температуре 1000 °С в течение 2 ч. Порошки исходных оксидов, взятые в соответствующих молярных соотношениях, смешивали с добавлением этанола и перемалывали в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 на протяжении 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки, которые затем высушивали для удаления спирта и отжигали на воздухе при температуре 800 °С на протяжении 4 ч, после чего их дробили, перемалывали, прессовали в бруски и повторно обжигали на воздухе при температуре 800 °С в течение 4 ч. Данная методика обеспечивала более полное взаимодействие реагентов и получение прекурсоров с минимальным содержанием примесных фаз. Подготовка к обжигу реакционных смесей прекурсоров и оксида висмута проводилась аналогичным образом.

Идентификацию предварительно полученных образцов прекурсоров и синтезированных твердых растворов осуществляли путем рентгенофазового

анализа (рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, диапазон углов 2θ 20–80 град, CuK_α -излучение). Использовали картотеку международного центра дифракционных данных (ICDDJCPDS).

ИК-спектры синтезированных соединений в интервале волновых чисел 350–900 см^{-1} записывали в таблетированных с KBr («х. ч.») смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET.

Однородность образцов и поэлементное распределение отдельных компонентов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV (Япония), применяя систему электронного зондового энергодисперсного анализатора марки JED 22–01.

Электропроводность образцов синтезированной керамики измеряли на постоянном токе на воздухе в интервале температур 470–1090 К четырех-зондовым методом с помощью вольтметров В7-53 и В7-58. Температуру контролировали откалиброванной хромель-алюмелевой термопарой с помощью вольтметра В7-58/1. Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К/мин. При максимальной температуре опыта образцы выдерживали 10–15 мин, а затем охлаждали. Перед проведением исследований на поверхности образцов формировали серебряные электроды вжиганием серебряной пасты (суспензия мелкодисперсного серебра в изоамилацетате) при температуре 1070 К в течение 5 мин. Энергию активации (E_A) удельной электрической проводимости σ рассчитывали на основании экспериментальной зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ в интервале температур 360–520 и 700–1000 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [7] исследована возможность синтеза поликристаллических образцов твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ керамическим методом с использованием в качестве прекурсоров феррита висмута BiFeO_3 и кобальтита празеодима PrCoO_3 . Впервые были синтезированы твердые растворы составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,2; 0,5; 1,0$) в двойной системе $\text{BiFeO}_3 - \text{PrCoO}_3$. Предварительно прекурсоры получали спеканием соответствующих оксидов. Установлены температурные и временные режимы синтеза прекурсоров и твердых растворов, выбран оптимальный режим синтеза твердых растворов. Для твердого раствора состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ $T = 830$ °С, время – 4 ч. Определены параметры кристаллической решетки синтезированных твердых растворов. Ни в одном из полученных образцов не обнаружено следов примеси ферромагнитной фазы CoFe_2O_4 , однако во всех опытах с различной температурой и продолжительностью обжига не удалось избавиться от присутствия в конечных продуктах небольших количеств антиферромагнетика $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнетика $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Тем не менее метод получения твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ из прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 следует признать более перспективным по сравнению с их синтезом непосредственно из оксидов

металлов [8] по двум причинам. Во-первых, конечный продукт содержит незначительное количество примесных фаз по сравнению с образцами, полученными непосредственно из оксидов металлов [8]. Кроме того, синтез из прекурсоров позволяет снизить температуру спекания и продолжительность термообработки.

В работе [9] была предпринята попытка синтезировать незамещенный феррит висмута из оксида железа Fe_2O_3 и обогащенного висмутом парамагнитного прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ по реакции

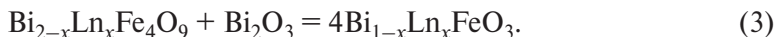


Анализ дифрактограмм показал, что образцы феррита, полученные спеканием реагентов при температуре 750°C в течение 4 ч, имеют кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита, но вместе с тем содержат следы примесных фаз — муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Увеличение времени дополнительной тепловой обработки образцов привело к незначительному увеличению содержания примесей, вероятно, из-за разложения феррита висмута на $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ по реакции



При уменьшении времени обжига до 2 ч и при более высокой температуре — 800°C — удалось добиться значительного снижения количества примесных фаз. По сравнению с твердофазным методом синтеза феррита висмута из соответствующих оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 [8] содержание примесей уменьшилось от 5 до 3 % [9], однако полученные результаты нельзя признать удовлетворительными.

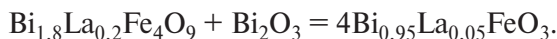
Дальнейшим направлением разработки методов твердофазного синтеза твердых растворов на основе феррита висмута, отвечающих требованию отсутствия примесных фаз в конечном продукте, явилось исследование процессов синтеза новых замещенных мультиферроиков состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ (где Ln — атом редкоземельного элемента) с использованием прекурсоров — ферритов висмута других структур. Был разработан метод синтеза замещенного феррита висмута путем твердофазного взаимодействия твердых растворов на основе муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Ln = La, Pr; $x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 по реакции



Первая стадия синтеза — получение прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Ln = La, Pr; $x = 0,2; 0,4$) из оксидов висмута, лантана, празеодима и железа, например, при замещении ионами La^{3+} :



Вторая стадия — синтез мультиферроиков из полученных прекурсоров и оксида висмута:



Последняя реакция по своей сути является аналогом процесса образования феррита висмута BiFeO_3 из муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 в соответствии с уравнением



Отличие заключается лишь в том, что в исходных прекурсорах ионы висмута частично замещены ионами редкоземельных элементов, в результате чего образуется конечный продукт с соответствующей степенью замещения. Возможности подобной схемы взаимодействия — синтеза твердых растворов на основе феррита висмута с использованием замещенного прекурсора $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, обогащенного железом, — были исследованы впервые.

В качестве примеров на рис. 1 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов замещенных прекурсоров $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$).

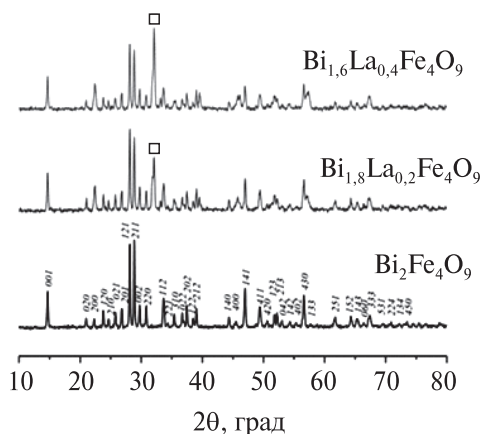


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ (□ — примесная фаза феррита висмута)

На рис. 2 и 3 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов замещенных мультиферроиков $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, синтезированных при различных температурно-временных режимах.

Для сравнения на рис. 1 дана дифрактограмма образца незамещенного феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, синтезированного по описанной выше методике. Из рис. 1 следует, что образец незамещенного феррита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является однофазным, однако замещение части ионов висмута Bi^{3+} ионами лантана La^{3+} в количестве от 20 до 40 мол. % приводит к появлению примесной фазы феррита висмута BiFeO_3 , причем количество примесной фазы увеличивается по мере увеличения степени замещения.

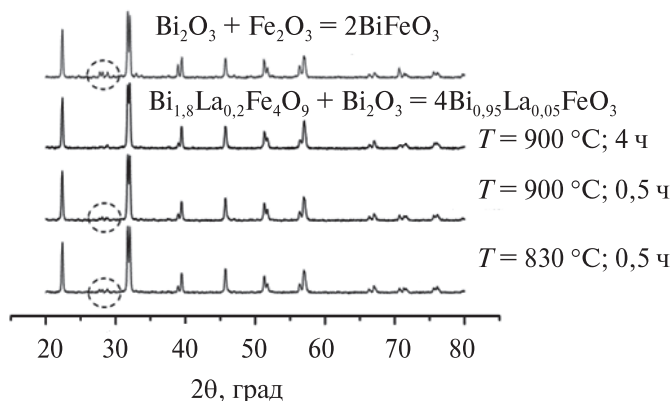


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

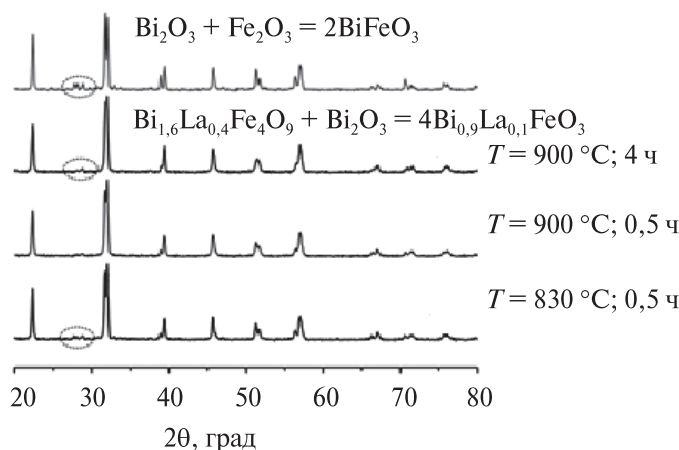


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы феррита $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$, синтезированного при различных условиях

Анализ представленных на рис. 2 рентгеновских дифрактограмм образцов феррита $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ показал, что феррит имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Вместе с тем на дифрактограммах образца, обожженного при температуре $830\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин и при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, присутствуют рефлексы, соответствующие следовым количествам примесных фаз, в частности антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. На рис. 2 эти рефлексы обозначены пунктирными окружностями. При этом образец феррита висмута $\text{BiBi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$, синтезированный обжигом при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, является однофазным.

Из анализа рентгеновских дифрактограмм образцов замещенного феррита $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, представленных на рис. 3, следует, что образцы, синтезированные обжигом смеси реагентов при температуре 830°C в течение 30 мин и при температуре 900°C в течение 4 ч, содержат незначительные количества примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (пунктирные овалы на рис. 3). Образец, синтезированный при температуре 900°C в течение 30 мин, является однофазным и имеет ромбоэдрическую структуру. При увеличении времени обжига при этой же температуре от 30 мин до 4 ч наблюдается переход от ромбической к орторомбической структуре.

Для сравнения на рис. 2 и 3 приведены также дифрактограммы незамещенного феррита висмута BiFeO_3 , синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [8].

Анализ рентгеновских дифрактограмм полученных поликристаллических образцов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ [10] показал, что феррит состава $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ также имеет кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. На дифрактограммах образцов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, обожженных при различных температурно-временных режимах, отсутствуют следовые количества нежелательных примесных фаз, в частности антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Увеличение времени обжига до 4 ч при $T = 900^\circ\text{C}$ и $T = 830^\circ\text{C}$ приводит лишь к снижению интенсивности основных рентгеновских линий. Очевидно, это связано с тем, что процесс обжига проводится при температуре, близкой к температурам инконгруэнтного плавления соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (960°C) и BiFeO_3 (930°C), а также с продолжительным временем обжига. Сочетание высокой температуры и длительности времени обжига может привести к так называемому предплавлению образца и соответствующим образом отразиться на структуре кристаллической решетки твердого раствора.

Таким образом, поликристаллические образцы синтезированных замещенных ферритов висмута состава $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, являются однофазными и свободными от присутствия примесных фаз — антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Для синтеза однофазных поликристаллических образцов замещенного мультиферроика состава $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ оптимальными условиями термообработки смеси прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута является температура 900°C и время обжига 4 ч. Для синтеза однофазного замещенного мультиферроика состава $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ из прекурсора $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута оптимальная температура — 900°C при менее продолжительном времени обжига — 30 мин. Синтез однофазного замещенного мультиферроика состава $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ из прекурсора $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида висмута происходит при наименьших энергетических затратах — оптимальная температура 830°C при выдержке реакционной смеси в течение 30 мин. Верхняя тем-

пература обжига исходной шихты при синтезе всех исследованных твердых растворов лимитируется температурами инконгруэнтного плавления муллита (960 °С) и феррита висмута BiFeO_3 (930–950 °С).

Для полученных образцов твердых растворов рассчитаны параметры элементарных ячеек, которые оказались близки по величине к параметрам элементарной ячейки базового незамещенного феррита висмута BiFeO_3 [8, 11] и приведены в таблице.

Параметры a , α и объем V элементарной ячейки для замещенных ферритов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и незамещенного феррита BiFeO_3

Состав	Температура спекания, °С	Время спекания, ч	a , нм	α , град	$V \cdot 10^3$, нм ³
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$	830	4	3,969(6)	89,442	62,545
	900	2	3,967(0)	89,523	62,425
	900	14	3,960(5)	89,607	62,120
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$	900	4	3,965(8)	89,520	62,364
$\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$	830	0,5	3,952(8)	89,420	61,75
	830	4	3,951(4)	89,410	61,68
	900	4	3,949(5)	89,451	61,60
Незамещенный BiFeO_3 [8]	—	—	3,962(2)	89,433	62,190
Незамещенный BiFeO_3 [11]	—	—	3,960(0)	89,50	62,10

Результаты электронномикроскопических исследований синтезированных при различных температурно-временных режимах твердых растворов МФ на основе феррита висмута были представлены в работе [12]. Они подтверждают однофазность полученных образцов. Кроме того, установлено, что увеличение температуры и времени обжига реакционной смеси приводит к уменьшению пористости и росту размеров зерен твердого раствора $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ [12].

Исследованные ИК-спектры поглощения синтезированных образцов подтверждают данные рентгенофазового анализа о преобладании в них ромбоэдрически искаженной фазы перовскита [12].

Результаты измерения электропроводности твердых растворов МФ представлены на рис. 4 и 5.

Удельная электропроводность σ образцов твердых растворов составов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ при увеличении температуры от 300 до 1100 К возрастает примерно на три порядка. Увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о том, что исследуемые твердые растворы являются полупроводниками.

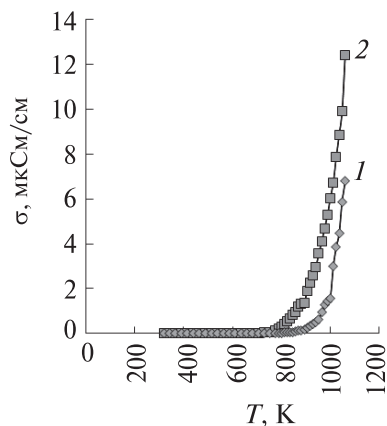


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов:
1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч)

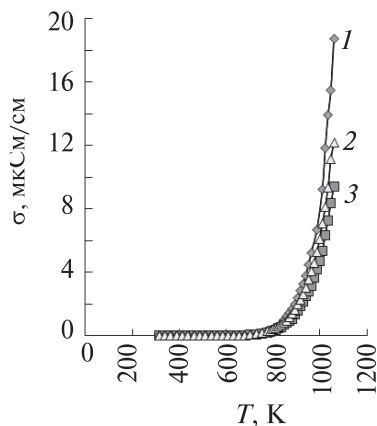


Рис. 5. Температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов:
1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $t = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч);
3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч)

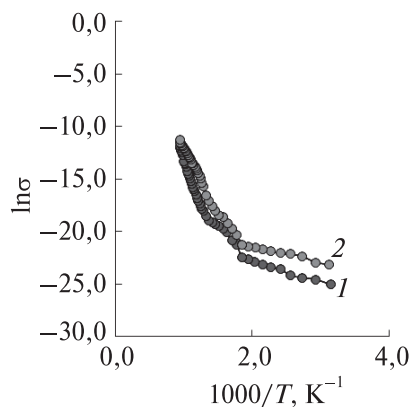


Рис. 6. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для твердых растворов:
1 – $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч)

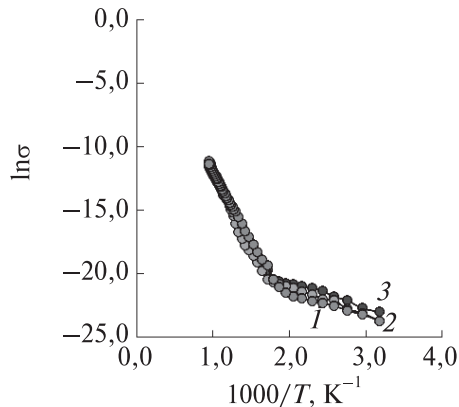


Рис. 7. Зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$ для твердых растворов:
1 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $t = 0,5$ ч);
2 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 830^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч);
3 – $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ ($T = 900^\circ\text{C}$, $t = 4$ ч)

На зависимостях $\ln\sigma$ от $1/T$, представленных на рис. 6 и 7, наблюдаются изломы в области температур 540–556 К. Для интервалов температур, в которых наблюдается линейная зависимость $\ln\sigma$ от $1/T$, были определены значения энергии активации электропроводности E_A . В интервале температур 700–1000 К величина E_A составила 10,6–12,7 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и 11,5–17,1 эВ для твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые твердофазным методом синтезированы твердые растворы на основе феррита висмута состава $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$, в которых проведено частичное изовалентное замещение ионов Bi^{3+} ионами La^{3+} и Pr^{3+} . Синтез выполнен путем взаимодействия соответствующих замещенных прекурсоров состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Таким образом была реализована идея о возможности стабилизации термодинамически неустойчивого мультиферроика BiFeO_3 при условии его синтеза путем частичного замещения ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов. Установлены оптимальные температурно-временные режимы синтеза твердых растворов.

Тот факт, что полученные поликристаллические образцы твердых растворов на основе феррита висмута не содержат примесных фаз и имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита, аналогичную кристаллической структуре базового соединения BiFeO_3 , подтвержден результатами рентгенофазового анализа и расчетами параметров кристаллической решетки синтезированных растворов.

Изучена температурная зависимость удельной электропроводности полученных образцов, что позволило установить полупроводниковую природу замещенных ферритов и рассчитать энергию активации электропроводности в интервалах температур 360–520 и 700–1000 К.

Полученные результаты дают возможность сделать вывод о том, что разработанный метод твердофазного синтеза замещенных мультиферроиков на основе феррита висмута обеспечивает получение однофазных поликристаллических образцов, свободных от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Температура и продолжительность времени синтеза существенно ниже по сравнению с теми условиями, при которых проводится получение феррита висмута непосредственно из оксидов металлов. Это позволяет считать описанный метод достаточно технологичным и перспективным.

Работа выполнялась в рамках научного направления кафедры физической и коллоидной химии БГТУ по изучению физических свойств магнитных, сегнетомагнитных и полупроводниковых наноструктурных пленочных материалов и разработке на их основе перспективных устройств для электронной и микроэлектронной техники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Макоед И. И.* Получение и физические свойства мультиферроиков. Брест : БрГУ, 2009.
2. *Wang J., Neaton J., Zhen H.* Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.

3. *Звездин А. К., Пятаков А. П.* Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. *Wang J., Zhai L., Zhang M.* [et al.]. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, № 10. P. 1731–1733.
5. *Пятаков А. П., Звездин, А. К.* Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
6. *Вербенко И. А., Резниченко Л. А.* Инновации в области функционального материаловедения // Инноватика и экспертиза. 2014. Вып. 1 (12). С. 40–54.
7. *Башкиров Л. А., Болвако А. К., Дудчик Г. П., Крисько Л. Я.* Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ методом твердофазных реакций с использованием прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 // Тр. БГТУ. 2013. № 3 : Химия и технология неорган. веществ. С. 16–20.
8. *Затюпо А. А.* Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 с.
9. *Затюпо А. А., Башкиров Л. А., Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г.* Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 с использованием прекурсоров BiFeO_3 и PrCoO_3 // Тр. БГТУ. 2014. № 3 : Химия и технология неорган. веществ. С. 44–46.
10. *Башкиров Л. А., Глинская А. А., Великанова И. А., Дудчик Г. П.* Синтез новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 со структурой перовскита с использованием в качестве прекурсоров ферритов висмута других структур // Тр. БГТУ. 2017. Сер. 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. № 2. С. 42–48.
11. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00-025-0090.
12. *Великанова И. А., Глинская А. А., Дудчик Г. П.* Синтез и исследование свойств новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 // Тр. БГТУ. 2019. Сер. 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. № 1. С. 112–120.

Поступила в редакцию 09.10.2019

УДК 544.72

Н. Е. БОБОРИКО¹,
Я. В. ДИЧЕНКО²

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И МОЛЕКУЛ ГАЗОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ С ПОВЕРХНОСТЬЮ АНАТАЗА

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь²Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь

Методом молекулярной динамики проведено моделирование взаимодействия молекул H_2O , H_2 , CH_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с плоскостями анатаза совокупности {100} при температурах 300 К и 573 К. Оценена локализация молекул на поверхности анатаза. Из анализа результатов молекулярной динамики следует, что наиболее энергетически выгодно взаимодействие молекул H_2O с поверхностью анатаза по сравнению с другими исследованными молекулами. Относительно близкими с молекулами воды значениями оцененной энергии взаимодействия и профилем распределения молекул по поверхности характеризуются молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Показана возможность локализации молекул H_2 над цепочками ионов титана. Наименее энергетически выгодным и локализованным является взаимодействие с поверхностью анатаза молекул CH_4 . Результаты моделирования коррелируют с экспериментальными результатами газочувствительных свойств термokatалитических сенсоров на основе анатаза.

The molecular dynamics method was used to simulate the interaction of H_2O , H_2 , CH_4 , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ molecules with {100} anatase planes at 300 K and 573 K. The localization of the molecules on the anatase surface was estimated. From the analysis of the molecular dynamics results it follows that the interaction of H_2O molecules with the anatase surface is the most energetically favorable in comparison with other molecules studied. Ethanol molecules are characterized by relatively close to water molecules values of the estimated interaction energy and the distribution profile on the surface. The possibility of localization of H_2 molecules over chains of titanium ions was shown. Interaction of methane molecules with the anatase surface was shown to be the least energetically favorable and localized. The simulation results interplay with the experimental results of the gas-sensitive properties of anatase-based thermocatalytic sensors.

Ключевые слова: анатаз; молекулярная динамика; термokatалитические газовые сенсоры; вода; водород; метан; этанол.

Keywords: anatase; molecular dynamics; thermocatalytic gas sensors; water; hydrogen; methane; ethanol.

Диоксид титана широко используется для создания газочувствительных слоев химических газовых сенсоров, что обусловлено его высокой термической устойчивостью и химической инертностью. Наиболее перспективной, с точки зрения газочувствительных характеристик, является анатазная кристаллическая модификация диоксида титана, при том что более термодинамически устойчива рутильная модификация. Несмотря на накопленный в химической сенсорике опыт, создать материалы, обладающие заданными газочувствительными свойствами, без эмпирического поиска затруднительно. Один из путей направленного создания газочувствительных материалов — предварительный анализ взаимодействия детектируемых молекул с поверхностью газочувствительного материала с использованием метода молекулярного моделирования.

Принято считать, что газочувствительные свойства, и в особенности чувствительность, определяются тремя факторами, а именно рецепторной функцией газочувствительного материала, его преобразовательной функцией и функцией полезности [1]. Рецепторная функция касается возможности поверхности оксида взаимодействовать с детектируемым газом. Преобразовательная функция рассматривает возможность трансформирования сигнала, вызванного химическим взаимодействием определяемого газа и поверхности оксида, в электрический сигнал. Функция полезности характеризует доступность внутренних зерен оксида для молекул детектируемого газа. Рецепторная функция является основополагающей в формировании газочувствительной активности, и именно для характеристики этой функции оксидных материалов может быть использовано моделирование молекулярной динамики взаимодействия молекул газов и поверхности оксида.

Цель данной работы — моделирование методом молекулярной динамики взаимодействия молекул воды и молекул газов-восстановителей, в частности водорода, метана и этилового спирта, с атомными плоскостями совокупности {100} анатаза. Анализ результатов моделирования позволит выявить особенности взаимодействия данных молекул с поверхностью анатаза (локализация взаимодействия, оценка энергии взаимодействия, вероятное расстояние молекулы газа от поверхности при определенной температуре) и, следовательно, разработать материалы на основе анатаза, обладающие наилучшими газочувствительными свойствами.

В работе проведено моделирование молекулярной динамики взаимодействия молекул газов с поверхностью диоксида титана при температурах 300 К и 573 К, соответствующих температурам функционирования химических газовых сенсоров на основе диоксида титана различной конфигурации [2, 3]. Проведено также сравнение результатов моделирования молекулярной динамики с экспериментальными данными по газочувствительным свойствам химических газовых сенсоров на основе анатазной модификации диоксида титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Компьютерную модель элементарной ячейки TiO_2 (кристаллическая модификация — анатаз) строили на основании известных кристаллографических параметров (JCPDS 21-1272). Поверхность размером $150 \times 150 \text{ \AA}$ создавали, применяя утилиты PropPDB из пакета Amber16.

Для моделирования 5 нс эволюции системы использовали метод молекулярной динамики. Протокол эксперимента включал в себя следующие стадии: подготовка системы, минимизация, нагрев, молекулярная динамика при постоянной температуре.

Для уравнивания системы полученные *in silico* структуры минимизировали в течение 2000 шагов (1000 шагов — методом градиентного спуска, 1000 шагов — методом сопряженных градиентов) и нагревали до температуры 300 К или 573 К в течение 500 пс (NVT ансамбль). Затем моделировали молекулярную динамику на временном промежутке 5 нс (NVT ансамбль) при постоянных температурах 300 К, а также 573 К. При анализе траекторий молекулярной динамики не учитывали время, затраченное на нагрев системы.

Эксперимент проводили, применяя программный пакет Amber 16. Объем системы моделировали с использованием периодических граничных условий. Моделируемая ячейка была окружена такими же ячейками для моделирования объема системы и исключения изменения числа частиц в процессе. Оксидную поверхность размером $150 \times 150 \text{ \AA}$ при моделировании помещали в середину ячейки размером $150 \times 150 \times 150 \text{ \AA}$; над поверхностью размещали молекулу воды, водорода, метана или этанола. Эксперимент проводили в изотермических условиях при температуре 300 К или 573 К (для этого применяли коллизионный термостат с частотой столкновений 1 пс^{-1}). На всех этапах граничный радиус учета невалентных взаимодействий составлял $10 \text{ \AA}$. В ходе эксперимента фиксировали положение атомов оксидной поверхности путем ограничения их пространственных движений (силовая константа $600 \text{ ккал}/(\text{моль} \cdot \text{\AA}^2)$).

Анализ траекторий молекулярной динамики осуществляли с использованием собственных сценариев, написанных на языке Python3: для непосредственной обработки данных молекулярного моделирования применяли библиотеку *pytraj* v. 2.0.2.; для визуализации результатов использовали библиотеку *matplotlib* v. 2.2.2. Визуализацию пространственных структур осуществляли в программе *Chimera* v. 1.11.2 [4].

Анализируя данные моделирования молекулярной динамики, оценивали энергию взаимодействия молекул воды, водорода, метана и этанола с поверхностью анатаза. Энергию рассчитывали, исходя из вероятности обнаружения молекулы на расстоянии $3 \text{ \AA}$ от поверхности:

$$E = -k_B T \ln P,$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура моделирования молекулярной динамики; P — вероятность нахождения молекулы на расстоянии $3 \text{ \AA}$ от поверхности.

Расстояние 3 Å выбирали на основании предположения, что на данном расстоянии и ближе наиболее вероятно осуществление межмолекулярного взаимодействия между молекулой и поверхностью. Чем меньше рассчитанная относительная энергия, тем вероятнее реализация взаимодействия между молекулой и поверхностью. Следует учитывать, что рассчитанные значения энергий не являются абсолютными величинами.

Результаты моделирования молекулярной динамики сравнивали с экспериментальными результатами газочувствительных свойств одноэлектродных термокаталитических химических газовых сенсоров на основе анатазной модификации диоксида титана. Для формирования газочувствительного слоя сенсоров золь-гель методом получали золь гидрата диоксида титана из тетрахлорида титана в качестве прекурсора и водного раствора аммиака в качестве осадителя. Этот золь наносили на газочувствительные элементы сенсоров с последующим отжигом при 450 °С в течение 2 ч [2]. В качестве основной газочувствительной характеристики сенсора контролировали выходной сигнал сенсора (ΔU), определяемый как разность между значениями напряжения на сенсоре в газо-воздушной среде и в чистом воздухе. Газочувствительные свойства сенсоров на основе анатаза исследовали в поверочных газо-воздушных смесях водород – воздух (1,0 об. % H_2), метан – воздух (1,0 об. % CH_4), этанол – воздух (1,0 об. % C_2H_5OH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа эффективности взаимодействия молекул воды и молекул газов-восстановителей с поверхностью TiO_2 моделирование молекулярной динамики проводили для различных атомных плоскостей совокупности {100}, представленных на рис. 1. В каждом случае молекула газа при моделировании в начальный момент располагалась на расстоянии 5 Å от поверхности.

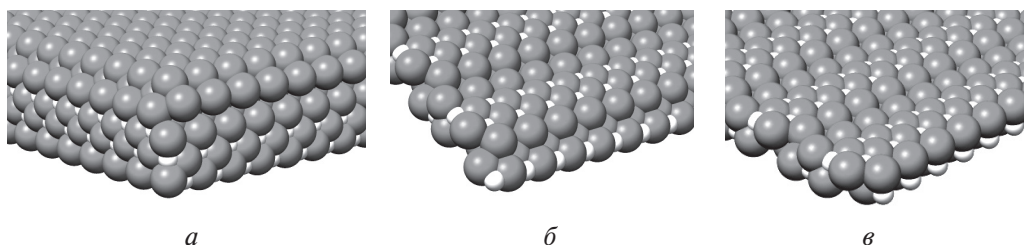


Рис. 1. Поверхности анатаза, с которыми проводили моделирование взаимодействия молекул газов-восстановителей (светлые сферы меньшего радиуса – атомы титана, темные сферы – атомы кислорода): а – плоскость (001); б – плоскость (100); в – плоскость (010)

Анализ распределения координат соответствующих молекул вдоль нормального вектора к поверхности в случае моделирования взаимодействия молекул с атомными плоскостями при температуре 300 К указывает на то, что

молекулы водорода и этанола в течение всего времени моделирования находятся вблизи оксидной поверхности — на расстоянии до 5 Å (рис. 2, *а, в* и рис. 3, *а, в*). Для молекулы воды, как следует из анализа результатов моделирования (рис. 4, *а*), при температуре 300 К, в отличие от молекул водорода и этанола, существует вероятность отходить от оксидной поверхности на более далекие расстояния. Особенно отчетливо это фиксируется при моделировании взаимодействия молекулы воды с плоскостью (001). Молекула метана в течение времени моделирования находится на расстоянии 5–10 Å от поверхности, однако, особенно при моделировании взаимодействия с кристаллографически сходными плоскостями (100) и (010), существует вероятность отдаления молекулы метана на большие расстояния (рис. 5, *а, в*).

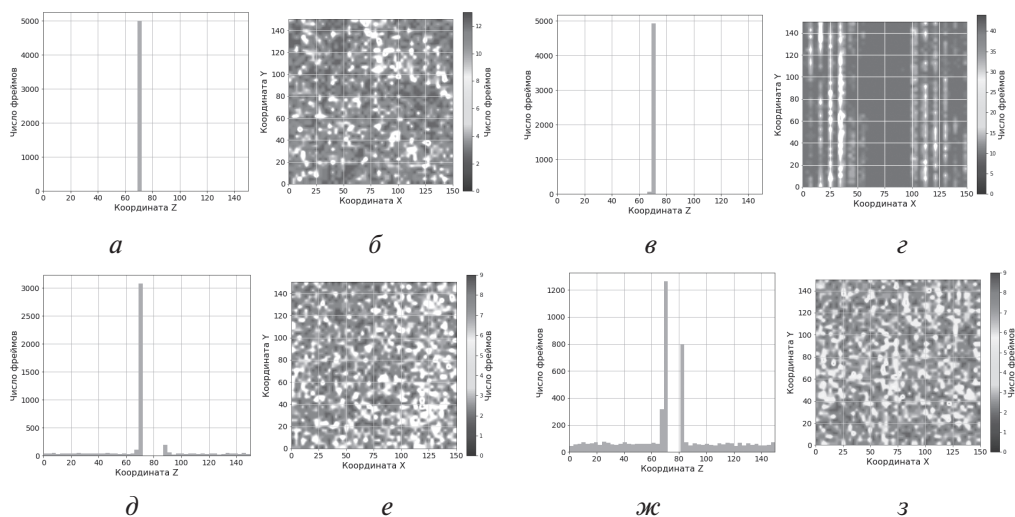


Рис. 2. Гистограммы распределения и тепловые карты положения молекулы водорода относительно атомных плоскостей анатаза: *а, б, д, е* — относительно плоскости (001); *в, г, ж, з* — относительно плоскости (100); *а, б, в, г* — температура моделирования 300 К; *д, е, ж, з* — температура моделирования 573 К

Увеличение температуры моделирования до 573 К ожидаемо приводит к более широкому распределению молекул по расстояниям до оксидных поверхностей (рис. 2, *д, ж*). Это связано с повышением кинетической энергии молекул при температуре 573 К, в результате чего увеличивается доля молекул, способных преодолеть потенциальный барьер, разделяющий различные возможные положения молекул. Для молекул водорода при температуре проведения молекулярной динамики 573 К наблюдается равномерное распределение вероятности нахождения молекулы на расстоянии до 65 Å от оксидной поверхности, однако значительно большую вероятность имеет нахождение молекулы вблизи поверхности — на расстоянии до 10 Å, что характерно для всех плоскостей совокупности {100}.

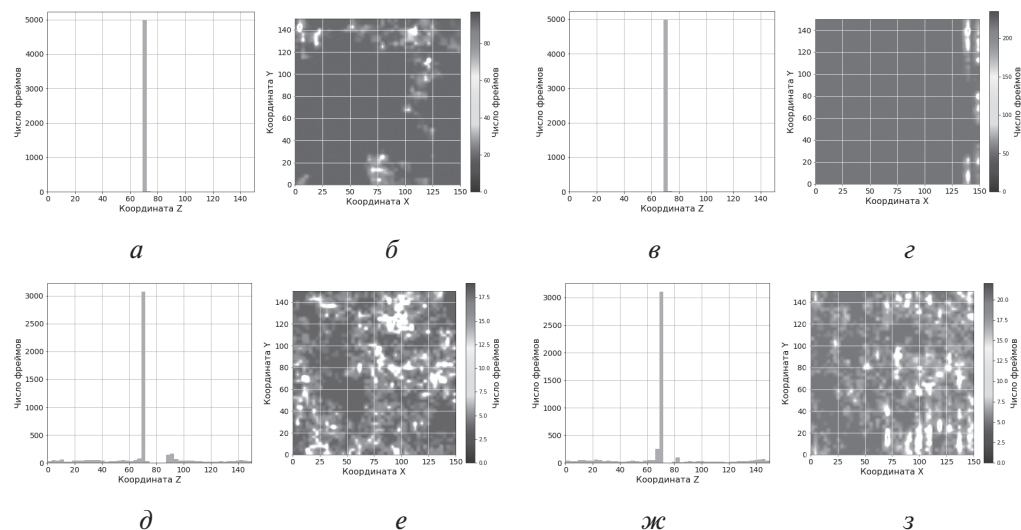


Рис. 3. Гистограммы распределения и тепловые карты положения молекулы этанола относительно атомных плоскостей анатаза: *а, б, д, е* — относительно плоскости (001); *в, г, ж, з* — относительно плоскости (010); *а, б, в, г* — температура моделирования 300 К; *д, е, ж, з* — температура моделирования 300 К

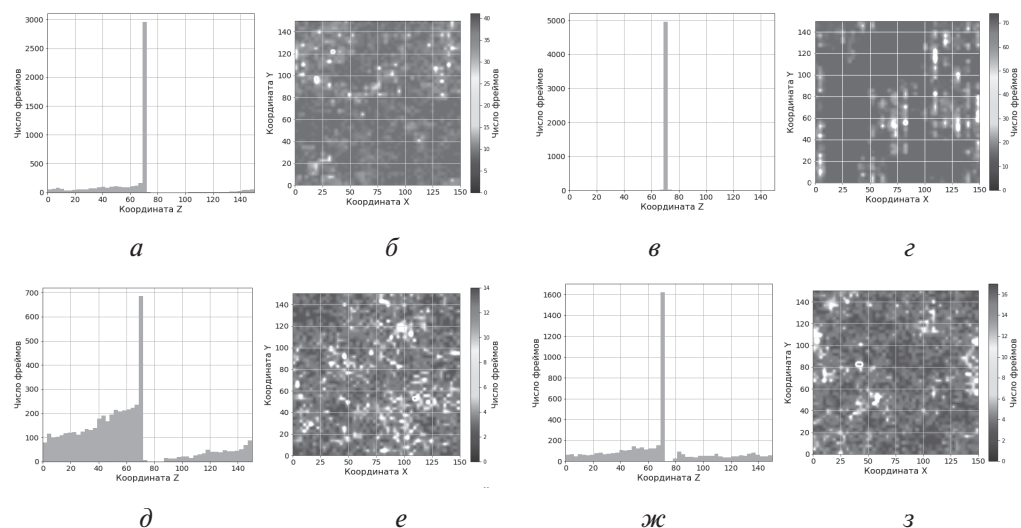


Рис. 4. Гистограммы распределения и тепловые карты положения молекулы воды относительно атомных плоскостей анатаза: *а, б, д, е* — относительно плоскости (001); *в, г, ж, з* — относительно плоскости (010); *а, б, в, г* — температура моделирования 300 К; *д, е, ж, з* — температура моделирования 300 К

Для молекул метана при температуре 573 К наблюдается практически равномерное распределение вероятности нахождения молекулы на всем расстоянии до 65 Å от поверхности (рис. 5, *д, ж*). Нахождение молекулы метана вблизи поверхности при данной температуре сохраняется только для плоскости (001) (рис. 5, *д*).

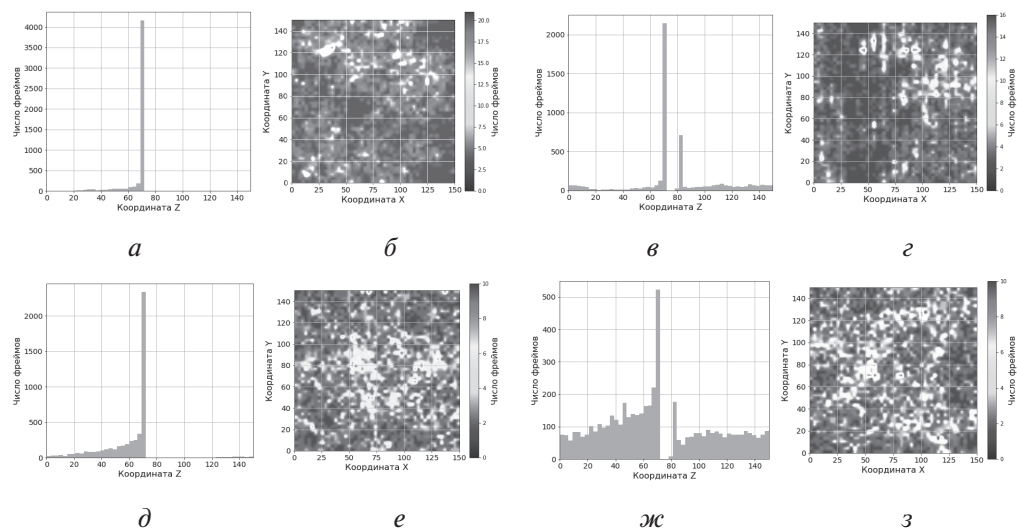


Рис. 5. Гистограммы распределения и тепловые карты положения молекулы метана относительно атомных плоскостей анатаза: *а, б, д, е* — относительно плоскости (001); *в, г, ж, з* — относительно плоскости (100); *а, б, в, г* — температура моделирования 300 К; *д, е, ж, з* — температура моделирования 573 К

Для молекул этанола при температуре моделирования 573 К наблюдается такой же характер распределения молекул по расстояниям от оксидной поверхности, как и для молекул водорода (рис. 3, *д, ж*). В случае молекул C_2H_5OH наблюдается выраженная селективность взаимодействия с плоскостью (100) — пики на гистограммах, соответствующие диапазону расстояний до 5 Å от поверхности значительно интенсивнее, чем пики на гистограммах, характеризующих взаимодействия с другими плоскостями.

Наибольшее изменение характера распределения молекул по расстоянию до оксидной поверхности при увеличении температуры до 573 К наблюдается для молекул воды. В ходе проведения молекулярной динамики при температуре 573 К зафиксировано практически равномерно снижающееся распределение молекул воды по расстояниям от плоскости (001) до 65–70 Å (рис. 4, *д, ж*). Как видно из результатов моделирования поверхностей анатаза (см. рис. 1, *а*), плоскость (001) построена ионами титана, которые, однако, стерически малодоступны для взаимодействия из-за значительно большего ионного радиуса ионов кислорода, находящихся вблизи плоскости (001), по сравнению с

ионным радиусом титана ($r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$, $r(\text{Ti}^{4+})_{(\text{к. ч. 6})} = 0,64 \text{ \AA}$ [5]). В связи с этим возможное взаимодействие молекул воды с ионами титана по донорно-акцепторному механизму с последующим образованием поверхностных ОН-групп затрудняется. Следовательно, выраженного локализованного взаимодействия молекул воды с плоскостью (001) не наблюдается в отличие от плоскостей (100) и (010), в которых ионы титана оказываются стерически доступны, и на гистограммах распределения молекул по расстояниям от оксидной поверхности имеется выраженный максимум, соответствующий расстоянию от оксидной поверхности до $5 \text{ \AA}$. Из литературных данных по изучению адсорбции молекул воды на поверхности анатаза методом молекулярной динамики [6, 7] и квантово-химическими расчетами [8] также следует, что молекулярная адсорбция с последующей диссоциацией молекул воды протекает за счет взаимодействия с пятикоординированными атомами титана, находящимися на поверхности.

Как следует из таблицы, эффективность взаимодействия молекул воды с плоскостями (100) и (010) анатаза подтверждается не только распределением координат молекул вдоль нормального вектора к плоскости, но и оцененной энергией взаимодействия с соответствующими плоскостями.

Относительные значения энергии взаимодействия молекул H_2O , H_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с плоскостями совокупности {100}

Молекула	Плоскость	Энергия взаимодействия, эВ (300 К)	Энергия взаимодействия, эВ (573 К)
H_2O	(001)	-2,9	-2,5
	(010)	-4,2	-4,0
	(100)	-4,2	-3,8
H_2	(001)	-3,9	-3,1
	(010)	-3,6	-2,4
	(100)	-2,6	-2,3
CH_4	(001)	-2,7	-1,9
	(010)	-2,1	-0,7
	(100)	-1,9	-1,1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(001)	-2,7	-2,1
	(010)	-4,1	-3,6
	(100)	-4,1	-2,2

Анализ тепловых карт распределения координат молекул на плоскостях позволяет выявить наиболее вероятные участки локализации молекул на оксидных поверхностях.

Как следует из данных, представленных на рис. 2, б и 2, г, при температуре моделирования молекулярной динамики 300 К для молекулы водорода наиболее вероятным является положение, при котором она непосредственно

располагается над ионами Ti^{4+} кристаллической решетки. Это особенно отчетливо видно в случае поверхностей (010) и (100) по периодическому характеру распределения молекулы H_2 — линии на тепловой карте распределения координат молекулы соответствуют местам локализации ионов Ti^{4+} . Причем для молекулы водорода наблюдается склонность к выраженному взаимодействию с ионами титана на плоскостях (010) и (100). Однако следует учитывать, что цепочки ионов титана, в силу большего ионного радиуса кислорода, находятся в «углублении» между цепочками кислорода. Поэтому такое расположение молекулы водорода, характеризующегося небольшим размером, по-видимому, обусловлено ее стабилизацией между двумя цепочками из ионов кислорода. Полученное в результате моделирования расположение молекул водорода на поверхности анатаза совпадает с описанными в литературе результатами квантово-химических расчетов методом DFT [8]. При увеличении температуры моделирования до 573 К растет кинетическая энергия молекул водорода, что приводит к исчезновению наиболее выраженных локализаций взаимодействия (рис. 2, *г* и рис. 2, *з*).

Такого же типа избирательность во взаимодействии с ионами титана, согласно полученным моделям, при 300 К характерна и для молекул воды и этанола (рис. 3, *г* и рис. 4, *г*). Однако большая разница в размерах молекул воды и этанола в сравнении с молекулой водорода предполагает наиболее вероятным возможное непосредственное взаимодействие данных молекул с ионами титана по донорно-акцепторному механизму.

Из анализа тепловых карт распределения координат молекул метана следует наименее выраженная локализация их взаимодействий с ионами титана на поверхностях анатаза в сравнении с другими исследованными молекулами (рис. 5, *б*, *г*). В совокупности с широким диапазоном вероятности распределения по расстоянию от поверхности для молекул метана, а также небольшой оцененной энергией взаимодействия данный факт указывает на слабое взаимодействие метана с поверхностью анатаза. Низкая склонность молекул метана взаимодействовать с поверхностью анатаза, установленная расчетными методами, описана и в литературе [9, 10]. Это объясняется тем, что между молекулой метана и оксидной поверхностью в основном имеет место дисперсионное взаимодействие, а донорно-акцепторное отсутствует.

Результаты молекулярного моделирования коррелируют с экспериментальными данными по газочувствительным свойствам термокаталитических химических газовых сенсоров на основе диоксида титана. На рис. 6 представлены вольт-амперные характеристики сенсоров на основе TiO_2 в водород-воздушной, метан-воздушной и этанол-воздушной средах при содержании газа-восстановителя в смеси 1 об. %.

Как следует из кривых, представленных на рис. 6, наибольшим значением выходного сигнала сенсоры на основе анатазной модификации диоксида титана характеризуются в водород-воздушной и этанол-воздушной средах. Наименьшее значение выходного сигнала для сенсоров фиксируется в метан-

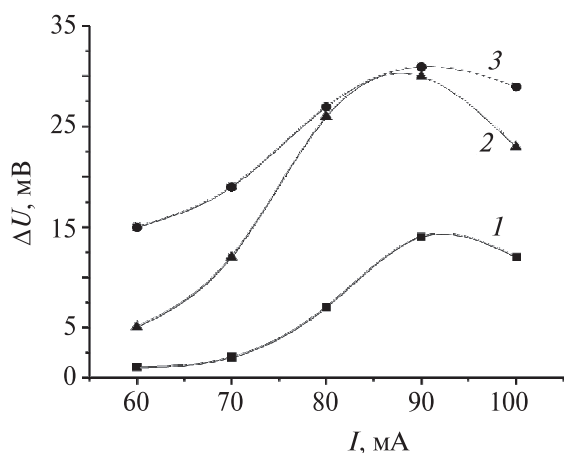


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики термокаталитических газовых сенсоров на основе анатаза, синтезированного золь-гель методом, в метан-воздушной (1), этанол-воздушной (2) и водород-воздушной (3) средах

воздушной среде. Эти данные коррелируют с установленным на основании результатов молекулярного моделирования наиболее энергетически выгодным взаимодействием молекул этанола и водорода с поверхностью анатаза и наименее энергетически выгодным и локализованным взаимодействием молекул метана с поверхностью TiO_2 .

Таким образом, с использованием моделирования молекулярной динамики взаимодействия между молекулами воды, водорода, этанола и метана проанализированы вероятности их взаимодействия с плоскостями совокупности $\{100\}$ анатаза. Анализ полученных результатов указывает на наибольшую склонность взаимодействия с поверхностью анатаза молекул воды. Самое энергетически выгодное взаимодействие молекул воды фиксируется с кристаллографически сходными плоскостями (100) и (010) анатаза с локализацией взаимодействия вдоль цепочек из атомов титана, что объясняется высокой склонностью к донорно-акцепторному взаимодействию между ионами Ti^{4+} и молекулами воды. Данные результаты хорошо коррелируют с общеизвестной высокой склонностью поверхности диоксида титана адсорбировать молекулы воды, а также с расчетными литературными данными о локализации при адсорбции молекул воды к атомам титана [5–8].

Энергетически выгодным является и взаимодействие молекул этилового спирта с поверхностью анатаза, что также объясняется возможностью донорно-акцепторного взаимодействия. Результаты молекулярного моделирования позволяют выявить локализацию взаимодействий молекул водорода на кристаллографически сходных плоскостях (010) и (100) анатаза — небольшая молекула водорода оказывается стабилизированной над цепочками ионов титана, «углубленных» между цепочками ионов кислорода. Для молекул метана выраженного специфичного взаимодействия с плоскостями анатаза не наблюдается. Это связано с большим по сравнению с молекулой водорода размером молекулы метана, что затрудняет локализацию взаимодействия, и отсутствием донорно-акцепторного взаимодействия. Повышение температуры

проведения молекулярной динамики приводит к увеличению кинетической энергии молекул, что обуславливает рост доли состояний, в которых молекулы находятся дальше от поверхности оксида.

Исходя из теоретических основ метода молекулярной динамики, рассматривающего молекулярные системы с позиций классической, а не квантовой физики, следует отметить некоторую ограниченность использованного метода, в частности то, что метод не может описывать взаимодействия в системе на электронном уровне, а также не позволяет рассчитывать абсолютные значения энергий взаимодействия в системе. Тем не менее корреляция результатов молекулярного моделирования с экспериментальными данными и накопленными в литературе представлениями об особенностях свойств поверхности анатаза свидетельствует о том, что моделирование молекулярной динамики может быть использовано для оценки взаимодействия молекул газа с оксидной поверхностью применительно к описанию газочувствительных характеристик оксидных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Методом молекулярной динамики проведено моделирование взаимодействия молекул воды, водорода, метана и этилового спирта с плоскостями анатаза совокупности $\{100\}$ при температурах 300 К и 573 К. Оценена локализация молекул H_2O , H_2 , CH_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на поверхности анатаза, также энергия взаимодействия молекул с различными плоскостями, исходя из вероятности расположения молекулы на определенном расстоянии от поверхности.

2. Из анализа результатов молекулярной динамики следует, что наиболее энергетически выгодным взаимодействием с поверхностью анатаза является взаимодействие молекул воды по сравнению с другими исследованными молекулами, что коррелирует с известными представлениями о склонности поверхности диоксида титана адсорбировать воду и подтверждает применимость использованного подхода для оценки взаимодействия молекул с поверхностью анатаза. Относительно близкими с молекулами воды значениями оцененной энергии взаимодействия и профилем распределения молекул по поверхности характеризуются молекулы этилового спирта, что обусловлено возможностью донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и атомами титана, как и между молекулами воды и атомами титана.

3. Показана возможность локализации небольших по размеру молекул водорода на поверхности анатаза над цепочками ионов титана, «углубленных» между цепочками ионов кислорода. Наиболее энергетически выгодно взаимодействие молекул водорода с плоскостью (001).

4. Наименее энергетически выгодным и локализованным по результатам молекулярного моделирования является взаимодействие молекул метана с поверхностью анатаза, что обусловлено большим, по сравнению с водородом, размером молекулы метана, отсутствием донорно-акцепторного взаимодействия и преобладанием лишь дисперсионного взаимодействия.

5. Результаты моделирования молекулярной динамики коррелируют с экспериментальными результатами газочувствительных свойств термokatалитических химических сенсоров на основе анатаза и могут быть использованы при создании газочувствительных материалов для определения содержания в атмосфере газов-восстановителей H_2 , CH_4 и C_2H_5OH с контролируемой селективностью, поскольку они позволяют определить плоскости анатаза, характеризующиеся наиболее выгодным взаимодействием с данными молекулами либо отсутствием специфичности во взаимодействии. Экспериментально это может быть реализовано при использовании в качестве газочувствительных материалов эпитаксиальных ориентированных слоев диоксида титана либо нанотрубок TiO_2 . Кроме того, данный метод является перспективным для оценки газочувствительных характеристик оксидных материалов разнообразной химической природы, что важно для создания оксидных материалов с заданными газочувствительными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X19M-046).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Yamazoe N., Shimanoe K.* New perspectives of gas sensor technology // *Sens. Actuators B*. 2009. Vol. 138. P. 100–107.
2. *Бобори́ко Н. Е., Мы́чко Д. И.* Термостимулированные превращения в композите TiO_2/MoO_3 , полученном золь-гель методом // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49, № 4. С. 853–859.
3. *Бобори́ко Н. Е., Стареви́ч В. С., Свири́дов Д. В.* Влияние структурных особенностей композита «диоксид титана – оксид меди(II)» на его газочувствительные свойства // *Вестн. БГУ*. 2016. Сеп. 2, № 3. С. 45–52.
4. *Pettersen E. F., Goddard T. D., Huang C. C.* [et al.]. UCSF Chimera – a visualization system for exploratory research and analysis // *J. Comput. Chem*. 2004. Vol. 25. P. 1605–1612.
5. *Diebold U.* The surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Rep*. 2003. Vol. 48. P. 53–229.
6. *Kenmoe S., Lisovski O., Piskunov S.* [et al.]. Water adsorption on clean and defective anatase TiO_2 (001) nanotube surfaces: A surface science approach // *J. Phys. Chem. B*. 2018. Vol. 122. P. 5432–5440.
7. *Sumita M., Hu C., Tateyama Y.* Interface water on TiO_2 anatase (101) and (001) surfaces: First-principles study with TiO_2 slabs dipped in bulk water // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114, 43. P. 18529–18537.
8. *Vittadini A., Casarin M., Selloni A.* Chemistry of and on TiO_2 -anatase surfaces by DFT calculations: a partial review // *Theor. Chem. Acc*. 2007. Vol. 117. P. 663–671.
9. *Wanbayor R., Ruangpornvisuti V.* Adsorption of CO , H_2 , N_2O , NH_3 and CH_4 on the anatase TiO_2 (001) surfaces and their competitive adsorption predicted by periodic DFT calculations // *Mat. Chem. Phys*. 2010. Vol. 124. P. 720–725.
10. *Huygh S., Neyts E. C.* Adsorption of C and CH_x radicals on anatase (001) and the influence of oxygen vacancies // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119, 9. P. 4908–4921.

УДК 546.56-121 + 544.6.018.4 + 669.68

О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ¹,
М. А. ШИКУН²**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЛОВЯННЫХ
ПОКРЫТИЙ ИЗ НЕВОДНОГО РАСТВОРА,
СОДЕРЖАЩЕГО ХОЛИНХЛОРИД**¹ *НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь*² *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Предложены новые составы хлоридных и сульфатных неводных растворов с трехкомпонентным смешанным растворителем, содержащим холинхлорид, этиленгликоль, мочевины в соотношении молярных концентраций 1 : 1 : 1, позволяющие электрохимически осаждать оловянные покрытия со скоростью 1,6 и 2,1 мкм · ч⁻¹ с выходами олова по току 54 и 70 % соответственно. Растворы характеризуются устойчивостью до полугода и возможностью многократной корректировки. Выявлено, что сульфатные растворы — более вязкие в сравнении с хлоридными. Это является причиной формирования неплотно упакованных оловянных покрытий. Показано, что при наличии воды в трехкомпонентном растворителе в количестве от 0,2 до 0,7 масс. % параллельно с восстановлением олова(II) происходит восстановление водорода.

New compositions of non-aqueous chloride and sulfate solutions with ternary mixed solvent, containing choline chloride, ethylene glycol and urea in molar ratio 1 : 1 : 1 are proposed which provide to obtain tin coatings with a rate of 1.6 and 2.1 μ · h⁻¹ and current density of 54 and 70 %. Solutions are characterized by stability up to six months and the possibility of multiple adjustments. It was found that sulfate solutions are more viscous than chloride solutions, which is the reason for the formation of loosely packed tin coatings. It is shown that the presence of water in ternary mixed solvent in an amount of 0.2—0.7 wt. % promotes hydrogen reduction together with tin(II) reduction.

Ключевые слова: электроосаждение; олово; неводный раствор; холинхлорид; циклическая вольтамперометрия.

Keywords: electrodeposition; tin; non-aqueous solution; choline chloride; cyclic voltammetry.

Оловянные покрытия обладают низкой токсичностью и высокой коррозионной устойчивостью, востребованы в электронике, пищевой промышленности, в производстве тары для хранения лаков и красок, а также анодов для литий-ионных батарей [1—3].

Для электрохимического синтеза оловянных покрытий используют сильноокислые (рН 1–3) и щелочные (рН 11–13) растворы, растворимые или инертные электроды [1]. Сильноокислые растворы содержат $0,2\text{--}0,55$ моль $\cdot$ дм^{-3} сульфата, фторобората или галогенида олова(II) и стабильны в течение не более 1 месяца [3, 4]. Скорость формирования покрытий в таких электролитах составляет от 10 до 100 $\text{мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$, выход олова по току (ВТ) достигает 65–69 %. Недостатками оловянных покрытий, синтезируемых в сильноокислых водных растворах, являются их высокая пористость из-за восстановления водорода одновременно со Sn(II) , образование вискерсов, включение в покрытие коллоидных частиц – продуктов гидролиза Sn(II) . Помимо этого, в растворах могут накапливаться соединения Sn(IV) , образующиеся при окислении Sn(II) растворенным кислородом или в прианодной области. Частично ряд недостатков устраняется путем введения в раствор поверхностно-активных веществ (фенол, желатина, бета-нафтол, крезол) или путем термообработки готовых покрытий.

Щелочные растворы с рН 8–11 содержат $0,3\text{--}0,5$ моль $\cdot$ дм^{-3} Sn(IV) в виде гидроксостаннатных или пирофосфатных комплексов [1, 5]. Такие растворы позволяют осаждать качественные покрытия на детали сложной формы со скоростью 5–50 $\text{мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$ и характеризуются ВТ 40–85 % [3]. Присутствие соединений Sn(II) , которые могут образовываться в результате неполного восстановления Sn(IV) , в щелочных растворах вызывает формирование губчатых покрытий.

Как щелочные, так и сильноокислые растворы оловянирования неустойчивы из-за гидролиза соединений олова, который усиливается в прикатодной области электролита в результате восстановления ионов водорода из воды. Адсорбирующиеся из объема раствора или образующиеся непосредственно на поверхности катода гидроксосоединения Sn(II, IV) либо пассивируют поверхность растущего покрытия, либо резко ухудшают его структуру и свойства.

В связи с многочисленными недостатками водных растворов большой интерес представляет разработка неводных растворов оловянирования. Известны растворы оловянирования, в которых в качестве растворителей используют пропиленгликоль, этиленгликоль (EG) [6, 7], дихлорметан [8], ионные жидкости [9], бинарные эвтектические смеси состава холинхлорид (ChCl) – EG [10, 11] и ChCl – мочевины (U) [12, 13]. Недостаток неводных растворов, в частности тех, в которых растворителем являются эвтектические смеси на основе ChCl , – низкая скорость формирования покрытий, обусловленная высокой вязкостью и низкой электропроводностью. Так, динамическая вязкость эвтектической смеси ChCl – EG при 20 ± 2 °C составляет 52,1 мПа $\cdot$ с, что более чем в 5 раз выше вязкости воды (10,0 мПа $\cdot$ с) [14]. Необходимо отметить, что вязкость неводных растворов уменьшается с повышением температуры раствора, добавлением воды и растворением в них солей до определенного предела, после которого она возрастает, и в каждом конкретном случае предел определяется

экспериментальным путем [15]. Следовательно, варьируя состав смешанного растворителя и концентрацию вводимых в него компонентов, можно уменьшить вязкость и увеличить ВТ.

Цель работы заключалась в определении возможности и условий электрохимического синтеза покрытий из олова в неводных растворах на основе смешанного трехкомпонентного растворителя, включающего ChCl , EG, U, при использовании в качестве источника металла хлорида или сульфата олова(II), а также в установлении характера влияния природы аниона соли Sn(II) на скорость формирования покрытия, выход олова по току и морфологию поверхности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимический синтез покрытий из олова проводили в растворе с трехкомпонентным растворителем, содержащим ChCl , EG, U, при соотношении молярных концентраций 1 : 1 : 1, используя в качестве источника металла $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (хлоридный раствор) и SnSO_4 (сульфатный раствор) в концентрациях (C) от 0,05 до 0,25 моль $\cdot$ дм^{-3} . Увеличение концентраций солей олова(II) свыше 0,25 моль $\cdot$ дм^{-3} приводило к резкому возрастанию вязкости электролита или было невозможным по причине малой растворимости соединений Sn(II) . Следует подчеркнуть, что при растворении кристаллогидрата $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в раствор попадала кристаллизационная вода. Вода также содержалась в исходных компонентах растворителя. Количество воды в растворе в зависимости от концентрации кристаллогидрата не превышало 0,7 масс. %, ее количество определяли путем осушивания растворов хлоридом кальция. Специально обезвоживание трехкомпонентного растворителя не проводили, поскольку, согласно результатам, приведенным в работе [16], в обезвоженной трехкомпонентной смеси происходят катодные превращения ChCl , в результате которых образуются ацетальдегид, этанол, триметиламин, метиленхлорид, дихлорметан, хлороформ, 2-метил-1,3-диоксолан, являющиеся продуктами катодных превращений ChCl . По данным работы [16] наличие воды подавляет электролиз ChCl . Количество компонентов растворителя было подобрано таким образом, чтобы сохранить соотношение молярных концентраций ChCl и веществ – «доноров водородной связи», – равное 1 : 2, для получения эвтектической смеси [17].

Для электрохимического осаждения оловянных покрытий использовали источник тока Б5-44. Электролиз осуществляли в гальваностатическом режиме при плотностях тока (j) от 1 до 3 $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$. В качестве катода применяли медную фольгу (99,99 ат. %) с покрытием Ni–P толщиной не менее 3 мкм, в качестве анода – платиновую пластину (99,99 ат. %).

Выход металла по току и скорость формирования покрытий рассчитывали по результатам гравиметрического анализа. Морфологию поверхности покрытий из олова изучали методом сканирующей электронной микроскопии

(СЭМ, LEO-1420). Относительную вязкость растворов оценивали по времени истекания $2,0 \text{ см}^3$ воды, растворителя, а также хлоридного и сульфатного растворов с $C(\text{Sn(II)}) 0,05\text{--}0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ из стеклянной трубки с внутренним диаметром $3,5 \text{ мм}$.

Электрохимический анализ хлоридного и сульфатного неводного растворов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), используя потенциостат-гальваностат Elins П50 в стандартной трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным и серебряным псевдосравнительным электродами, а также рабочим электродом, в качестве которого использовали графит (инертный) или медную фольгу с покрытием Ni-P (активный рабочий электрод) толщиной 3 мкм .

Для определения области потенциалов, в которой не происходит электрохимического восстановления или окисления компонентов растворителя, записывали ЦВА-кривые для инертного и активного рабочих электродов как для трехкомпонентного растворителя, так и при добавлении в него воды в количестве до $13 \text{ масс. \%}$. ЦВА-кривые в растворах, содержащих соединения Sn(II) , записывали только для активного рабочего электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез покрытий в гальваностатическом режиме. Как в хлоридном, так и в сульфатном неводных растворах оловянирования формируются однотонные матовые серые с хорошей адгезией к подложке покрытия во всем диапазоне концентраций Sn(II) при значениях плотности тока от 1 до $3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Необходимо отметить, что все изученные в работе растворы устойчивы в течение полугода и более и легко корректируются путем внесения соли олова(II).

При снижении плотности тока до $0,5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ скорость роста покрытий становится крайне низкой, а повышение j до $4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ведет к образованию темных дендритов на катоде. В хлоридном и сульфатном растворах ВТ растет при повышении концентрации Sn(II) и снижении j (рис. 1, а, в). Максимальные ВТ наблюдаются для покрытий из растворов с $C(\text{Sn(II)}) = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ при $j = 1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ и составляют 54 и 70% для хлоридного и сульфатного растворов соответственно. В таких условиях скорость формирования покрытия — $1,6$ и $2,1 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$. Максимальные скорости формирования покрытий в хлоридном и сульфатном растворах, содержащих $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ Sn(II)}$, составляют $3,9$ и $2,8 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$ при $j = 3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$, ВТ в указанных условиях не превышает 43 и 31% .

В таблице приведены значения относительной вязкости растворов с различными концентрациями сульфата и хлорида олова(II). Очевидно, что с увеличением концентрации Sn(II) от $0,05$ до $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ вязкость растворов растёт.

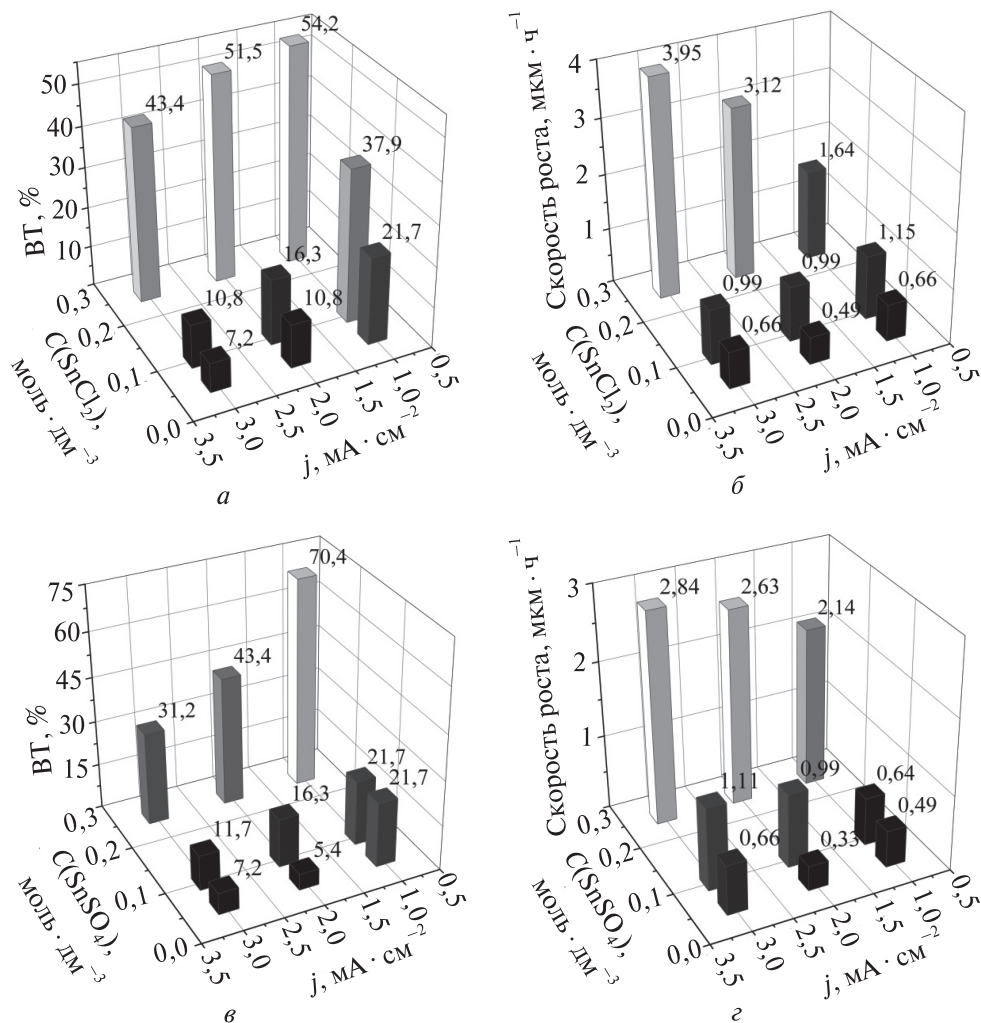


Рис. 1. Зависимости выхода металла по току (а, в) и скорости формирования покрытий (б, г) от плотности тока и концентрации Sn(II) в хлоридном (а, б) и сульфатном (в, г) растворах

Результаты оценки относительной вязкости неводных растворов

Исследуемый образец	$C(\text{Sn(II)}), \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	Время истекания из трубки, с
Вода	0	$5,8 \pm 0,2$
Растворитель без солей Sn(II)	0	$14,9 \pm 0,2$
Раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	$14,4 \pm 0,2$
	0,10	$14,2 \pm 0,2$
	0,25	$15,5 \pm 0,2$

Окончание таблицы

Исследуемый образец	$C(\text{Sn(II)}), \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	Время истекания из трубки, с
Раствор SnSO_4	0,05	$14,5 \pm 0,2$
	0,10	$15,4 \pm 0,2$
	0,25	$16,9 \pm 0,2$

Вязкость хлоридных растворов меньше, чем сульфатных, во всем изученном диапазоне концентраций солей. Установленный факт может быть связан с тем, что введение в трехкомпонентный $\text{ChCl} - \text{EG} - \text{U}$ растворитель сульфат-ионов вызывает существенную перестройку исходной системы водородных связей с образованием новой трехмерной сетки водородных связей, так как анионы SO_4^{2-} могут образовывать 4 водородные связи. Введение в растворитель хлорид-ионов разрушает исходную трехмерную систему водородных связей, но так как количество водородных связей с участием Cl^- не превышает одну, то и вязкость растворов меньше, чем сульфатных [18].

Из сравнительного анализа морфологии поверхностей оловянных покрытий, осажденных из хлоридных и сульфатных растворов, очевидно, что при низких концентрациях Sn(II) ($0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) морфология сходна, но с увеличением $C(\text{Sn(II)})$ до $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ микроструктура покрытий изменяется по-разному. Так, на поверхности покрытий, полученных при $3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ из хлоридного раствора с $C(\text{Sn(II)}) = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, присутствуют сросшиеся частицы неправильной формы с размерами от $0,6$ до $1,4 \text{ мкм}$, разделенные каналами шириной $\sim 0,1\text{--}0,2 \text{ мкм}$ (рис. 2, а), а также единичные вытянутые кристаллиты длиной $2\text{--}7 \text{ мкм}$. В покрытиях, осажденных из сульфатного раствора в аналогичных условиях, пределы размеров зерен те же, но больше доля мелких частиц, многие частицы имеют форму кубов, отсутствуют вытянутые кристаллиты (рис. 2, б).

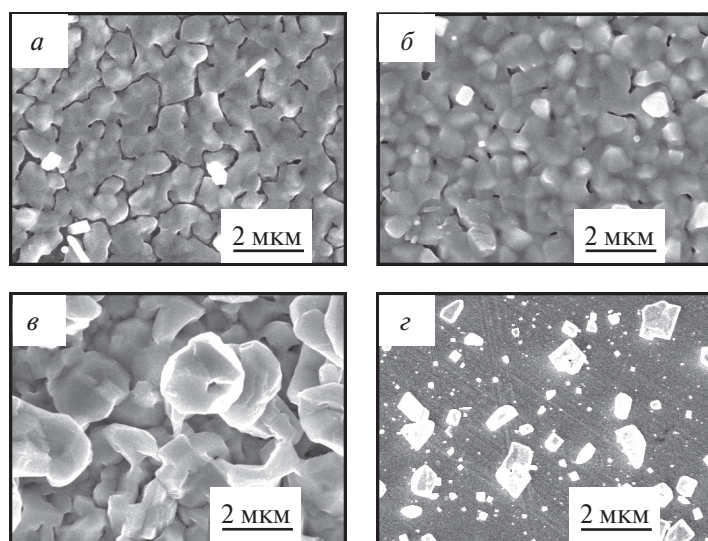


Рис. 2. СЭМ-снимки поверхности оловянных покрытий, полученных при плотности тока $3 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ из хлоридного (а, в) и сульфатного (б, г) растворов, содержащих $0,05$ (а, б) и $0,25$ (в, г) $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ Sn(II)

При повышении концентрации SnCl_2 до $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, образуются неплотно упакованные крупные ($1,0\text{--}3,2 \text{ мкм}$) пяти- и шестигранные частицы (рис. 2, *в*). В сульфатном растворе при таких же условиях формируются покрытия из массива мелких плотноупакованных частиц размером до $0,2 \text{ мкм}$ с вкраплениями из редких, крупных, многогранных зерен с размерами от $0,1$ до $2,0 \text{ мкм}$ (рис. 2, *г*). Такая морфология покрытия, полученного из электролита с повышенной до $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ концентрацией SnSO_4 , может быть следствием диффузионных затруднений электроосаждения олова из раствора, обусловленных наиболее высокой вязкостью (см. таблицу).

Электрохимические исследования. Для трехкомпонентного растворителя без ионов Sn(II) на ЦВА-кривых, характеризующих поведение инертного и активного электродов (рис. 3, *а*, кривые 1, 3), в катодной и анодной областях наблюдаются токи, обусловленные электролизом воды, внесенной в систему с компонентами растворителя. Добавление к смешанному растворителю воды в количестве до 13 масс. % ведет к возрастанию в несколько раз (в сравнении с раствором без воды) плотностей токов в катодной и анодной областях при потенциалах меньше $-1,5 \text{ В}$ и больше $+1,5 \text{ В}$ (рис. 3, *а*, кривая 2). На поверхности активного электрода разложение воды в катодной области происходит при значительно большем потенциале (от $-1,0 \text{ В}$). Выделение кислорода на поверхности активного электрода сопровождается его окислением и растворением, о чем свидетельствуют как появление пузырьков газа на рабочем электроде, изменение цвета (потемнение) электрода, так и появление зеленого окрашивания раствора в приэлектродной области из-за перехода в раствор никеля(II). Таким образом, наличие воды в электролите даже в количестве до 0,2 масс. % (такое количество воды содержится в смешанном растворителе из-за гигроскопичности EG и ChCl) объясняет, что ВТ не достигает 100 %, поскольку часть электричества затрачивается на выделение водорода.

ЦВА-кривые для хлоридного и сульфатного растворов оловянирования снимали в электрохимическом окне при потенциалах, не приводящих к каким-либо превращениям растворителя. На ЦВА-кривых для активного электрода в хлоридном и сульфатном растворах кроме восстановления олова(II), начинающегося при потенциалах $-(0,24\text{--}0,26) \text{ В}$, наблюдаются дополнительные пики в области $-(0,80\text{--}0,95) \text{ В}$, которые, по мнению авторов работы [19], обусловлены электрохимическим восстановлением растворенного кислорода на свежесоажденной поверхности олова.

Это предположение подтверждено в эксперименте с получением ЦВА-кривых для активного рабочего электрода в растворах после деаэрирования аргоном — пики в области $-(0,80\text{--}0,95) \text{ В}$ исчезают (рис. 3, *в*). Из сравнения ЦВА-кривых для сульфатного и хлоридного растворов оловянирования очевидно, что величины плотностей токов в максимумах катодных и анодных пиков и их площади близки, т. е. мало зависят от природы используемой соли — катодные и анодные кривые в исследуемом диапазоне потенциалов налагаются друг на друга (рис. 3, *б*).

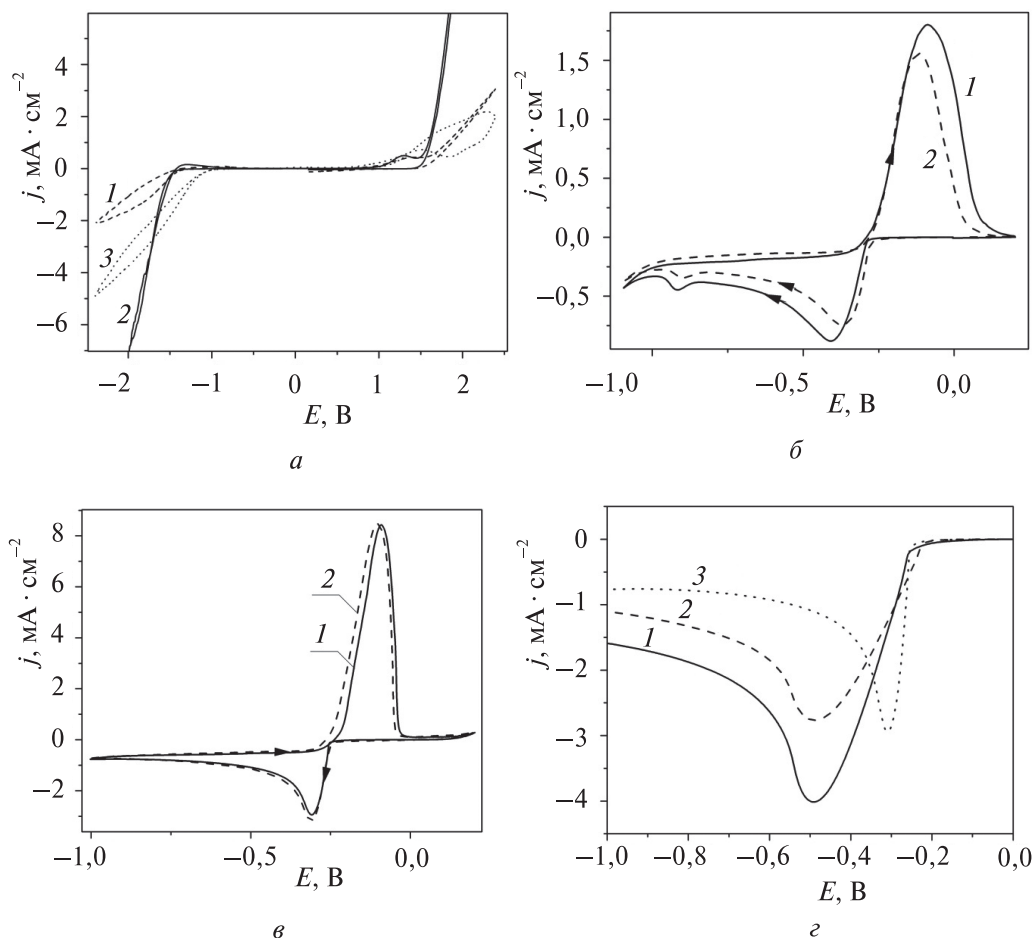


Рис. 3. ЦВА-кривые:

a — для инертного (1, 2) и активного (3) рабочих электродов в растворителе (1, 3) и при добавлении в растворитель воды до 13 масс. % (2); *б, в, г* — для активного рабочего электрода;
б — хлоридный (1) и сульфатный (2) растворы с $C(\text{Sn(II)}) = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
в — хлоридный (1) и сульфатный (2) растворы после деаэрирования;
г — хлоридный (1) и сульфатный (2, 3) растворы с $C(\text{Sn(II)}) = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ (1, 2) и с $C(\text{Sn(II)}) = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ (3)

Сравнение катодных сканов вольтамперных кривых для сульфатного и хлоридного растворов с увеличенной концентрацией солей до $0,25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ свидетельствует о том, что плотность тока в максимуме катодного пика ($-0,5 \text{ В}$) больше для хлоридного раствора в 1,5 раза, чем для сульфатного (рис. 3, *г*, кривые 1, 2). Данный факт может быть вызван диффузионными затруднениями, обусловленными повышенной вязкостью сульфатного раствора [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность электроосаждения оловянных покрытий в неводных растворах с трехкомпонентным растворителем, включающим ChCl-EG-U в соотношении молярных концентраций 1 : 1 : 1, при использовании в качестве источника олова(II) его солей – хлорида или сульфата.

Установлено, что все изученные в работе растворы устойчивы в течение полугода и более и легко корректируются путем внесения соли олова(II).

Наиболее высокий выход олова по току, равный 54 и 70 %, достигнут при осаждении этого металла из хлоридного и сульфатного растворов при наиболее высокой концентрации Sn(II) 0,25 моль $\cdot$ дм^{-3} и малой плотности тока 1 мА $\cdot$ см^{-2} . Скорость формирования покрытий при этом составляет 1,6 и 2,1 мкм $\cdot$ ч^{-1} соответственно.

Наибольшая скорость осаждения покрытий $\sim 3\text{--}4$ мкм $\cdot$ ч^{-1} обеспечивается в сульфатном и хлоридном растворах при концентрации Sn(II) 0,25 моль $\cdot$ дм^{-3} и высокой плотности тока 3 мА $\cdot$ см^{-2} . При этих условиях выход олова по току понижен до 31 и 43 %.

Причинами того, что выход олова по току не достигает 100 %, являются как выделение водорода из остаточной воды (в количестве не более 0,7 масс. %), так и относительно высокая вязкость растворов, превышающая почти в 3 раза вязкость воды.

Из предложенных растворов на основе смеси ChCl-EG-U , содержащих хлорид или сульфат олова(II), осаждаются мелкозернистые плотно-упакованные покрытия с зернами размером в основном не более 2 мкм, гранулометрический состав которых зависит от природы аниона соли Sn(II) , ее концентрации и плотности тока.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Gamburg Y. D., Zangari G.* Theory and practice of metal electrodeposition. Springer Science & Business Media, 2011.
2. *Daobao C., Jian L., Ximei Y.* [et al.]. Tin-based alloy anode materials for lithium ion batteries // *Prog. Chem.* 2012. Vol. 24, № 8. P. 1466–1476.
3. *Walsh F. C., Low C. T. J.* A review of developments in the electrodeposition of tin // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 288. P. 79–94.
4. *Rudnik E., Wloch G.* Studies on the electrodeposition of tin from acidic chloride–gluconate solutions // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 265. P. 839–849.
5. *Broggi R. L., De Oliveira G. M., Barbosa L. L.* [et al.]. Study of an alkaline bath for tin deposition in the presence of sorbitol and physical and morphological characterization of tin film // *J. Appl. Electrochem.* 2006. Vol. 36, № 4. P. 403–409.
6. *Maltanova H. M., Vorobyova T. N., Vrublevskaya O. N.* Electrodeposition of tin coatings from ethylene glycol and propylene glycol electrolytes // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 254. P. 388–397.
7. *Pallaro M., Moretto F. L., Panzeri G.* [et al.]. Sn-Cu codeposition from a non-aqueous solution based on ethylene glycol for wafer-bonding applications: direct and pulse electroplating // *T. I. Met. Finish.* 2018. Vol. 96, № 5. P. 265–268.

8. Lodge A. W., Hasan M. M., Bartlett P. N. [et al.]. Electrodeposition of tin nanowires from a dichloromethane based electrolyte // RSC Adv. 2018. Vol. 8, № 42. P. 24013–24020.
9. Hsu C. H., Yang C. H., Wang Y. C. [et al.]. Nanostructured tin electrodeposited in ionic liquid for use as an anode for Li-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2014. Vol. 2, № 39. P. 16547–16553.
10. Ghosh S., Roy S. Characterization of tin films synthesized from ethaline deep eutectic solvent // Mater. Sci. Eng. B. 2014. Vol. 190. P. 104–110.
11. Fashu S., Khan R. Electrodeposition of ternary Zn–Ni–Sn alloys from an ionic liquid based on choline chloride and their characterisation // T. I. Met. Finish. 2016. Vol. 94, № 5. P. 237–245.
12. Salomé S., Pereira N. M., Ferreira E. S. [et al.]. Tin electrodeposition from choline chloride based solvent: Influence of the hydrogen bond donors // J. Electroanal. Chem. 2013. Vol. 703. P. 80–87.
13. Fashu S., Khan R., Zulfiqar S. Ternary Zn–Mn–Sn alloy electrodeposition from an ionic liquid based on choline chloride // T. I. Met. Finish. 2017. Vol. 95, № 4. P. 217–225.
14. Mjalli F. S., Ahmed O. U. Ethaline and Glyceline binary eutectic mixtures: characteristics and intermolecular interactions // Asia Pac. J. Chem. Eng. 2017. Vol. 12, № 2. P. 313–320.
15. Niedermeyer H., Hallett J. P., Villar-Garcia I. J. [et al.]. Mixtures of ionic liquids // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41, № 23. P. 7780–7802.
16. Haerens K., Matthijs E., Binnemans K. [et al.]. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues // Green Chem. 2009. Vol. 11, № 9. P. 1357–1365.
17. Abbott A. P., Boothby D., Capper G. [et al.]. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, № 29. P. 9142–9147.
18. Фалков Ю. Я., Грищенко В. Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Київ : Наук. думка, 1985.
19. Patil I. M., Swami A., Chavan R. [et al.]. Hexagonal Boron Nitride-Supported Crystalline Manganese Oxide Nanorods/Carbon: A Tunable Nanocomposite Catalyst for Dioxygen Electroreduction // ACS Sustain. Chem. Eng. 2018. Vol. 6, № 12. P. 16886–16895.
20. Popescu A. M., Cojocaru A., Donath C. [et al.]. Electrochemical study and electrodeposition of copper (I) in ionic liquid-reline // Chem. Res. Chinese U. 2013. Vol. 29, № 5. P. 991–997.

Поступила в редакцию 09.09.2019

УДК 541.124:542.952.6:547.313

Т. В. ГАЛКОВСКИЙ, Н. В. БОГОМАЗОВА,
И. М. ЖАРСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК ОКСОСУЛЬФИДА ОЛОВА(II) МЕТОДОМ SILD

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Методом SILD (последовательное ионное осаждение) получены тонкие полупроводниковые пленки оксосульфида олова толщиной от 100 нм до 1 мкм при варьировании количества циклов наслаивания от 10 до 100. Зафиксирован экстремальный характер влияния количества циклов наслаивания на толщину, химический состав и структурные особенности получаемых пленок. Показано, что пленки толщиной порядка 1 мкм состоят из частиц размерами от 70 нм до 300 нм. Стоichiометрический состав пленок варьируется от $\text{SnS}_{0,1}\text{O}_{0,8-0,9}$ (повышенная толщина, 50–70 циклов наслаивания) до $\text{SnS}_{0,2-0,4}\text{O}_{1-1,8}$ (пониженная толщина, 10–40 или 80–100 циклов наслаивания). Наиболее высокое поверхностное электросопротивление порядка 360 Ом/□ имеют субмикронные пленки приблизительного состава $\text{SnO}_{0,9}\text{S}_{0,1}$.

The SILD (Successive Ionic Layer Deposition) method was used to produce thin semiconductor tin oxosulfide films with a thickness in a range of 100 nm – 1 μm by varying the number of laminating cycles from 10 to 100. The extreme character of cycles number influence on films thickness, chemical composition and structural features was recorded. Films with a thickness of 1 μm consist of particles with sizes ranging from 70 nm to 300 nm. The stoichiometric composition of films can be changed from $\text{SnS}_{0,1}\text{O}_{0,8-0,9}$ (increased thickness, 50–70 cycles) to $\text{SnS}_{0,2-0,4}\text{O}_{1-1,8}$ (reduced thickness, 10–40, 80–100 cycles). Submicron films with approximate composition of $\text{SnO}_{0,9}\text{S}_{0,1}$ have the highest superficial resistance about 360 Ohms/□.

Ключевые слова: пленки полупроводниковые; оксосульфид олова; SILD; структура; скорость осаждения; элементный состав; электросопротивление.

Keywords: semiconductor films; tin oxosulfide; SILD; structure; deposition rate; elemental composition; electric resistance.

Создание современных микро- и нанoeлектронных устройств зачастую сопряжено с выполнением ряда специфических требований, предъявляемых к функциональным пленочным элементам и структурам, включая сложный химический состав формируемых пленок, заданную морфологию частиц или пространственную структуру пленочных объектов. Упорядоченные микро- и наноразмерные пленки и гетероструктуры используются для создания транзисторов с высокой подвижностью электронов, лазеров, фотоэлементов, светодиодов и других электронных устройств. Совершенствование этих при-

боров во многом связано с поиском перспективных материалов и технологий их получения в заданном структурно-химическом состоянии.

К перспективным бюджетным материалам для микро- и нанoeлектроники сегодня наряду с достаточно хорошо изученными оксидами олова можно отнести сульфиды олова(II) [1–4]. Моносulfид SnS характеризуется высоким значением коэффициента оптического поглощения в видимой и ближней инфракрасной области спектра на уровне 10^4 – 10^5 см⁻¹ и повышенным значением ширины запрещенной зоны. Она составляет в зависимости от структурно-химического состояния материала 1,1–1,8 эВ [5], что близко к значению E_g для Si и GaAs. Это открывает возможность использовать сульфид олова(II) в качестве функционального материала пленочных и гетероструктурных оптоэлектронных преобразователей, включая тонкопленочные фотоэлементы [6–8], вместо более токсичных традиционных сульфида и теллурида кадмия. Интересными предложениями для экономичных фотоэлементов являются также гетеропереходы на основе оксидных и сульфидных пленок одного и того же металла, например меди или олова [9], или разных металлов, например сульфида олова и оксида цинка [10]. Кроме того, достаточно активно исследуются смешанные оксидно-сульфидные пленки состава $Me_xS_yO_z$ [11, 12]. Возможность варьирования соотношения оксидной и сульфидной составляющей в этих материалах позволяет управлять такими важными параметрами полупроводника, как электросопротивление, ширина запрещенной зоны и тип проводимости, поскольку они существенно различаются. К примеру, для более узкозонного SnS характерен *p*-тип, а для более широкозонного SnO₂ – *n*-тип проводимости [9, 10].

Получение стехиометрических пленок сульфидов или оксосульфидов олова затруднено из-за термической и химической неустойчивости в окислительной среде, а также склонности к гидролизу ионов олова и серосодержащих ионов в водной среде. Сегодня разработан ряд методов получения пленок сульфидов олова. К наиболее распространенным можно отнести вакуумные методы [13, 14], химическое и электрохимическое осаждение [15–19] и сульфуризацию олова с использованием различных прекурсоров, включая тиацетамид CH₃CSNH₂, тиомочевину CSN₂H₄ или тиосульфат натрия Na₂S₂O₃ [20, 21]. Однако многие из этих методов либо предполагают использование сложного оборудования, либо не позволяют обеспечить достаточно высокую воспроизводимость формирования субмикронных функциональных слоев.

В рамках развития нанотехнологических процессов разрабатывают новые газофазные и жидкофазные методы прецизионного наслаивания пленок, основанные на необратимой хемосорбции монослоев атомов, молекул, ионов или других частиц. Среди них наиболее технологичным, а также достаточно хорошо воспроизводимым является жидкофазный метод SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) или SILD (Successive Ionic Layer Deposition) [22]. Данный метод основан на последовательном чередовании операций необратимой хемосорбции ионов на поверхности подложки при ее обработке

в растворах катионного, а также анионного прекурсоров и операций очистки поверхности от избыточных частиц, более слабо связанных с поверхностью за счет физической адсорбции. Метод послойного синтеза перспективен для разработки воспроизводимых технологий формирования наноразмерных структур для электроники, включая фоточувствительные пленки и гетеропереходы на основе сульфидов Zn, Cd и Sn [23–25]. При этом в литературе мало представлено сведений о путях регулирования микроструктуры и состава пленок сульфидов и оксосульфидов олова(II), полученных методом SILD.

Цель исследования – формирование нано- и микроструктурных слоев полупроводниковых сульфидов или оксосульфидов олова(II) методом SILD на планарных прозрачных подложках, а также изучение влияния количества циклов обработки на микроструктуру, состав и электрические свойства пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки осаждали методом SILD на предварительно подготовленные стеклянные подложки с нанесенным на них электропроводящим слоем ИТО состава $\text{In}_{1,8}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_3$. Для этого подложки последовательно обрабатывали в растворах катионных и анионных прекурсоров с промежуточной промывкой деионизованной водой. Для формирования пленок в качестве катионных прекурсоров использовали 0,01–0,1 М растворы SnCl_2 при pH 2–3, а в качестве анионных прекурсоров – 0,01–0,1 М растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при pH 6–8. Продолжительность обработки на каждом этапе, включая промывки, составляла 30 с. Количество циклов наслаивания варьировали от 10 до 100, после чего подложки с пленками термически обрабатывали при температуре не выше 350 °С в течение 30–60 мин.

Полученные пленочные структуры изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), спектрофотометрии, ИК-Фурье спектроскопии, гравиметрии, двухзондовым резистивным методом в воздушной среде. В частности, микрофотографии поверхности и сколов образцов были получены на растровом электронном микроскопе Vega-3 с разрешением до 5 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ. EDX исследование проводили на приборе Quantex 200 фирмы Brucker, глубина зондирования до 1,5 мкм и более. Спектры оптического пропускания получали в диапазоне длин волн 300–700 нм на спектрофотометре Metertech sp8001. ИК-спектры отражения-пропускания были получены на ИК-Фурье микроскопе-спектрометре Nicolet iN10 с использованием кристалла Ge (угол падения излучения 45°) методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Использование данного метода позволяет анализировать микро- и наноразмерные твердофазные пленки и представлять их в виде удобных для интерпретации спектров пропускания в диапазоне волновых чисел 650–4000 см^{-1} . Омические зондовые измерения осуществляли двухконтактным методом после нанесения системы серебряных

электродов, которая позволяла на электропроводящей подложке ИТО/стекло измерять как поверхностное электросопротивление пленки, так и контактное сопротивление границы пленка/подложка при помощи универсальных цифровых вольтметров с диапазоном измерений от 0,01 Ом до 20 МОм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения процессов наслаивания тонких пленок сульфида или оксосульфида олова(II) проведена серия экспериментов, в ходе которых количество циклов SILD-обработки увеличивалось от 10 до 100. Анализ СЭМ-изображений поверхности и сколов пленок, полученных после термообработки, показал, что во всех опытах происходит формирование сплошного покрытия на поверхности подложки. Изображения сколов полученных структур (рис. 1) указывают на заметные морфологические и топологические различия между сформированными слоями. В частности, низкопористые слои с размером сферических структурных элементов порядка 20–30 нм наблюдались в тонких пленках, сформированных при относительно небольшом количестве циклов обработки (10–30, рис. 1, *а*) или, наоборот, при большом их числе (80–100, рис. 1, *г*). Образование ограненных кристаллитов с размерами более 70 нм выявлено в приповерхностном слое пленок толщиной не менее 100 нм (рис. 1, *б, в*), полученных в результате 40–70 циклов обработки. Такие пленки имеют повышенную пористость и шероховатость. Пленки наибольшей толщины формируются при 70-кратном повторении циклов обработки (рис. 1, *в*). В этом случае толщина слоя составляет около 1 мкм. Средний размер сферических частиц, образующих структурную матрицу, как и в случае тонких пленок, не превышает 20–30 нм, а максимальный размер ограненных кристаллитов достигает 300 нм, что превышает толщину низкопористой матричной части пленки.

Таким образом, анализируя структурные особенности полученных пленок, можно отметить, что при последовательном наслаивании в результате 10–30 циклов обработки на поверхности подложки образуются наноструктурированные низкопористые пленки толщиной до 100 нм (рис. 1, *а*). При дальнейшем увеличении количества циклов обработки до 50–70 образуются пленки толщиной 0,3–0,9 мкм, структуру которых можно назвать матрично-кристаллитной (рис. 1, *б, в*), поскольку в них наряду с разрыхлением наноструктурированной матричной части пленки наблюдается рост на ее поверхности достаточно крупных кристаллитов размером свыше 100 нм. Причем в случае 80–100 циклов обработки образования кристаллитов на поверхности пленки не наблюдается (рис. 1, *г*).

Анализ зависимости между геометрической толщиной пленки и количеством циклов SILD-осаждения проведен по СЭМ-изображениям сколов полученных структур (см. рис. 1). При обработке экспериментальных данных

учитывалось наличие на стеклянной пластине электропроводящего слоя ИТО толщиной около 40 нм (см. рис. 1, *a*). Параллельно проводились гравиметрические и спектрофотометрические измерения, позволяющие судить о количестве осажденного материала.

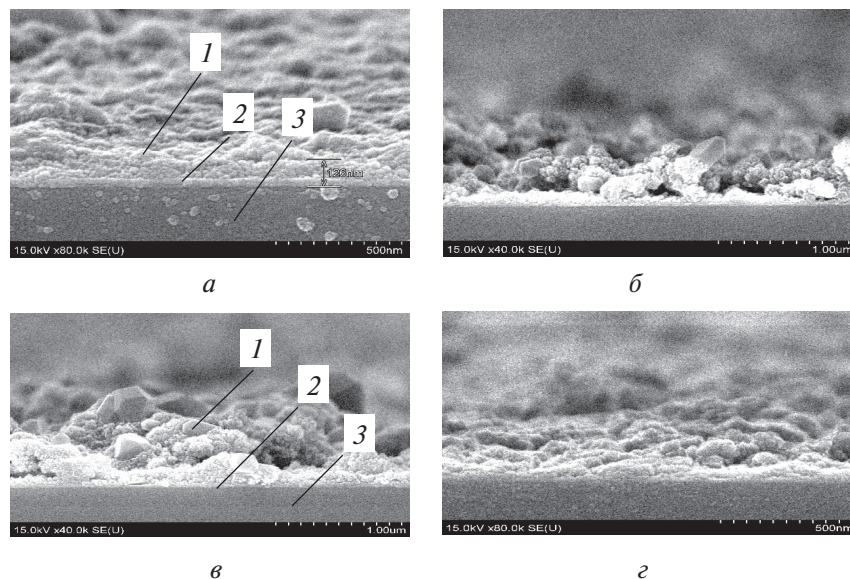


Рис. 1. СЭМ-изображения структур $\text{SnO}_x\text{S}_y/\text{ITO}/\text{стекло}$ при количестве циклов обработки:

a – 30; *б* – 50; *в* – 70; *г* – 90; 1 – пленка SnO_xS_y ; 2 – пленка ИТО; 3 – стекло

Различными методами установлен экстремальный характер зависимости толщины пленок, а также их оптического пропускания и массы от количества циклов наслаивания (рис. 2). Точка экстремума всех этих зависимостей соответствует случаю 70 циклов обработки, при котором геометрическая толщина (0,9 мкм) по данным электронной микроскопии, удельный привес по данным гравиметрии (0,52 мг/см²) и оптическое пропускание при длине волны 600 нм (33 %) по данным спектрофотометрии указывают на образование наиболее толстой, массивной и малопрозрачной пленки. Наиболее резкие изменения характеристик полученных пленок происходят при 50–80 циклах наслаивания. Представляется, что незначительное увеличение толщины и массы пленки при увеличении числа циклов наслаивания от 10 до 40 (рис. 2, кривые 2, 3) может быть связано с кинетическим торможением этапа формирования плотного матричного подслоя, когда на поверхности происходит заполнение и уплотнение переходных слоев границы раздела пленка-подложка. Значительный прирост толщины и массы пленки в процессе 50–70-кратной обработки подложки, с одной стороны, может быть обусловлен облегчением процессов осаж-

дения пленки на химически родственной поверхности. С другой стороны, в этих случаях возможна реализация комбинированного ионно-коллоидного механизма наслаивания, чему благоприятствуют шероховатая поверхность, а также увеличение времени эксплуатации склонных к гидролизу растворов-прекурсоров. Достаточно резкое уменьшение толщины пленок при увеличении количества циклов обработки свыше 70 может быть обусловлено механическим удалением структурных элементов, преимущественно ограненных кристаллитов, с поверхности подложки. Такому процессу способствуют существенная пористость более толстых покрытий и достаточно длительная динамическая обработка в водных средах при наслаивании.

С практической точки зрения важным показателем формирования функциональных слоев является значение скорости осаждения. В данной работе оценивалась отно-

сительная скорость наслаивания (нм/цикл), приведенная к количеству циклов обработки, а также абсолютная линейная скорость (нм/мин), при расчете которой учитывалась полная продолжительность процесса наслаивания, включая операции промывки. Полученные значения относительной скорости осаждения 2–13 нм/цикл (табл. 1) в случае пленок повышенной толщины существенно превышают теоретические значения порядка 0,3–1 нм/цикл, соответствующие механизму монослойного ионного осаждения [21]. Это, вероятнее всего, обусловлено реализацией смешанного механизма ионно-коллоидного наслаивания частиц из растворов-прекурсоров. Такой результат на практике позволяет варьировать условия формирования функциональных слоев для достижения заданной технологической задачи, включая либо медленное ионное наслаивание наноразмерных низкопористых покрытий, либо быстрое ионно-коллоидное наслаивание субмикронных слоев повышенной пористости и шероховатости. Абсолютные значения скорости осаждения на уровне 5 нм/мин сопоставимы со скоростью процессов вакуумного напыления.

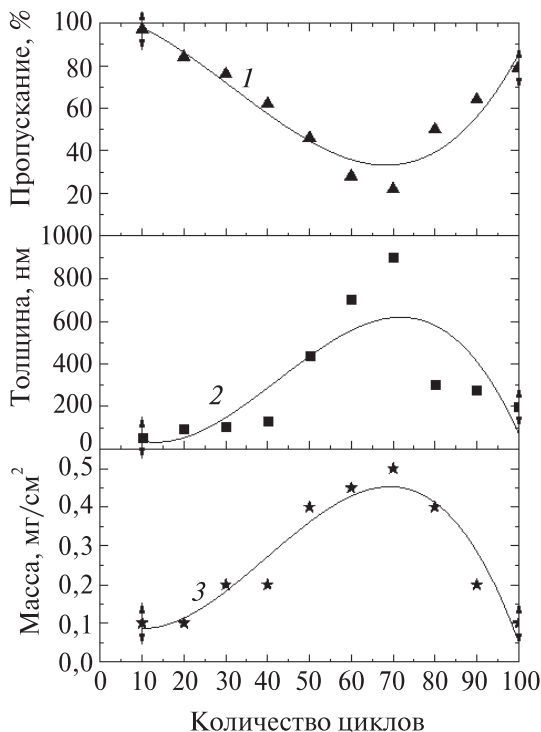


Рис. 2. Зависимость характеристик пленок SnO_xS_y от количества циклов обработки:

1 – оптическое пропускание, %;
2 – толщина, нм; 3 – масса, мг/см²

Таблица 1

Физико-химические параметры пленок SnO_xS_y

Количество циклов обработки	Средняя толщина, нм	Скорость осаждения		Расчетный состав	Поверхностное электро-сопротивление, Ом/□
		относительная, нм/цикл	абсолютная нм/мин		
10	35	3,5	1,7	$\text{SnO}_{1,02}\text{S}_{0,41}$	220
20	40	2,0	1,0	$\text{SnO}_{0,59}\text{S}_{0,20}$	230
30	85	2,8	1,4	$\text{SnO}_{0,62}\text{S}_{0,10}$	244
40	130	3,2	1,6	$\text{SnO}_{0,60}\text{S}_{0,12}$	260
50	410	8,2	4,1	$\text{SnO}_{0,88}\text{S}_{0,08}$	360
60	700	11,7	5,8	$\text{SnO}_{0,81}\text{S}_{0,08}$	355
70	900	12,9	6,4	$\text{SnO}_{0,85}\text{S}_{0,08}$	362
80	310	3,9	1,9	$\text{SnO}_{0,87}\text{S}_{0,06}$	320
90	290	3,2	1,6	$\text{SnO}_{1,47}\text{S}_{0,16}$	300
100	180	1,8	0,9	$\text{SnO}_{1,84}\text{S}_{0,18}$	288

Согласно данным EDX во всех образцах наряду с атомами, входящими в состав стекла и пленки ИТО, присутствуют элементы SILD-осажденных слоев (Sn, O и S) на уровне до 7 ат. % в случае наиболее толстых пленок (рис. 3, а).

Количественный анализ элементного состава непосредственно осажденных пленок проводился с учетом того, что атомы всех элементов, входящих в состав стекла и ИТО, связаны в оксиды и имеют максимальную степень окисления. Полученные таким образом данные об относительном содержании элементов в SILD-осажденных пленках (рис. 3, б) демонстрируют преобладание в них олова (20–80 циклов обработки) или кислорода (10, 90, 100 циклов обработки). Обработка этих данных позволяет предположить, что стехиометрический состав сформированных пленок (см. табл. 1) изменяется от $\text{SnO}_{0,6-0,9}\text{S}_{0,1}$ для пленок повышенной толщины (40–80 циклов наслаивания) до $\text{SnO}_{1-1,8}\text{S}_{0,2-0,4}$ для пленок пониженной толщины (10–30 и 90–100 циклов наслаивания). Монотонное уменьшение содержания олова, серы и увеличение содержания кислорода в пленках при увеличении количества циклов обработки (рис. 3, б), вероятно, обусловлено усилением влияния гидролиза в растворах-прекурсорах. Стехиометрические соотношения между обнаруженным содержанием металлического (олово) и неметаллических (кислород и сера) компонентов (см. табл. 1) наиболее точно соответствуют степени окисления олова +2 в случае пленок повышенной толщины (50–80 циклов обработки). При увеличении количества циклов обработки до 90–100 стехиометрия пленок соответствует более высокой степени окисления олова, что может быть связано с окислением ионов олова кислородом воздуха при длительных обработках.

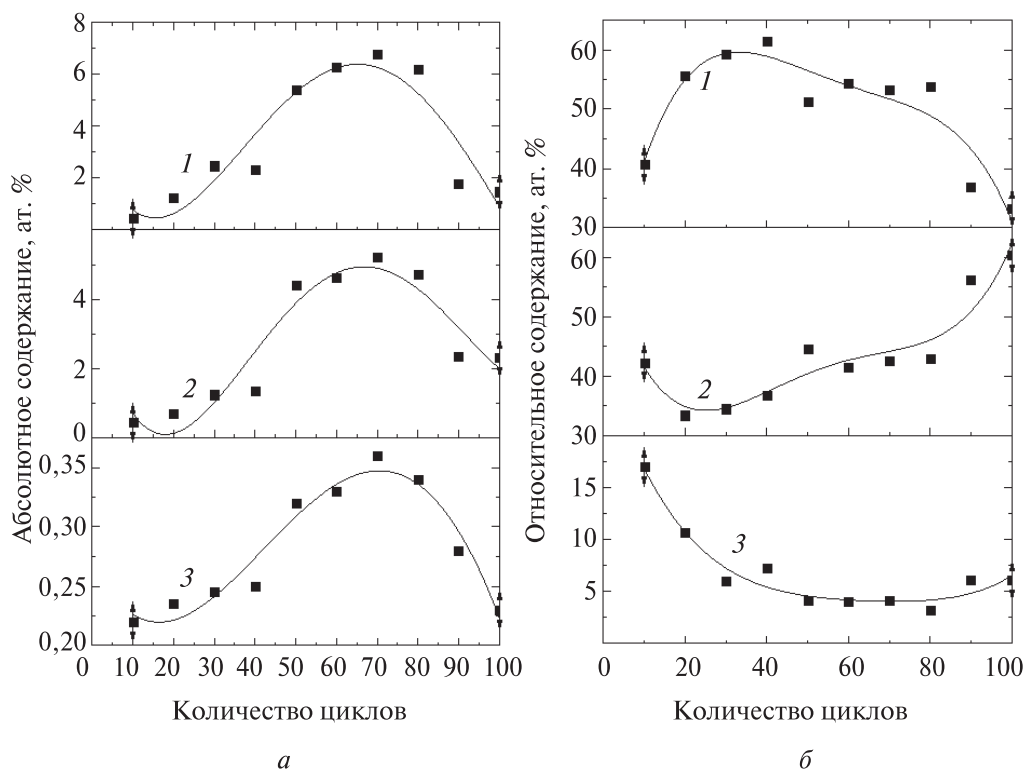


Рис. 3. Зависимость содержания атомов Sn (1), O (2) и S (3) в подложке $\text{SnO}_x\text{S}_y/\text{ITO}/\text{стекло}$ (а) и в пленке SnO_xS_y (б) от количества циклов наслаивания

Данные о химической природе полученных пленок получены также с помощью ИК-спектров отражения-пропускания для пленок повышенной толщины (40–70 циклов обработки). На полученных спектрах хорошо разрешалась линия, близкая по положению к характеристической частоте связи между кислородом и оловом $\text{Sn}-\text{O}$ (822 см^{-1}) [25]. Выявление пика, характерного для связи $\text{Sn}-\text{S}$ (488 см^{-1}), при ИК-исследованиях тонких пленок на германиевом кристалле методом НПВО невозможно по причине ограничения рабочего диапазона минимальной частотой 650 см^{-1} . Для всех исследованных пленок пик связи $\text{Sn}-\text{O}$ смещался в низкочастотную область (табл. 2), что можно объяснить присутствием в оксиде более низкочастотной связи $\text{Sn}-\text{S}$. Величина и направление смещения частоты связи $\text{Sn}-\text{O}$ согласуются с данными EDX о содержании неметаллических атомов в пленках. В частности, наиболее сильное смещение пика связи $\text{Sn}-\text{O}$ зафиксировано для пленки с повышенным содержанием серы.

Таблица 2

Данные ИК-Фурье спектроскопии и EDX для пленок SnO_xS_y

Количество циклов наслаивания	Экспериментальная частота линии Sn–O на ИК-спектре	Соотношение S : O по данным EDX
40	802	0,20
50	808	0,09
60	805	0,10
70	811	0,09

Измерялось и анализировалось поверхностное электросопротивление пленок, повышенное значение которого способствует проявлению термо- и фоточувствительности покрытия. Полученная зависимость электросопротивления от количества циклов наслаивания имеет экстремальный характер (см. табл. 1), соответствующий зависимостям толщины, массы и оптического пропускания (см. рис. 2). Максимальное поверхностное электросопротивление на уровне около 350–360 Ом/□ зафиксировано для наиболее толстых пленок. Это электросопротивление в 10–50 раз превышает электросопротивление слоя ИТО. Поскольку теоретически поверхностное электросопротивление обратно пропорционально толщине пленки, результат может быть обусловлен доминирующим влиянием состава пленок, полученных при 50–70 циклах наслаивания, который наиболее близок к стехиометрии соединений двухвалентного олова. В этом случае увеличение электросопротивления происходит при уменьшении концентрации электроактивных собственных дефектов, что характерно для оксидных и халькогенидных полупроводников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности формирования методом SILD нано- и микро-размерных пленок SnO_xS_y . Зафиксирована экстремальная зависимость толщины функционального покрытия от количества циклов наслаивания при варьировании количества циклов обработки в диапазоне 10–100. Пленки пониженной толщины (до 200 нм) имеют более плотную и однородную структуру с размером зерен 20–30 нм в отличие от пористых слоев толщиной до 1 мкм, на поверхности которых образуются кристаллиты размером 70–300 нм. Преобладание в более толстых пленках $\text{SnO}_{1-x}\text{S}_x$ оксидного компонента, а также высокая относительная скорость их осаждения (более 10 нм/цикл) позволяют предположить реализацию комбинированного ионно-коллоидного механизма наслаивания при увеличении времени эксплуатации склонных к гидролизу растворов-прекурсоров. Омическое сопротивление полученных пленок определяется их химическим составом и зависит от концентрации электроактивных

собственных дефектов в полупроводнике. В частности, наиболее высокое поверхностное электросопротивление порядка 360 Ом/□ получено для наиболее толстых стехиометричных пленок приблизительного состава $\text{SnO}_{0,9}\text{S}_{0,1}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Miles R. W., Ogah O. E., Zoppi G., Forbes I.* Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 4702–4705.
2. *Korotcenkov G., Cho B. K.* Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and Challenges // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. Vol. 2. P. 182–196.
3. *Баширов С. А., Гременок В. Ф., Иванов В. А.* Физические свойства тонких пленок SnS, полученных методом горячей стенки // *ФТП*. 2011. Т. 45, № 6. С. 765–769.
4. *Deshpande N. G., Sagade A. A., Gudage Y. G.* [et al.]. Growth and characterization of tin disulfide SnS_2 thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 436, № 1–2. P. 421–426.
5. *Patel M., Kim J., Kim Y. K.* Growth of large-area SnS films with oriented 2D SnS layers for energy-efficient broadband optoelectronics // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28. P. 1804737.
6. *Avellaneda D., Delgado G., Nair M. T. S., Nair P. K.* Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, № 15. P. 5771–5782.
7. *Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Yousefi R.* Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance // *Cur. App. Phys.* 2015. Vol. 15. P. 897–901.
8. *Kul M.* Electrodeposited SnS film for photovoltaic applications // *Vacuum*. 2014. Vol. 107. P. 213–218.
9. *Буданов А. В., Власов Ю. Н., Гречкина М. В.* [и др.]. Формирование тонкопленочных полупроводниковых гетероструктур на основе оксидов и халькогенидов олова и меди // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016. Т. 18, № 4. С. 481–486.
10. *Ан В. В.* Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики : дис. ... д-ра хим. наук : 05.16.08 / В. В. Ан. Томск, 2019. 303 с.
11. *Nakashima Y., Ichimura M.* Electrochemical deposition of $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z\text{O}$ thin films and their application for heterojunction solar cells // *Inter. J. Photoenergy*. 2012. Vol. 2012. Ar. ID 171432.
12. *Haleem A. M. A., Sugiyama M., Ichimura M.* Sulphurisation of the electrochemical deposition induim sulfide oxide thin film and its photovoltaic application // *Mater. Sciences Appl.* 2012. Vol. 3. P. 802–806.
13. *Miles R. W., Ogah O. E., Zoppi G., Forbes I.* Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 4702–4705.
14. *Yago A., Sasagava S., Akaki Y.* [et al.]. Comparison of buffer layers on SnS thin film solar cells prepared by co-evaporation // *Phys. Status Solidi C*. 2017. Vol. 14, № 6. P. 1600194.
15. *Hayakawa R., Takano Y.* Preparation of SnS films in chemical solution using microwave irradiation // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 636. P. 171–176.

16. *Shan W., Fu Z., Ma M.* Facile chemical bath synthesis nanosheets and their ethanol sensing properties // *Sensors*. 2019. Vol. 19. Ar. 2581.
17. *Kul M.* Electrodeposited SnS film for photovoltaic applications // *Vacuum*. 2014. Vol. 107. P. 213–218.
18. *Avellaneda D., Krishnan B., Rodriguez A. C.* Heat treatments in chemically deposited SnS thin films and their influence in CdS/SnS photovoltaic structures // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 2015. Vol. 26, № 8. P. 5585–5592.
19. *Zhang G., Fu Z., Wang Y., Wang H.* Facile synthesis of hierarchical SnS nanostructures and their visible light photocatalytic properties // *Adv. Powd. Techn.* 2015. Vol. 26. P. 1183–1190.
20. *Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S.* Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method // *App. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254. P. 6436–6440.
21. *Толстой В. П.* Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, № 2. С. 183–199.
22. *Ghosh B., Chowdhury S., Banerjee P., Das S.* Fabrication of CdS/SnS hetero-structured device using successive ionic layer adsorption and reaction deposited SnS // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519, № 10. P. 3368–3372.
23. *Pathan H. M., Lokhande C. D.* Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method // *Bull. Mater. Sci.* 2004. Vol. 27, № 2. P. 85–111.
24. *Bogomazova N., Gorokh G., Zakhlebayeva A.* [et al.]. Photosensitive sulfide heterostructures obtained by using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction on planar and profiled substrates // *J. Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1124. P. 081032.
25. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991.

Поступила в редакцию 02.10.2019

УДК 544-971

O. N. VRUBLEVSKAYA¹, V. P. GLIBIN²,
T. N. VOROBYOVA³

ON THE THERMODYNAMICS OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

¹*Research Institute for Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus*

²*The University of Western Ontario, London, Ontario, N6A 5B9, Canada*

³*Department of Inorganic Chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus*

Разработан новый подход, основанный на сочетании расширенной теории твердого раствора Урусова и термодинамического формализма, так называемой «многокомпонентной модели степенных рядов», для расчета термодинамических функций смешения в многокомпонентных сплавах. Реализация этого подхода в термодинамике высокоэнтропийных сплавов позволит точнее прогнозировать их формирование и улучшит предсказательную способность существующих термодинамических критериев для выбора конкретных комбинаций элементов, которые с наибольшей вероятностью образуют однофазные высокоэнтропийные сплавы.

A new approach based on the combination of the extended Urusov's theory of solid solution and the thermodynamic formalism of so-called "power series multicomponent model" for calculation of the thermodynamic functions of mixing in multicomponent alloys was developed. The implementation of this approach into thermodynamics of high-entropy alloys will more accurately predict the formation of high-entropy alloys and improve the predictable ability of the existing thermodynamic criteria for selection of specific combinations of elements which form most likely single-phase high-entropy alloys.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; однофазный твердый раствор; термодинамический формализм.

Keywords: high-entropy alloys; single-phase solid solution; thermodynamic formalism.

Discovery of a new alloy, their design and development is a crucial aspect of materials research for the growth industries such as aerospace, biomedical and energy generation and storage. Traditionally, the search of the new alloy composition was focused on the conventional alloy consisting of one or two principal components. A new way of designing alloy compositions was proposed in 2004 [1] relying on the maximization of configurational entropy, which is able to stabilize solid solution phases against intermetallic compounds formation. A new family of alloys named high-entropy alloys (HEAs) which are composed of five or more elements at, or near, equimolar ratio forming solid solutions and having one of the simple close-packed crystal structures such as face-centered-cubic (FCC), body-centered-cubic (BCC)

and hexagonal-close packed (HCP) lattices, or a duplex microstructure consisting of two simple solid solutions, has raised a large interest. That is due to their specific strength, superior mechanical performance at high temperatures, exceptional ductility and fracture toughness at cryogenic temperatures.

HEAs manifest four quite interesting effects which were classified as high entropy effects, sluggish diffusion, severe lattice distortion and “cocktail” effects [2].

The high entropy effect is the origin on which HEAs are formed. The HEAs are characterized by an increased high configurational entropy, which is working as a stabilizing factor for solid solutions formation. The entropy of mixing, ΔS_{mix}^{SS} , of an n -elements ideal solution is calculated as follows:

$$\Delta S_{mix}^{SS} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i, \quad (1)$$

where R is the universal gas constant and X_i is the atomic fraction of the i -th element in a multicomponent system. It was shown, using Eq. (1), that ΔS_{mix}^{SS} is maximized when the constituents of the system are mixed in an equimolar proportion. Mixing entropy can be increased by the addition of more alloying elements.

Sluggish diffusion effect is used to explain the formation of nano-sized precipitations. The coefficients of diffusion for the elements in the three types of alloys form the following sequence: HEAs < stainless steels < pure metals.

Severe lattice distortion effect is due to the different size of alloying elements and the fact that each element has the same possibility to occupy the lattice site. The severe lattice distortion is used to explain the high strength of HEAs, especially for HEAs having the BCC structure.

“Cocktail” effect signify that the unexpected properties can be obtained after mixing many elements, which cannot be obtained from any one independent element. The “cocktail” effect indicates also that properties of a high-entropy alloy can be greatly changed by adjusting the content of an element in HEAs.

For manufacturing of HEAs many techniques are used including arc melting, Bridgman solidification, mechanical alloying, sputtering and electrodeposition [2].

High-entropy alloys represent a new class of materials the existence of which poses fundamental questions concerning physical and thermodynamic principles able to explain their unusual phase stability.

As it was emphasized in [3], one important topic in the thermodynamics of high-entropy alloys is the prediction of solid solution occurrence formation at an arbitrary combination of metallic elements. For this purpose, a number of different criteria and empirical correlations to guide the formation a single-phase solid solution were developed [4–10].

Thus, Poletti and Battezzati [9] defined two parameters, related to the first and second Hume–Rothery rules, to predict the formation of a single solid solution phase in n -multicomponent systems. The first parameter, δ , is determined as follows:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n X_i \left(1 - \frac{r_i}{r_a}\right)^2}, \quad (2)$$

where r_i is the atomic radius of the i -th element, r_a is the average atomic radius in the alloy and X_i is the atomic fraction of i -th element, and where the average atomic radius is determined by

$$r_a = \sum_{i=1}^n X_i r_i. \quad (3)$$

The misfit parameter δ provides an indirect information on the internal strain of this kind of alloys. Particularly, if δ value is greater than 6.6 % than the complete destabilization of a single-phase structure can be observed.

The second one expresses the difference in the electronegativity between elements, $\Delta\chi$, taken, that is important, in the Allen scale of the electronegativity:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n X_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\chi_a}\right)^2}, \quad (4)$$

where χ_i is the electronegativity of the i -th element and χ_a is the average electronegativity of the elements in the alloy.

The ability of these parameters to predict the occurrence of solid solutions was showed considering the two-parameter map: radius versus electronegativity mismatch, i. e. δ (%) versus $\Delta\chi$ (%), for phases found experimentally in multicomponent alloys. The alloys were divided into following categories: FCC or BCC lattice if a single solution was formed, the formation of two solid solutions has taken place, the mixture of two solid solutions and one intermetallic compound was formed, and the formation of a solid solution and a σ -phase occurred. Considering this map, it was concluded that at the values of radius mismatch, δ , from 1 to 6 % and $3\% > \Delta\chi < 6\%$ only solid solutions can be formed. Further, a tendency to form BCC solid solutions occurs at higher radius mismatch and lower electronegativity differences with respect to FCC ones. At higher electronegativity difference, there is an area where the formation of σ -phases prevails followed by a region where the mixture of solid solutions and intermetallic compounds is observed.

Zang et al. [10] introduced into the practice the Ω parameter, which is determined as follows:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}^{SS}}{|\Delta H_{mix}^{SS}|}, \quad (5)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n X_i (T_m)_i, \quad (6)$$

where T_m is the average melting temperature of n -elements alloy and $(T_m)_i$ is the melting point of the i -th element of the alloy and ΔH_{mix}^{SS} is the enthalpy of mixing. To

determine the ΔH_{mix}^{SS} values, a regular solution model of multicomponent alloys was adopted. By analyzing the map “the parameter Ω versus δ ” of various multicomponent alloys reported in the literature, it was shown that the condition $\Omega \geq 1.1$ and $\delta \leq 6.6\%$ can be used as a new method to predict a single-phase alloy formation.

Senkov and Miracle [6] proposed another more sophisticated parameter to predict the presence or absence of equilibrium intermetallic phases in a high-entropy alloy at a given temperature. According to this work, the critical parameter, k_1^{cr} is determined by the following equation:

$$k_1^{cr} = \frac{T\Delta S_{mix}^{SS}}{\Delta H_{mix}^{SS}}(1 - k_2) + 1, \quad (7)$$

where T is the annealing temperature and $k_2 = \Delta S_{IM} / \Delta S_{mix}^{SS}$. The solid solution phases are predicted in case of $k_1^{cr} > (\Delta H_{IM} / \Delta H_{mix}^{SS})$. The formation of intermetallic phases is expected when $k_1^{cr} < (\Delta H_{IM} / \Delta H_{mix}^{SS})$. ΔH_{IM} refers to the weighted average enthalpy of formation of the most stable intermetallic compounds in this system, H_{ij}^{IM} , which can be, in turn, calculated using the following correlation relation [6]:

$$H_{ij}^{IM} \text{ (kJ/mol-atom)} = 1.08H_{ij} - 7.95, \quad (8)$$

where H_{ij} is referred to the enthalpy of mixing for binary ij liquid alloy [11].

However, there are a number of problems concerning the methods and accuracy in determining the thermodynamic quantities involved in Eqs. (5) and (7) [3, 12].

The aim of this work was to propose, combining the Urusov theory of solid solutions and so-called “power series multicomponent model”, the thermodynamic approach permitting more adequately, comparing with the existing thermodynamic criteria, predict specific combinations of elements which form most likely single-phase high-entropy alloys.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermodynamic approach

The thermodynamic condition of a single solid solution phase formation at a temperature T in a high-entropy alloy can be presented by the following equation [6]:

$$\Delta H_{mix}^{SS} - T\Delta S_{mix}^{SS} < \Delta H_{IM} - T\Delta S_{IM}, \quad (9)$$

where ΔH_{mix}^{SS} is the enthalpy of mixing referred to the formation of a solid multicomponent solution, ΔS_{mix}^{SS} is the configurational entropy of solid solution phase, and ΔH_{IM} and ΔS_{IM} are the enthalpy and entropy of formation of intermetallic phases, respectively. In order to improve the reliability of predictions using not only k_1^{cr} but other thermodynamic criteria [6, 7, 10], the so-called “power series multicomponent model” [13], as we believe, can be applied for determination of the enthalpy and entropy of mixing of high-entropy alloys and multicomponent concentrated solid alloys. The model consists of the summation of excess thermodynamic functions (enthalpy, excess Gibbs free energy or excess entropy) expressed in the form of the

Redlich–Kister polynomial [14] for each constituent binary, which is truncated after a certain number of terms, plus multicomponent correction terms [13].

Binary systems. The extended Urusov’s model of solid solutions. The ability of the Urusov’s model to predict correctly enthalpies of mixing in binary solid metallic solutions was shown previously [15].

Urusov deduced the following equation to calculate the enthalpy of mixing, ΔH_m , of solid solutions formed by isostructural ionic compounds [16, 17]:

$$\Delta H_m = X_1 X_2 (cmZv_1 v_2) \delta^2, \quad (10)$$

where X_1 and X_2 are molar (atomic) fractions of components 1 and 2, respectively, c is the empirical constant depending on the ionicity of crystals, m is the number of atoms in a molecular unit, Z is the average coordination number and v_1 and v_2 are electro-valences (valences) of atoms in the molecular unit, and δ is the size mismatch parameter.

The size mismatch parameter, δ , is determined as follows:

$$\delta = \frac{\sqrt[3]{V_2} - \sqrt[3]{V_1}}{X_1 \left(\sqrt[3]{V_1} \right) + X_2 \left(\sqrt[3]{V_2} \right)}, \quad (11)$$

where V_1 and V_2 are molar volumes of components 1 and 2 $V_2 > V_1$. Urusov showed [16] that equation (10) can be also used with some assumptions to calculate ΔH_m in binary systems formed by semiconductors (Si, Ge, Sn), some semimetals (Sb, Bi) and alkali metals. The principal assumption is based on the idea that in case of not ionic crystals the values of lattice energy can be replaced by the values of crystals atomization energy. The latter quantitative characteristic is similar to the lattice enthalpy of ionic compounds and is equal to the energy of a crystal formation from the monoatomic gas. In case of semiconductors, semimetals and simple metals the number of atoms, m , is taken equal to 2, and the valences of atoms correspond to their typical valences [16].

If we denote the product $(cmZv_1 v_2)$ in Eq. (10) by Q_m and assume that the size mismatch parameter, δ , depends on the temperature, Eq. (10) can be rewritten in the following form:

$$\Delta H_m = Q_m X_1 X_2 [\delta_{(T)}]^2, \quad (12)$$

where X_1 and X_2 are molar fractions of components 1 and 2, respectively, and $\delta_{(T)}$ is the temperature depending size mismatch parameter.

To determine the values of $\delta_{(T)}$ at a temperature T , the following equation, which is a modification of the equation (11), can be used:

$$\delta_{(T)} = \frac{\sqrt[3]{V_2(T)} - \sqrt[3]{V_1(T)}}{X_1 \left(\sqrt[3]{V_1(T)} \right) q_1 + X_2 \left(\sqrt[3]{V_2(T)} \right) q_2}, \quad (13)$$

where $V_1(T)$ and $V_2(T)$ are molar volumes ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) of components 1 and 2 as functions of temperature [18], and q_1 and q_2 are so-called Guggenheim’s contact factors [19].

Contact factor represents the geometrical relation of an atom to another atom of different type in a nearest neighbor site. These factors can be determined from the solution of the following system of equations [19]:

$$\frac{q_1}{q_2} = (r_1 / r_2)^{4/3}, \quad (r_2 > r_1), \quad (14)$$

$$q_1 + q_2 = 2, \quad (15)$$

where r_1 and r_2 are the atomic radii of components.

The value of constant Q_m in Eq. (12) can be determined considering that the product $Q_m[\delta_{(T)}]^2$ for an alloy of the equiatomic composition is equivalent to so-called interchange energy, w , in the theory of regular solutions [20]. Thus, the following equation can be applied for determination of the interchange energy:

$$w = 4\Delta H_m, \quad (16)$$

where ΔH_m is the enthalpy of mixing of an alloy with $A_{0.5}B_{0.5}$ composition.

In the absence of the experimental data on the enthalpies of mixing, the model of Miedema et al. [21] and its modifications [22, 23], as an alternative, can be used. Enthalpy of mixing in the original Miedema's model is considered as the sum of three terms that are the chemical contribution, the elastic part and the structural contribution. To make the calculations routine, Zhang et al. [24] have been developed the software permitting to assess enthalpies of mixing in binary systems in the whole range of compositions and enthalpies of formation of binary and ternary intermetallic compounds.

The least-squares fit to data on the enthalpy of mixing obtained using Eq. (12) in terms of the theory of subregular solution yields:

$$\frac{\Delta H_m}{X_1 X_2} = A + BX_2, \quad (17)$$

where A and B are the fitting constants. If the values of A and B are known, the excess entropy of mixing, ΔS_m^{xs} , can be determined as follows [25]:

$$\Delta S_m^{xs} = \frac{1}{\tau} (A + BX_2) X_1 X_2, \quad (18)$$

where τ is the model parameter.

The nature of τ parameters has been discussed in [26–28]. Particularly, the parameter τ was considered as the parameter which corresponds to the hypothetical temperature at which the real solution becomes ideal.

Lupis and Elliott [26] considering the correlation between excess enthalpy and entropy at infinite dilution for a wide variety of disordered solid alloys and liquid solutions formed by A and B metals showed that a value of $\tau = 3000 \pm 1000$ K can be suggested.

From binary systems to high-entropy alloys. With Hillert's symbols [29], the polynomial representing enthalpy of mixing in a binary system has the following form:

$$\Delta_{mix}H_{binary}^{SS} = X_1X_2[{}^0B_{12} + {}^1B_{12}(X_1 - X_2) + {}^2B_{12}(X_1 - X_2)^2 + {}^3B_{12}(X_1 - X_2)^3 + \dots], \quad (19)$$

where the coefficients ${}^0B_{12}$, ${}^1B_{12}$, ${}^2B_{12}$, etc. are the binary interaction coefficients, which are constants at fixed temperature and pressure. For $X_1 = X_2 = 0.5$ all members except the first one in the right side of the Eq. (19) become equal to zero, that gives ${}^0B_{12} = 4\Delta_{mix}H_{binary}^{SS}$. When the power series is truncated beginning with the third term (the case of sub-regular solutions), the slope of the least-squares treatment of the dependence of $\Delta_{mix}H_{binary}^{SS} / X_1X_2$ on $(X_1 - X_2) = (2X_1 - 1) = (1 - 2X_2)$ [29] yields the value of ${}^1B_{12}$. Thus, the results of calculations of enthalpy of mixing using Eq. (12) or the Miedema model, as an alternative method, and its modifications can be easily converted into the corresponding polynomials.

Relating to high-entropy alloys, the equation for determination is expressed as follows:

$$\Delta H_{mix}^{SS} = \sum X_i X_j \sum_m {}^m B_{ij} (X_i - X_j)^m + \text{correction terms}, \quad (20)$$

where coefficients ${}^m B_{ij}$ pertain to the binary mixing parameters. The multicomponent correction terms are often assumed to be zero, but in some cases, they can amount to a significant magnitude [13, 31–33].

For case of ternary systems, Hertz et al. [32] and Tchesnokov et al. [33] proposed methods for evaluation of the correction term, $f(X_1X_2X_3)$. Particularly, the use of the following simple equation yields satisfactory results [33]:

$$f(X_1X_2X_3) = X_1X_2X_3 \frac{Z}{3Z-1} W, \quad (21)$$

where Z is the mean coordination number in an alloy and W is determined by the summation of partial thermodynamic quantities of mixing (enthalpy or excess entropy) at infinite dilution for both components of each binary system.

It was initially suggested that only a high configurational entropy of mixing (Eq. (1)) of the alloying metals stabilizes the phase of solid solution. Nevertheless, Otto et al. [8] showed that, in general, enthalpy and non-configurational entropy (the excess entropy of mixing, $\Delta_{mix}S_{xs}^{SS}$) have a greater impact on phase stability of equimolar multi-component alloys as compared with the effect of configurational entropy. The excess entropy of mixing can reach a significant magnitude. If kinetic factors are not interfered, there is the competition between ΔH_{mix}^{SS} and $T\Delta S_{mix}^{SS}$ that determines the solid solutions formation (Eq. (9)).

Representing ΔS_{mix}^{SS} of the n -component high-entropy alloy as the sum of the ideal entropy of mixing ($\Delta_{mix}S_{id}^{SS} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i$) and the excess entropy of mixing, $\Delta_{mix}S_{xs}^{SS}$, the estimation of $\Delta_{mix}S_{xs}^{SS}$ can be performed as follows. The first step consists of determining A and B parameters and adopting the appropriate value of τ -parameter [28]. Then, it is necessary to convert the calculated dependence of

excess entropy of mixing on the composition at the annealing temperature (Eq. (18)) into Redlich–Kister polynomials in the same way as it was shown above. Finally, the dependence of the excess entropy of mixing for the studied alloy on composition has to be represented in the form analogous to the equation (19). Relating to high-entropy alloys, one can use the equation similar to Eq. (20). On purpose to calculate the entropy of formation for intermetallic compounds ΔH_{IM} , (see Eq. (7) and (9)), we refer a reader to Ref. [34]. In [34], the simple empirical relationships between the logarithm of standard entropy of formation for M_mX_n intermetallic compounds and the reduced mass of M and X metals forming these compounds were revealed. Besides, a method for assessment of standard entropy of formation for intermetallic compounds composed of three different elements has been developed. The latter is important because the formation of ternary intermetallic compounds often takes place in high-entropy alloys [7, 12, 35]. With these values the entropy of formation (ΔS_{IM}) can be determined for an intermetallic compound as the difference between standard entropy of the binary or ternary intermetallic compound and the sum of tabulated standard entropies of constituents [36].

CONCLUSIONS

In order to predict accurately the occurrence of single-phase solid solutions in high-entropy alloys, the approach combining the extended Urusov’s theory of solid solutions and the thermodynamic formalism of the “power series multicomponent model” is proposed.

The advantage of this approach is that the non-configurational entropy, as an important part of the entropy of mixing, can be taken into account appropriately.

The thermodynamic quantities calculated using this approach can improve the predictable ability of the existing thermodynamic criteria such as the critical parameter, k_1^{cr} , of Senkov and Miracle [6], the parameter of King et al. [7], the Ω parameter of Zang et al. [10] and others.

REFERENCES

1. Cantor B., Chang I. T., Knight P., Vincent A. J. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 375. P. 213–218.
2. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Zh. [et al.]. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progr. Mater. Sci.* 2014. Vol. 611–693.
3. Gao M. C., Gao P., Hawk J. A. [et al.]. Computational modeling of high-entropy alloys: Structures, thermodynamics and elasticity // *J. Mater. Res.* 2017. Vol. 32, № 19. P. 3627–3641.
4. Ye Y. F., Wang Q., Lu J. [et al.]. Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule // *Scripta Mater.* 2015. Vol. 104. P. 53–55.
5. Zang Y., Zhou Y. J., Lin J. P. [et al.]. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2008. Vol. 10. P. 534–538.
6. Senkov O. N., Miracle D. B. A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 658. P. 603–607.

7. King D. J. M., Middleburgh S. C., McGregor A. G., Cortie M. B. Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2016. Vol. 104. P. 172–179.
8. Otto F., Yang Y., Bei H., George E. P. Relative effect of enthalpy and entropy on phase stability of equiatomic high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 2628–2638.
9. Poletti M. G., Battezzati L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys // *Acta Mater.* 2014. Vol. 75. P. 297–306.
10. Zang Y., Yang X., Liaw P. K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys // *JOM.* 2012. Vol. 64, № 7. P. 830–838.
11. Takeuchi A., Inoue A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys // *Intermetallics.* 2010. Vol. 18. P. 1779–1789.
12. Gao M. C., Zang C., Gao P. [et al.]. Thermodynamics of concentrated solid solution alloys // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2017. Vol. 21 P. 238–251.
13. Ganguly J. Thermodynamic modeling of solid solutions // *EMU Notes in Mineralogy*, 2001. Vol. 3. P. 37–69.
14. Redlich O., Kister A. T. Thermodynamics of nonelectrolytic solutions. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions // *J. Ind. Eng. Chem.* 1948. Vol. 40. P. 845–848.
15. Glibin V. P., Vorobyova T. N., Vrublevskaya O. N. New thermodynamic assessment of solid alloys in Au–Ni system from thermophysical properties of the end-members // *Sviridov Reading: 8th International Conference on Chemistry and Chemical Education.* Minsk, 10–13 April, 2018. The Book of Abstracts. 2018. P. 28–30.
16. Urusov V. S. Crystal chemical and energetic characterization of solid solution, in: *Thermodynamic Data: Systematics and Estimation.* Ed. by S. K. Saxena. New York : Springer–Verlag, 1992. P. 162–193.
17. Urusov V. S. The phenomenological theory of solid solutions, in: *EMU Notes in Mineralogy* / ed. by C. A. Geiger. Budapest : Eötvös University Press, 2001. Vol. 3, Part III. P. 121–153.
18. Kaptay G. Approximated equations for molar volumes of pure solid fcc metals and their liquids from zero Kelvin to above their melting points at standard pressure // *J. Mater. Sci.* 2015. Vol. 50. P. 678–687.
19. Green E. J. Predictive thermodynamic models for mineral systems. I. Quasi-chemical analysis of the halite–sylvite subsolidus // *Am. Miner.* 1970. Vol. 55. P. 1692–1713.
20. Lupis C. H. *Chemical Thermodynamics of Materials.* New York : Elsevier Science Publishing Co., 1983.
21. Nissen A. K., Miedema A. R. The “macroscopic atom” model: an easy tool to predict thermodynamic quantities, in: *Thermochemistry of Alloys.* Ed. by H. Brodowsky and H.-J. Schaller. Dordrecht, Boston, London : Kluwer Academic Publishers, 1989. P. 29–54.
22. Kang Y.-B., Jin L., Chartrand P. [et al.]. Thermodynamic evaluations and optimizations of binary Mg–light Rare Earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm) systems // *Calphad.* 2012. Vol. 38. P. 100–116.
23. Adabavazeh Z., Karimzadeh F., Enayati M. H. Thermodynamic analysis of (Ni,Fe)₃Al formation by mechanical alloying // *J. Chem. Thermodynamics.* 2012. Vol. 54. P. 406–411.
24. Zhang R. F., Zhang S. H., Jing Z. J., Sheng S. H. Miedema Calculator: A Thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema’s theory // *Comp. Phys. Comm.* 2016. Vol. 209. P. 58–69.

25. *Onel S., Ando T.* Application of a simple subregular solution model to the computation of phase boundaries and free dendritic growth in the Ag–Cu system // *Acta Mater.* 2016. Vol. 113. P. 109–115.
26. *Lupis C. H. P., Elliott J. F.* Prediction of enthalpy and entropy interaction coefficients by the “central atoms” theory // *Acta Met.* 1967. Vol. 15, № 1. P. 265–276.
27. *Kaptay G.* On the tendency of solutions to tend toward ideal solutions at high temperatures // *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43A. P. 531–543.
28. *Kaptay G.* On the excess entropy of liquid binary metallic alloys, in: *Proc. of 34th IOC on Mining and Metallurgy* / ed. by Z. S. Markovic and D. T. Zivkovic. Yugoslavia : University of Belgrade, Technical Faculty of Bor, 2002. P. 552–557.
29. *Hillert M.* Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases // *Calphad.* 1980. Vol. 4, № 1. P. 1–12.
30. *Wagner C.* *Thermodynamics of Alloys.* Addison–Wesley Publishing Co., Inc., 1952.
31. *Glibin V. P., King P. L.* Prediction of the thermodynamic functions of binary oxide melts in the PbO–SiO₂, Al₂O₃–SiO₂ and CaO–Al₂O₃ systems by structure-based modification of the quasi-chemical model // *Calphad.* 2015. Vol. 46. P. 19–34.
32. *Hertz J.* What will be done in the future with O. J. Kleppa enthalpy data set? // *J. Alloys Comp.* 2001. Vol. 321. P. 201–222.
33. *Tchesnokov A. P., Dergatsheva M. B., Kosin L. F.* Application of “surrounded atom” model for determination of thermodynamic functions of mixing in ternary metallic melts // *Russ. J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 57, № 1. P. 177–180, in Russian.
34. *Glibin V. P., Vorobyova T. N.* A method of nano-size intermetallic compounds and Heusler phases entropy estimation // *J. Nanosci. Adv. Tech.* 2016. Vol. 1, № 3. P. 32–38.
35. *Miracle D. B., Senkov O. N.* A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. Vol. 122. P. 448–511.
36. *Binnewies M., Milke E.* *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, 2nd ed., Wiley, VCH, 2002.

Поступила в редакцию 11.09.2019

УДК 621.357.12

А. А. КАСАЧ, И. М. ЖАРСКИЙ,
Д. С. ХАРИТОНОВ, И. И. КУРИЛО

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТИОМОЧЕВИНЫ И N-ОКТИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Cu–Sn

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Методами линейной вольтамперометрии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии изучен процесс электроосаждения сплава Cu–Sn из сернокислого электролита с добавками тиомочевина и N-октилпиридиний бромида. Установлено, что N-октилпиридиний бромид при его содержании в электролите от 0,001 до 0,015 г/дм³ оказывает ингибирующее воздействие на процесс разряда ионов меди, а также способствует подавлению процесса подпотенциального осаждения олова. Показано, что тиомочевина вытесняет с поверхности электрода N-октилпиридиний бромид. Это приводит к протеканию процесса подпотенциального осаждения олова. Определено, что при совместном присутствии тиомочевина и N-октилпиридиний бромида в сернокислом электролите формируются более гладкие и мелкозернистые покрытия по сравнению с образцами, полученными из электролита с добавкой только тиомочевина.

Electrodeposition of Cu–Sn alloy from a sulfate electrolyte with the addition of thiourea and N-octylpyridinium bromide was studied by linear voltammetry, scanning electron, and atomic force microscopy. It was found that N-octylpyridinium bromide in concentrations from 0.001 to 0.015 g/dm³ had inhibitory effect on the discharge of copper ions and suppressed the process of underpotential tin deposition. It was determined that thiourea displaced N-octylpyridinium bromide from the electrode surface, thus contributing to the process of underpotential tin deposition. It was revealed that in the presence of both thiourea and N-octylpyridinium bromide in the sulfuric acid electrolyte smoother and finer-grained coatings were formed as compared with the samples obtained from an electrolyte with the addition of only thiourea.

Ключевые слова: электроосаждение; сплав; медь; олово; микроструктура; шероховатость, тиомочевина.

Keywords: electrodeposition; alloy; copper; tin; microstructure; roughness; thiourea.

Сплавы меди благодаря своей высокой электропроводимости, коррозионной устойчивости и электрокаталитической активности широко используются в электротехнике, автомобильной промышленности, в производстве на-

гревательных устройств. Покрытия из сплавов Cu–Sn, содержащие от 10 до 15 масс. % олова (желтые бронзы), по своим физико-механическим и коррозионным свойствам схожи с никелевыми покрытиями, однако в отличие от последних имеют более низкую стоимость, не обладают канцерогенными и аллергенными свойствами [1–5].

Для электрохимического осаждения сплава Cu–Sn разработано большое количество составов пирофосфатных [6], метансульфоновых [7, 8], щавелевокислых [9, 10] и сернокислых [11, 12] электролитов. Среди перечисленных сернокислые электролиты отличаются наибольшей доступностью, низкой стоимостью и высокими значениями выходов металлов по току [11, 12]. Для улучшения кроющей способности электролита и получения однородных мелкозернистых покрытий в состав сернокислых электролитов вводят специальные добавки. Одним из направлений совершенствования процессов гальванического нанесения покрытий является исследование влияния вводимых в электролит добавок [13, 14] и поверхностно-активных веществ (ПАВ) [10–12] на структуру, декоративные и физико-механические свойства формируемых покрытий.

Известно, что введение тиомочевина (ТМ) в сернокислые электролиты меднения способствует увеличению катодной поляризации и, следовательно, положительно влияет на структуру и блеск формируемых покрытий [15]. Однако в процессе электролиза содержание ТМ постепенно снижается, что приводит к необходимости периодической корректировки электролита. С целью получения качественных блестящих покрытий как добавок к сернокислым электролитам меднения помимо серосодержащих органических веществ можно применять органические соединения, содержащие положительно заряженные группы [16], наличие которых обуславливает возможность электростатической адсорбции добавки на поверхности электрода и приводит к смещению катодного потенциала в область отрицательных значений. Примерами таких соединений могут служить четвертичные аммониевые соли. Научный и практический интерес представляет исследование совместного влияния добавок различной природы на кинетику катодного осаждения сплава Cu–Sn, состав и свойства покрытий.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния добавок тиомочевина и N-октилпиридиний бромида (ОПБ) к сернокислому электролиту на кинетические особенности процесса электроосаждения сплава Cu–Sn, а также на состав и структуру формируемых покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве базового выбрали электролит состава, г/дм³: CuSO₄ · 5H₂O – 40, SnSO₄ · H₂O – 40, H₂SO₄ – 100. Содержание ТМ и ОПБ в электролите варьировали от 0,003 до 0,015 г/дм³. Для изучения влияния вводимых добавок на кинетические особенности катодного восстановления индивидуальных

компонентов сплава использовали электролиты аналогичного состава, содержащие соль только одного из осаждаемых металлов (меди или олова). Реактивы для приготовления электролитов имели марку х. ч. Удельное сопротивление деионизированной воды — 18,2 МОм/см.

Образцы покрытий получали в потенциостатическом режиме. Значения катодных потенциалов осаждения указаны по тексту. В качестве анодов использовали медь, катодов — фольгированный медью диэлектрик. Площадь рабочих электродов во всех исследованиях составляла 1 см^2 . Поверхность катодов перед испытаниями предварительно подготавливали согласно ГОСТ 9.305-84. Время электролиза варьировали таким образом, чтобы получить покрытия заданной толщины.

Поляризационные исследования проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого программным обеспечением NOVA 2.1. Рабочим электродом служил фольгированный медью диэлектрик площадью 1 см^2 , электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод, вспомогательным — медная пластина марки М0. При снятии поляризационных кривых в растворах, содержащих только соль Sn(II), в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод. Все значения потенциалов пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Состав исследуемых электролитов приведен в подписях.

Элементный состав и морфологию покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного анализатором EDX JED-2201 JEOL (Япония). Топологию поверхности полученных покрытий анализировали при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Nanosurf Flex-Axiom с использованием кремниевого кантилевера *n*-типа. Для определения элементного состава сплава отбирали образцы с толщиной покрытия 20 мкм; микрофотографии и АСМ изображения поверхности получены для образцов с толщиной покрытия 6 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены катодные поляризационные кривые медного электрода, полученные в электролитах, содержащих только соль Cu(II) (рис. 1, *a*), только соль Sn(II) (рис. 1, *б*), а также в базовом электролите, содержащем соли этих двух металлов (рис. 1, *в*), при концентрации ОПБ от 0 до $0,015\text{ г/дм}^3$.

Введение в электролит меднения ОПБ в количестве от $0,003$ до $0,015\text{ г/дм}^3$ (рис. 1, *a*, кривые 2–5) приводит к смещению поляризационных кривых на $0,03$ – $0,21\text{ В}$ в катодную область, что свидетельствует об ингибировании процесса разряда ионов меди. При потенциалах отрицательнее $0,04\text{ В}$ наблюдается площадка предельного диффузионного тока разряда ионов Cu(II), соответствующая катодной плотности тока $-0,012\text{ А/см}^2$.

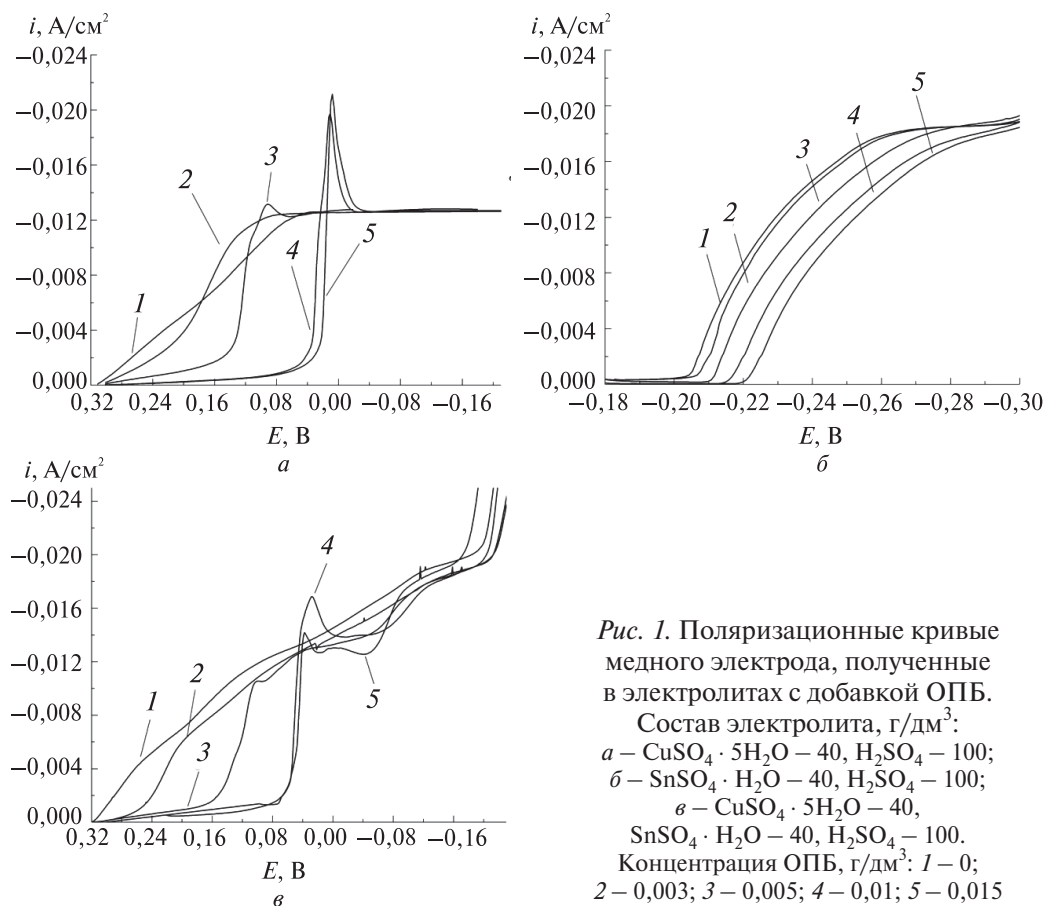


Рис. 1. Поляризационные кривые медного электрода, полученные в электролитах с добавкой ОПБ.

Состав электролита, г/дм³:

а — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$;

б — $\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$;

в — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 40,$

$\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$.

Концентрация ОПБ, г/дм³: 1 — 0;

2 — 0,003; 3 — 0,005; 4 — 0,01; 5 — 0,015

Осаждение олова из электролита оловянирования наблюдается при потенциалах ниже $-0,20$ В, т. е. при более отрицательных значениях, чем потенциал осаждения меди. Введение ОПБ (рис. 1, б, кривые 2–5) приводит к смещению поляризационных зависимостей в сторону отрицательных потенциалов на $0,01$ – $0,02$ В, что также свидетельствует об ингибировании процесса разряда ионов Sn(II) .

При совместном содержании в растворе ионов Cu(II) и Sn(II) на вольтамперной кривой (рис. 1, в, кривая 1) в области потенциалов, соответствующих предельному диффузионному току разряда Cu(II) , наблюдается монотонное возрастание тока, что можно объяснить протеканием процесса подпотенциального осаждения олова.

Увеличение содержания в электролите ОПБ более $0,01$ г/дм³ не приводит к изменению хода вольтамперной кривой (рис. 1, а, в, кривые 4–5), что может свидетельствовать о заполнении вводимой добавкой всей поверхности электрода [12].

При содержании в электролите добавки ОПБ более $0,003 \text{ г/дм}^3$ (рис. 1, *в*, кривые 2–5) в диапазоне потенциалов подпотенциального осаждения олова на поляризационной кривой наблюдается плато плотности тока, соответствующее предельному диффузионному току разряда ионов Cu(II). Появление площадки предельного тока обусловлено тем, что адсорбированная на поверхности электрода добавка ОПБ препятствует протеканию процесса подпотенциального осаждения олова. При потенциалах отрицательнее $-0,08 \text{ В}$ на кривых наблюдается резкое увеличение катодной плотности тока, что обусловлено протеканием процесса подпотенциального осаждения олова.

Аналогичный ход поляризационных кривых наблюдается и при введении в серноокислый электролит добавки ТМ (рис. 2, *а–в*) в количестве от $0,003$ до $0,015 \text{ г/дм}^3$. Однако при совместном присутствии в электролите солей Cu(II) и Sn(II) (рис. 2, *в*, кривые 2–5) увеличение концентрации ТМ не приводит к подавлению процесса подпотенциального осаждения олова.

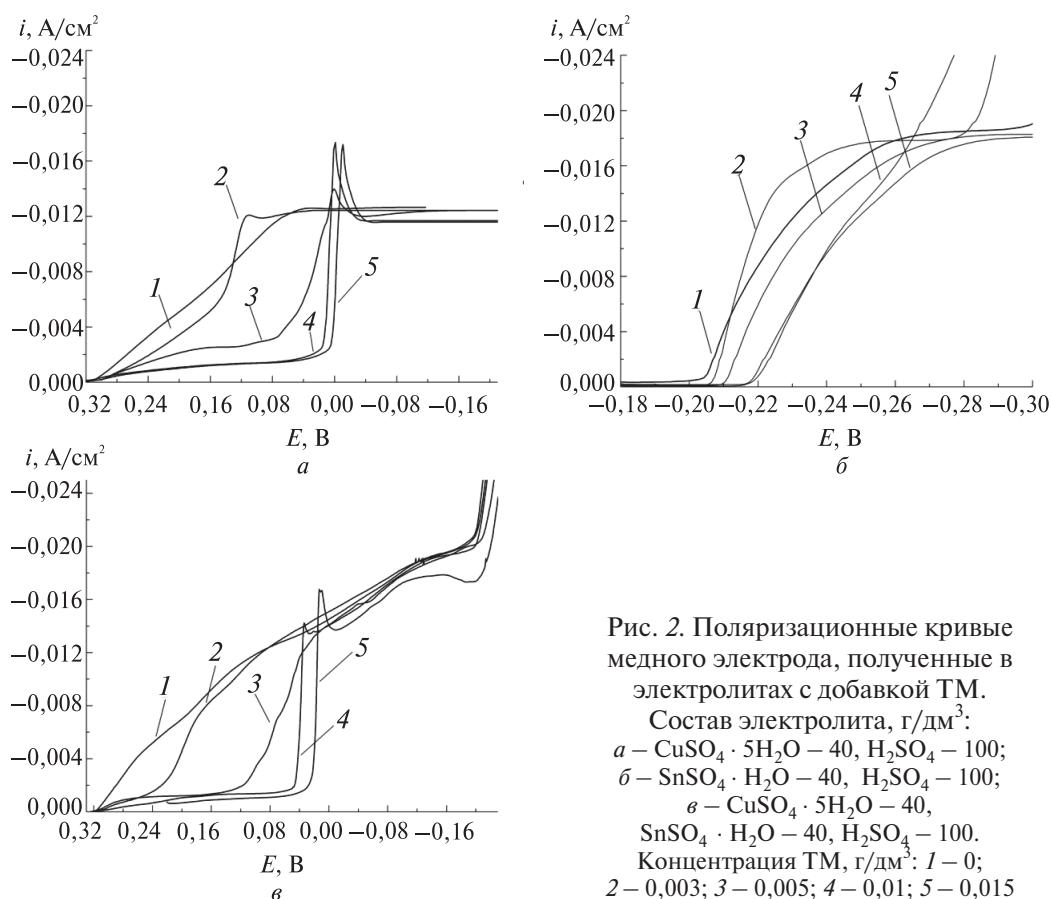


Рис. 2. Поляризационные кривые медного электрода, полученные в электролитах с добавкой ТМ.

Состав электролита, г/дм^3 :

а – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$;

б – $\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$;

в – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 40,$

$\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 40, \text{H}_2\text{SO}_4 - 100$.

Концентрация ТМ, г/дм^3 : 1 – 0;

2 – $0,003$; 3 – $0,005$; 4 – $0,01$; 5 – $0,015$

С практической стороны представляет интерес изучение совместного влияния добавок различной природы на кинетические особенности процесса электроосаждения сплава Cu–Sn в области подпотенциального осаждения олова (рис. 3).

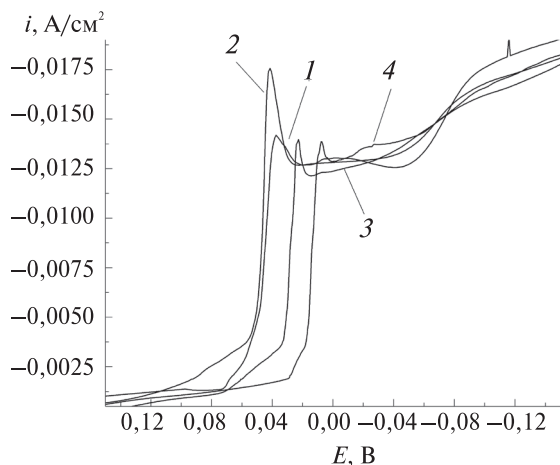


Рис. 3. Поляризационные кривые медного электрода, полученные в электролитах с добавками ОПБ и ТМ. Состав электролита, г/дм³: CuSO₄ · 5H₂O – 40, SnSO₄ · H₂O – 40, H₂SO₄ – 100, ОПБ – 0,015. Концентрация ТМ, г/дм³: 1 – 0; 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01

Из полученных вольтамперных зависимостей следует, что при введении в электролит, содержащий 0,015 г/дм³ ОПБ, добавки ТМ в количестве от 0,001 до 0,015 г/дм³ в области потенциалов 0,04–(–0,08) В, соответствующих площадке предельного тока осаждения меди, наблюдается монотонное увеличение катодной плотности тока (рис. 3, кривые 3, 4), что свидетельствует о протекании процесса подпотенциального осаждения олова. Возможность осаждения олова при более положительных потенциалах по сравнению с электролитом, содержащим только добавку ОПБ, обусловлена тем, что в результате конкурирующей адсорбции ТМ вытесняет с поверхности электрода ОПБ.

Анализ микрофотографий покрытий Cu–Sn, полученных в потенциостатическом режиме при различных значениях потенциала из сернокислых электролитов с добавками ТМ и ОПБ, показал (рис. 4), что в присутствии добавки ТМ в диапазоне потенциалов от –0,02 до –0,06 В на катоде формируются однородные мелкозернистые покрытия. При более высоких катодных потенциалах (отрицательнее –0,06 В) образуются крупнокристаллические осадки с неоднородной структурой (рис. 4, з).

Введение в электролит, содержащий 0,005 г/дм³ ТМ, добавки ОПБ в количестве 0,01 г/дм³ приводит к получению однородных покрытий с меньшим размером зерна.

В табл. 1 показан состав покрытий, полученных из исследуемых электролитов при потенциалах от –0,02 до –0,08 В. Из представленных данных следует, что по мере увеличения катодного потенциала вне зависимости от состава

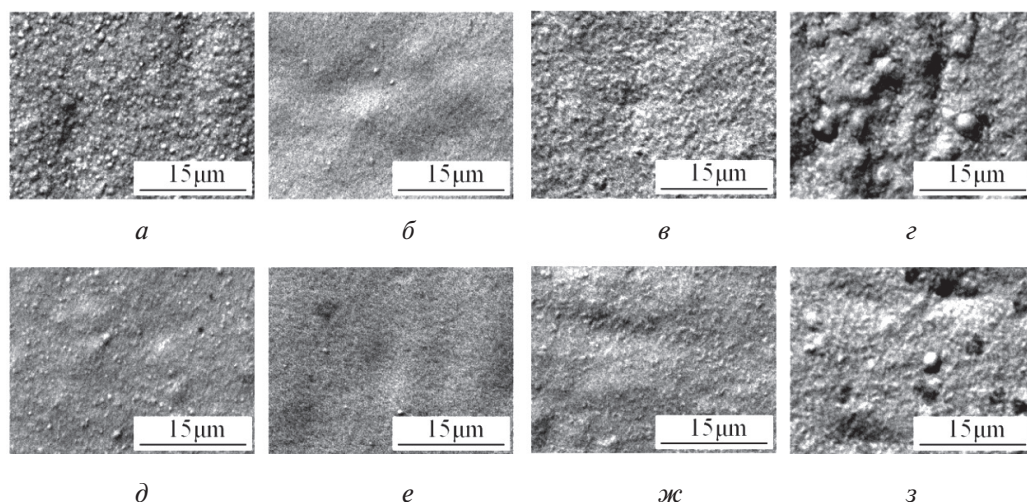


Рис. 4. Микрофотографии покрытий Cu–Sn, полученных из сернокислых электролитов с добавками ТМ и ОПБ.

Состав электролита, г/дм³: CuSO₄ · 5H₂O – 40, SnSO₄ · H₂O – 40, H₂SO₄ – 100, ТМ – 0,005.

Концентрация ОПБ, г/дм³: а–г – 0; д–з – 0,015.

Потенциал осаждения, В: а, д – (–0,02); б, е – (–0,04); в, ж – (–0,06); г, з – (–0,08)

вов исследуемых электролитов наблюдается увеличение содержания олова в формируемом сплаве от 10,0 до 17,6 масс. %. Это обусловлено интенсификацией процесса подпотенциального осаждения олова.

Таблица 1

Элементный состав покрытий Cu–Sn

Потенциал осаждения, В	Добавка к сернокислому электролиту, г/дм ³	
	0,005 ТМ	0,005 ТМ и 0,01 ОПБ
	Соотношение меди и олова, масс.%	
–0,02	89,4 : 10,6	90,0 : 10,0
–0,04	86,5 : 13,5	87,1 : 12,9
–0,06	85,8 : 14,2	84,6 : 15,4
–0,08	82,6 : 17,4	82,4 : 17,6

Изображения топографии покрытий Cu–Sn, полученные методом АСМ, представлены на рис. 5. Более светлые участки соответствуют наиболее высоким участкам поверхности покрытий. Значения средней арифметической шероховатости R_a поверхности (область 10×10 мкм) сплавов Cu–Sn, полученных из исследуемых электролитов, указаны в табл. 2.

Таблица 2

Средняя геометрическая шероховатость покрытий Cu–Sn

Потенциал осаждения, В	Добавка к сернокислому электролиту, г/дм ³	
	0,005 ТМ	0,005 ТМ и 0,01 ОПБ
	Средняя арифметическая шероховатость, нм	
–0,02	27,0	16,4
–0,04	19,2	6,75
–0,06	20,6	20,5
–0,08	50,6	25,3

Анализ полученных данных показал, что покрытия, осажденные в электролитах, содержащих смесь добавок ТМ и ОПБ, обладают более гладкой и однородной структурой по сравнению с образцами, сформированными в электролитах с добавкой ТМ.

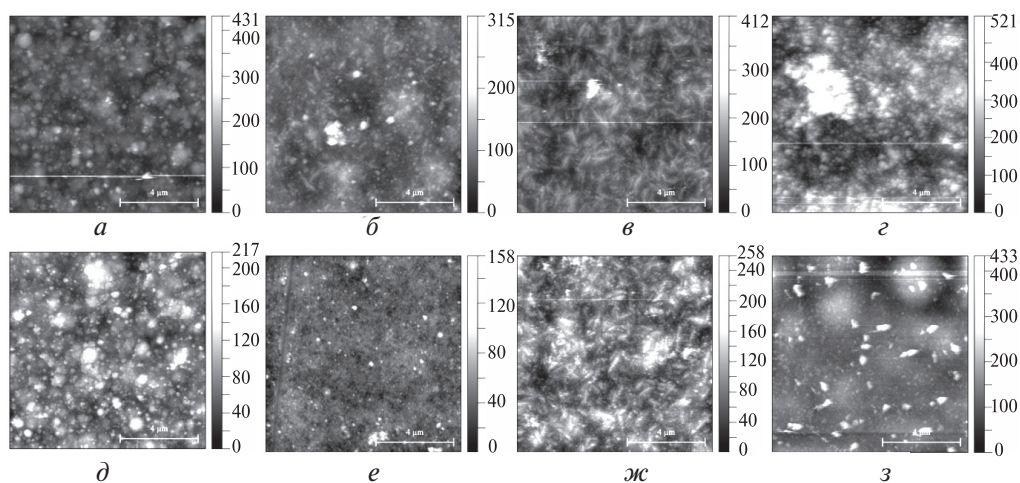


Рис. 5. АСМ изображения покрытий Cu–Sn, полученных из сернокислых электролитов с добавками ТМ и ОПБ.

Состав электролита, г/дм³: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 40$, $\text{SnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 40$,
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - 100$, ТМ – 0,005.

Концентрация ОПБ, г/дм³: а–г – 0; д–з – 0,015.

Потенциал осаждения, В: а, д – (–0,02); б, е – (–0,04); в, ж – (–0,06); г, з – (–0,08)

Наблюдаемое выравнивание поверхности покрытий Cu–Sn, полученных в сернокислых электролитах с добавками ТМ и ОПБ, можно объяснить тем, что ОПБ, адсорбируясь на не занятых ТМ участках поверхности катода, способствует дополнительному ингибированию процессов восстановления металлов на этих участках.

Практическая значимость полученных результатов заключается в установлении того факта, что дополнительное введение ОПБ в состав сернокислого электролита, содержащего ТМ, может увеличить срок эксплуатации электролита, так как по мере расходования ТМ добавка ОПБ может адсорбироваться на не заполненной ТМ поверхности электрода, тем самым не допуская роста крупных кристаллитов на данных участках.

ВЫВОДЫ

1. При отсутствии специальных добавок в сернокислом электролите, содержащем ионы Cu(II) и Sn(II), в области потенциалов, соответствующих предельному диффузионному току разряда Cu(II), наблюдается процесс подпотенциального осаждения олова.

2. Введение в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu–Sn добавки N-октилпиридиний бромид в количестве 0,003–0,015 г/дм³ способствует ингибированию процессов разряда ионов меди и подпотенциального осаждения олова. При содержании ОПБ более 0,003 г/дм³ в диапазоне потенциалов подпотенциального осаждения олова единственным катодным процессом является протекающий на предельном диффузионном токе процесс восстановления меди.

3. Введение в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu–Sn добавки ТМ от 0,003 до 0,015 г/дм³ не приводит к подавлению процесса подпотенциального осаждения олова.

4. Введение в электролит, содержащий N-октилпиридиний бромид, дополнительных количеств тиомочевина в результате конкурирующей адсорбции добавок способствует интенсификации процесса подпотенциального осаждения олова.

5. Введение в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu–Sn, содержащий 0,005 г/дм³ тиомочевина, добавки N-октилпиридиний бромид в количестве 0,005 г/дм³ приводит к формированию более мелкокристаллических, однородных и гладких покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Jung M., Lee G., Choi J.* Electrochemical plating of Cu–Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 241. P. 229–236.
2. *Hedberg Y. S., Herting G., Latvala S.* [et al.]. Surface passivity largely governs the bioaccessibility of nickel-based powder particles at human exposure conditions // *Regulatory toxicology and pharmacology*. 2016. Vol. 81. P. 162–170.
3. *Ying L., Fu Z., Wu, K.* [et al.]. Effect of TiO₂ Sol and PTFE Emulsion on Properties of Cu–Sn Antiwear and Friction Reduction Coatings // *Coatings*. 2019. Vol. 9(1). P. 59–64.
4. *Correia A. N., Façanha M. X., de Lima-Neto P.* Cu–Sn coatings obtained from pyrophosphate-based electrolytes // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 7216–7221.

5. *Asnavandi M., Ghorbani M., Kahram M.* Production of Cu–Sn–graphite–SiC composite coatings by electrodeposition // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 216. P. 207–214.
6. *Nickchi T., Ghorbani M.* Pulsed electrodeposition and characterization of bronze-graphite composite coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 3037–3043.
7. *Pewnim N., Roy S.* Effect of Fluorosurfactant Additive during Cu–Sn Codeposition from Methanesulfonic Acid // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. 360–364.
8. *Low C. T. J., Walsh F. C.* The stability of an acidic tin methanesulfonate electrolyte in the presence of a hydroquinone antioxidant // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53. P. 5280–5286.
9. *Касач А. А., Курило И. И., Харитонов Д. С.* [и др.]. Влияние режимов сонохимической обработки на процесс электроосаждения сплава Cu–Sn из щавелевокислого электролита // *Журн. прикл. химии.* Т. 91, № 4. С. 522–527.
10. *Касач А. А., Харитонов Д. С., Романовский В. И.* [и др.]. Электроосаждение сплава Cu–Sn из щавелевокислого электролита в присутствии аминокислотных поверхностно-активных веществ // *Журн. прикл. химии.* Т. 92, № 6. С. 793–799.
11. *Survila A., Mockus Z., Kanapeckaitė S.* [et al.]. Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing gluconic acid // *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 647, Iss. 2. P. 123–127.
12. *Survila A., Mockus Z., Kanapeckaitė S.* [et al.]. Surfactant effects in Cu–Sn alloy deposition // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, Iss. 5. P. 296–302.
13. *Яскельчик В. В., Жарский И. М., Михедова Е. В., Черник А. А.* Структурные преобразования поверхности медных покрытий при введении в цитратный электролит меднения добавок ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты // *Вестн. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* 2018. Т. 54, № 1. С. 24–31.
14. *Яскельчик В. В., Ананьев М. В., Жарский И. М.* [и др.]. Седиментация алмазной шихты в цитратном электролите меднения // *Вестн. Белорус. гос. технолог. ун-та.* 2018. Т. 21, № 7. С. 70–75.
15. *Касач А. А., Курило И. И., Харитонов Д. С.* [и др.]. Сонохимическое осаждение медных покрытий // *Журн. прикл. химии.* Т. 91, № 2. С. 192–198.
16. *Hatch J. J., Willey M. J., Gewirth A. A.* Influence of aromatic functionality on quaternary ammonium levelers for Cu plating // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, Iss. 6. P. 323–329.

Поступила в редакцию 11.09.2019

УДК 666.29

И. А. ЛЕВИЦКИЙ

**МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

Проведено комплексное исследование покрытий полученных на основе фритт прозрачных глазурей в оксидной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, содержащих оксид меди(II) в количестве от 2,5 до 25,0 масс. %. Цвет покрытий характеризуется широкой цветовой гаммой от бирюзового до черно-серого и фактурой от зеркальной до матовой металлизированной, в зависимости от количества введенного оксида меди(II). Значения температурного коэффициента линейного расширения покрытий находятся в интервале $(56,9-61,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, термостойкость составляет 240–280 °С. Методом ИК-спектроскопии в глазурных покрытиях обнаружены структуры $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$. Глазурные покрытия рентгеноаморфны, однако при введении в состав глазурей оксида меди, в зависимости от количества добавки, могут образовываться кристаллические фазы тенорита CuO и куприта Cu_2O . Разработанные составы прошли испытание на соответствие требованиям, предъявляемым к изделиям, контактирующим с пищевыми продуктами. Выявлено наличие антимикробной активности опытных образцов в отношении штаммов *Escherichia Coli ATCC 8739* и *Staphylococcus aureus 5638*. Покрытия прошли промышленную апробацию на ОАО «Белхудожкерамика» (Республика Беларусь).

A comprehensive study of coatings obtained on the basis of frits of transparent glazes in $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ oxide system containing copper oxide(II) in amounts from 2.5 to 25.0 wt. % was carried out. The coatings were characterized by a wide range of colors from turquoise to black-gray and the texture from mirror to matt metallized, depending on the amount of copper(II) oxide introduced. The coatings were characterized by linear thermal expansion coefficient of $(56.9-61.1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ and the heat resistance of 240–280 °C. The presence of structures $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ and $[\text{BO}_3]$ was revealed by the method of IR spectroscopy in glaze coatings. Glaze coatings are X-ray amorphous, however, when copper oxide is added to the glaze, depending on the amount of the additive, crystalline phases of tenorite CuO and cuprite Cu_2O are detected. The developed compositions were tested for compliance with the requirements for products in contact with food. The presence of antimicrobial activity with respect to strains of *Escherichia Coli ATCC 8739* and *Staphylococcus aureus 5638* was revealed. The developed glazes stood industrial testing at JSC Belhudozhkeramika (Republic of Belarus).

Ключевые слова: фритта; глазурь; оксид меди; температурный коэффициент линейного расширения; микротвердость; фазовый состав; структура; антимикробная активность; пищевая среда.

Keywords: frit; glaze; copper oxide; linear thermal expansion coefficient; microhardness; phase composition; structure; antimicrobial activity; food environment.

Разнообразие составов керамических масс в производстве изделий бытового и хозяйственного назначения, при получении которых применяется местное полиминеральное сырье, требует создания широкого спектра глазурных покрытий, обладающих высокими физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

В числе таких покрытий интерес исследователей вызывают медьсодержащие глазури различного назначения, разработка составов которых остается по-прежнему актуальной [1–3].

Цель исследования – синтез цветных медьсодержащих глазурей широкой цветовой гаммы и разнообразной фактуры (блестящей, полуматовой, матовой), обладающих требуемым уровнем свойств, включая допустимую миграцию вредных веществ в пищевые среды в процессе их контакта, а также антибактериальные свойства. Глазури предназначены для керамических майоликовых изделий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез цветных медьсодержащих глазурей осуществляли с использованием прозрачной алюмоборосиликатной фритты, полученной в оксидной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Содержание оксидов в ней варьировали в пределах, масс. %: Na_2O – 7,2–8,6; K_2O – 1,1–1,3; Al_2O_3 – 5,4–6,6; B_2O_3 – 11,4–14,1; SiO_2 – 71,3–73,00.

В качестве сырьевых составляющих для варки фритты прозрачной глазури использовали кварцевый песок ВС–030–В (ГОСТ 22531-77) Гомельского ГОКа, глинозем технический марки NO–105 (Германия), кальцинированную соду марки В (ГОСТ 5100-85), технический углекислый калий (поташ) (ГОСТ 10690-73), борную кислоту марки А (ГОСТ 18704-78), поставляемые из России.

Сырьевые составляющие, высушенные до влажности, не превышающей 1,0 масс. %, и измельченные до зерен, не превышающих 1,0 мм (прошедшие через сито № 1), взвешивали, перемешивали в течение 20 ± 1 мин и помещали в фарфоровые тигли для варки. Варку фритты глазури вели при 1410–1430 °С со скоростью подъема температуры 250 °С/ч. Полученный расплав, не имеющий газовых включений и зерен не проварившихся материалов, выливали в холодную воду с целью грануляции.

Установили, что фритта прозрачной глазури рентгеноаморфна. Температура размягчения составляет 680 °С. Кристаллизация фритты в интервале температур до 1200 °С отсутствует. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) составляет $(56,4-57,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температура растекания глазури составляет 980–1000 °С. Миграция бора в 1 % раствор уксусной кислоты при комнатной температуре и при 80 °С отсутствует. Не происходит миграция бора в водной вытяжке при 80 °С. Покрытие не обладает антибактериальными свойствами. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие во фритте группировок $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, а также $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$.

В качестве окрашивающей добавки исследовали влияние CuO , количественное содержание которого составляло 5,0–25,0 масс. % (интервал введения добавки 2,5 масс. %). Добавку вводили при помоле фритты. В качестве мельничной добавки, обеспечивающей повышенную способность к размолу составляющих суспензии, ее лучшей адгезии к керамической основе, применяли глину огнеупорную «Веско-Гранитик» (Украина, ТУ У 14.2-00282049-003:207) – 10 масс. % и техническую калиевую селитру марки В (ГОСТ 19790-74) – 0,8 масс. %. Оба компонента вводили сверх 100 % составляющих компонентов.

Приготовление глазурной суспензии вели путем совместного помола синтезированной фритты, глины огнеупорной, технической калиевой селитры, а также оксида меди(II) в микрошаровой мельнице Speedy-1 (Италия) до остатка на сетке № 0056 (10858 отв./см²) в количестве 0,5–1,0 масс. %. Влажность глазурной суспензии составляла 43,0–45,0 масс. %, плотность, измеренная с помощью ареометра, – 1450–1470 кг/м³. Полученную суспензию наносили на керамическую основу, прошедшую утильный обжиг и имеющую водопоглощение 16–18 %, ТКЛР – $50,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Изделия, покрытые глазурной суспензией, обжигали в камерной электрической печи фирмы Netzsch (Германия) при температуре 980–1000 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5 ч в окислительной среде.

Анализ свойств глазурных покрытий определяли в соответствии с методиками СТБ 841-2003.

ТКЛР образцов глазури измеряли на электронном dilatометре марки DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С с погрешностью $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Блеск покрытий определяли с помощью блескомера ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона черного увиолевого стекла.

Цвет покрытий определяли по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева. Определение цветовых характеристик образцов осуществляли с использованием спектрофотометра PROSCAN 122 (Германия – Республика Беларусь). Относительные спектры отражения снимали в диапазоне длин волн 380–780 нм, используя источник излучения «В». По спектрам отражения, снятым с поверхности исследуемых образцов, рассчитывали координаты цвета. Затем по графику Международной комиссии по освещению определяли доминирующую длину волны λ_D и насыщенность (чистота) цвета S . Фотометрическая погрешность прибора при измерении коэффициента отражения нерассеивающих объектов не превышала 0,5 %. Погрешность установки для длины волны – 2 нм.

Полученные покрытия исследовали методами дифференциального термического анализа (ДТА), ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), электронного микрозондового анализа, описанными применительно к глазурным изделиям в работе [4]. Там же указаны методики измерения микротвердости покрытий и исследования миграции из них вредных веществ.

Отметим, что согласно допустимому уровню миграция бора в 1 % раствор уксусной кислоты при комнатной температуре и при 80 °С должна составлять 0,5 мг/дм³, в водную вытяжку (дистиллированную воду) при комнатной температуре – 0,5 мг/дм³. В водной вытяжке при 80 °С допускается содержание Al(III) в количестве 0,5 мг/дм³. Допустимая норма миграции меди в водной вытяжке при 80 °С составляет 1,0 мг/дм³.

Антимикробную активность изучали в соответствии с ИСО 22196–2011 по отношению к штаммам *Escherichia Coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* 5638 в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные глазурные покрытия характеризуются высоким качеством и декоративными свойствами, разнообразным цветом, тоном, чистотой и яркостью, что отражено в табл. 1.

Таблица 1

Цветовые характеристики синтезированных медьсодержащих глазурей

Шифр глазури	Содержание CuO, %	Характеристика покрытий				
		Цвет	Блеск, %	Цветовой тон (λ_D), нм	Чистота (S) цвета, %	Яркость цвета, %
М–1	2,5	Бирюзовый	68	486	21	48
М–2	5,0	Серо-сине-зеленый	75	497	23	38
М–3	7,5	Зеленый	82	523	26	38
М–4	10,0	Зеленый	97	526	28	37
М–5	12,5	Зеленовато-черный	100	568	32	36
М–6	15,0	Черный	60	592	27	35
М–7	17,5	Черный	45	592	26	36
М–8	20,0	Черный	28	586	27	36
М–9	22,5	Черно-серый	15	591	26	31
М–10	25,0	Черно-серый	5	597	18	37

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о широкой цветовой гамме медьсодержащих глазурей, обусловленных содержанием CuO в их составе. При содержании CuO в количестве 12,5 масс. % и более наблюдается пленка иризации, что позволяет рассматривать ее как первую стадию кристаллизации. Количественное содержание CuO влияет также на изменение блеска покрытий от зеркальной поверхности до полуматовой и матовой, обеспечивающей эффект металлизации при содержании CuO 10,0 и более масс. % (рис. 1).

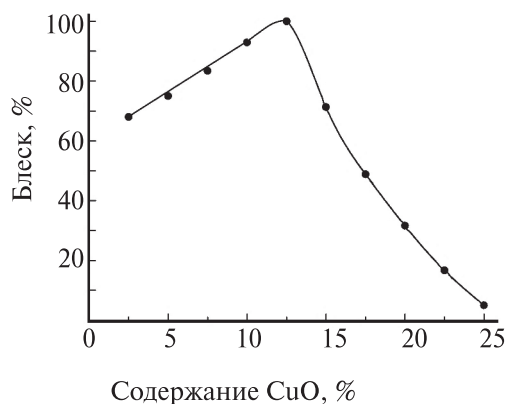


Рис. 1. Зависимость блеска глазурей от содержания CuO

При проведении ДТА глазурных составов (рис. 2) установлено наличие эндотермических эффектов в области температур 620–715 °С, обусловленных изменением теплоемкости образцов вследствие их размягчения. Оксид меди в составах исследованных глазурей, в количестве до 10,0 масс. %, действует как сильный плавень. Дальнейшее увеличение содержания оксида меди снижает температуру размягчения стекол в меньшей степени.

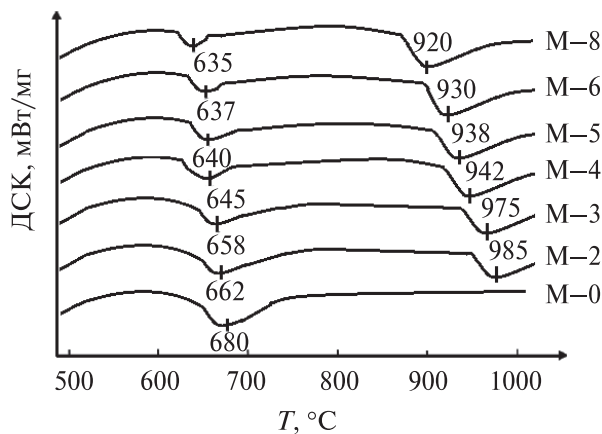


Рис. 2. Термограммы медьсодержащих глазурных покрытий

На термограммах всех глазурных составов присутствуют эндотермические пики с максимумами при 920–985 °С (см. рис. 2). Известно, что в воздушной среде при нормальном давлении оксид меди – тенорит [5] диссоциирует при температуре ~1000 °С по реакции



а затем, при медленном охлаждении, образуется эвтектическая смесь состава 32,0 масс. % CuO и 68,0 масс. % Cu₂O с температурой плавления 1080 °С [6]. Кроме того, в расплаве происходит диссоциация Cu₂O по реакции



с последующим плавлением меди [6]. Этим объясняется наличие эндотермических эффектов на термограммах глазурных стекол при температурах >920 °С. Следует отметить, что с ростом содержания количества CuO в составе глазурных покрытий температура плавления смещается в сторону более низких значений температур. Присутствие в глазурах меди в различных степенях окисления объясняет изменение цветовых характеристик и блеска глазурных стекол.

Известно, что значения ТКЛР глазурных покрытий зависят главным образом от прочности связей между элементами структуры, силы их взаимодействия, плотности упаковки. Поскольку CuO сильный плавень, то его введение в состав глазури приводит к снижению вязкости расплава и росту значений ТКЛР, что иллюстрирует рис. 3, а.

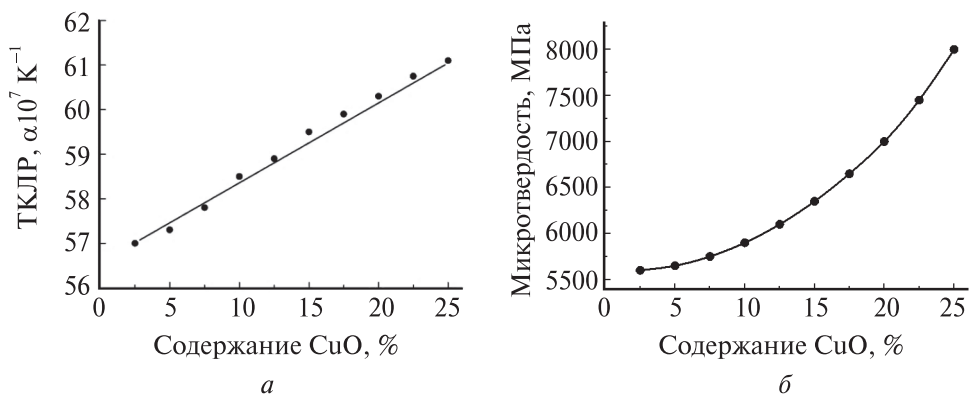


Рис. 3. Зависимости ТКЛР (а) и микротвердости (б) медьсодержащих глазури от количественного содержания CuO

ТКЛР глазурной исходной фритты, используемой в исследованиях, составляет $56,9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Введение в нее оксида меди в количестве от 2,5 до 25,0 масс. % приводит к увеличению значений термического расширения от до $61,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (рис. 3, б). Термостойкость глазурированных покрытий находится в интервале 240–280 °С и закономерно снижается с повышением значений ТКЛР. Столь значительная термостойкость изделий обусловлена интенсивным взаимодействием глазурного покрытия с керамической основой. Очевидно, образовавшиеся при обжиге керамической основы оксиды кальция, магния, за счет разложения карбонатов, в значительной степени растворяются в высоковязком расплаве глазури, обеспечивая формирование развитого промежуточного слоя, что влияет на физико-химические свойства покрытий.

Значения микротвердости медьсодержащих глазурей также возрастают с повышением содержания CuO и находятся в интервале 5896–8122 МПа (для исходного прозрачного покрытия – 5640 МПа), рис. 3, б.

На ИК-спектрах стекол присутствуют полосы поглощения в области 1400, 1066–1093, 800, 700 и 465 см^{-1} . Основная полоса поглощения наблюдается в области 1066–1093 см^{-1} , что соответствует наличию областей с ненарушенными связями Si-O-Si [7]. Некоторое смещение максимума основной полосы в низкочастотную область на спектрах покрытий может быть результатом изоморфного замещения части ионов кремния(IV) в кремнекислородных тетраэдрах ионами алюминия(III). Колебаниям атомов в связях Si-O-Si отвечают также полосы поглощения при 680–720 см^{-1} и 400–500 см^{-1} . Полоса поглощения в области 800 см^{-1} указывает на возможность существования в каркасе глазурных стекол шестичленных колец из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Полосы поглощения с максимумами при 720, 790 и 810 см^{-1} могут быть вызваны расщеплением трижды вырожденных колебаний в группах $[\text{SiO}_4]$ [7]. Широкая полоса с максимумом при 1400–1420 см^{-1} относится к валентному асимметричному дважды вырожденному колебанию атомов в связи B-O треугольника $[\text{BO}_3]$ [8]. Полоса в области 700 см^{-1} соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям в этих же группах. Полосы поглощения, отвечающие трехкоординированному бору, отмечаются в области 1340–1350 см^{-1} [7]. О наличии групп $[\text{AlO}_4]$ свидетельствует полоса поглощения 797 см^{-1} .

Как и в случае глушеных глазурей, описанных в предыдущей публикации автора [4], в исследуемых медьсодержащих глазурях ионы бора находятся в двух координационных состояниях – $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$.

Полоса поглощения в области 696–699 см^{-1} может также относиться к связям Si-O-Si как второй тон валентных колебаний. Наличие полосы поглощения в областях 593 и 460–462 см^{-1} свидетельствует о деформационных колебаниях O-Si (Al)-O и O-Si-O соответственно [7].

Рост содержания оксида меди в глазурях приводит к уширению основных полос поглощения, что свидетельствует об увеличении степени разупорядоченности структуры этих покрытий.

Химическая устойчивость глушеных глазурей является одним из основных свойств, определяющих не только возможность применения таких стекол в качестве покрытий для майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, но и позволяющих получать сведения об их структуре.

Выявлено, что медьсодержащие глазурные покрытия обладают высокой устойчивостью к миграции бора и алюминия в модельные среды. Миграция бора в 1 % раствор уксусной кислоты как при комнатной температуре, так и при 80 °С не обнаружена для всех покрытий. Требованиям по миграции меди в водную вытяжку при 80 °С соответствуют покрытия, содержащие оксид меди в количестве 2,5–15,0 масс. %. Дальнейшее увеличение содержания CuO ускоряет миграцию меди до значений 1,1–1,8 мг/дм^3 , что неприемлемо.

Производственные испытания покрытий составов М–3, М–5 прошли заводские испытания в условиях ОАО «Белхудожкерамика». Для полученных образцов изделий проведены контрольные испытания в аккредитованном центре ГУ «Минский городской центр гигиены и эпидемиологии», подтвердившие полученные нами результаты по миграции вредных веществ в модельные пищевые среды.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что глазурные покрытия, содержащие 2,5–7,5 масс. % CuO , рентгеноаморфны. В случае глазурей, содержащих CuO в количестве 10,0 масс. %, выявлено наличие кристаллической фазы куприта, а при большем содержании оксида меди – кристаллической фазы теннорита. Методом электронного микроскопического анализа поверхности в отдельных точках глазурного покрытия получено подтверждение химического состава кристаллических образований.

При изучении методом СЭМ морфологии поверхности глазурных покрытий (рис. 4) выявлено наличие преимущественно таблитчатых кристаллов длиной от 22 до 120 мкм, шириной 6–10 мкм. Крупные кристаллы распределены равномерно по поверхности, промежутки между ними заполнены кристаллическими образованиями преимущественно дендритового и скелетного габитусов (длиной 0,2–0,6 мкм, шириной 0,5–1,3 мкм). Рост содержания оксида меди в глазури приводит как к количественному увеличению образований, так и к росту их размеров.

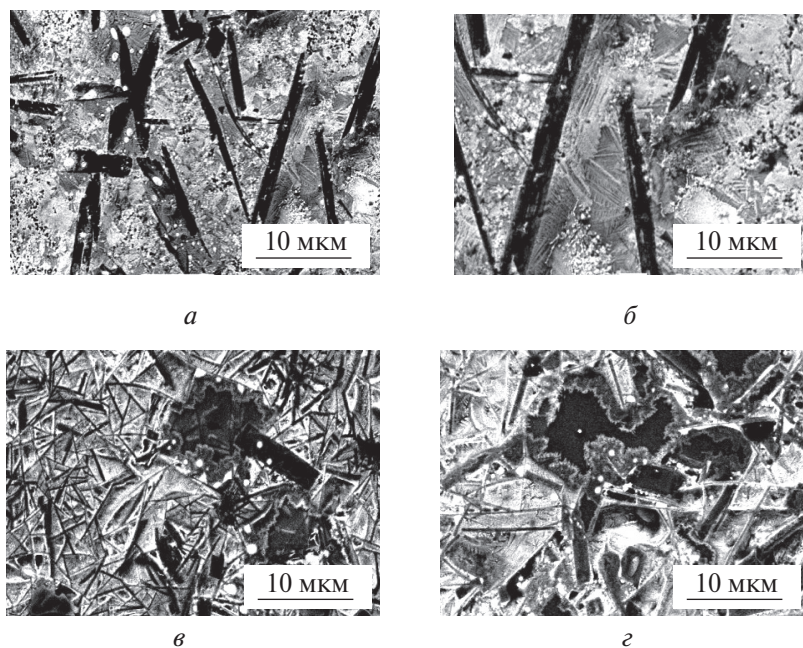


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий:
а – М–4; б – М–6; в – М–8; г – М–10 (см. табл. 1)

Ступенчатая термическая обработка покрытий с резким охлаждением в интервале температур 850–1000 °С покрытий позволила установить, что кристаллы тенорита растут преимущественно из расплава, обогащенного медьсодержащими составляющими. Не полностью расплавившиеся реликтовые зерна CuO являются зародышами кристаллизации.

Оценку антимикробной активности образцов глазурных покрытий М–4 и М–6 проводили в соответствии с ИСО 22196-2011 в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск). Результаты оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оценка антимикробной активности образцов глазурных покрытий М–6 и М–4

Тест-штамм	Контрольный образец		Опытный образец	Антибактериальная активность, $R = (V_t - V_0) - (A_1 - V_0)$	Достоверность результатов
	0 (V_0)	24 ч (V_t)	24 ч (A_1)		
Состав М–6					
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	4,18	3,56	0,81	2,75	0,05
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	4,28	3,52	1,09	2,33	0,04
Состав М–4					
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	4,19	3,22	1,16	2,06	0,04
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	4,31	3,66	1,09	2,57	0,05

По результатам анализа медьсодержащие глазури обеспечивают также высокие антибактериальные свойства в отношении тест-штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены цветные медьсодержащие глазурные покрытия, полученные на основе фритты прозрачной алюмоборосиликатной глазури системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и оксида меди. Установлено, что покрытия отвечают требованиям СТБ 841-2003 «Изделия керамические народных художественных промыслов. Общие технические условия» по физико-химическим и эксплуатационным свойствам после термообработки при температурах 980–1000 °С и выдержки при 1000 °С в течение 1,5 ч в окислительной среде.

Методом ИК-спектроскопии в глазурных покрытиях выявлено наличие структур $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$.

Показано, что глазурные покрытия рентгеноаморфны, однако, при введении в состав глазури оксида меди, в зависимости от количества добавки в глазури появляются кристаллические фазы тенорита CuO и куприта Cu_2O .

Установлено, что наличие в глазури меди в различных степенях окисления объясняет изменение цветовых характеристик и блеска глазурных стекол. Цвет покрытий изменяется от бирюзового до зеленого, затем до черного и черно-серого. Бирюзовая и зеленая окраска покрытий обеспечивается за счет образования в глазурном стекле куприта при содержании CuO от 2,5 до 5,0 масс. %, далее окраска переходит в зеленую за счет роста количества формирующегося куприта. Дальнейшее изменение окраски до черной и черно-серой обусловлено плавлением Cu_2O и CuO и кристаллизацией из расплава тенорита. Это отмечается в интервале содержания CuO 12,5–25,0 масс. %.

Медьсодержащие глазури обеспечивают также высокие антибактериальные свойства в отношении тест-штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Линдинь Л. Ф., Штейнс И. Ф. Глазури на основе боратов меди // Неорганические стекла, покрытия и материалы : сб. ст. Рига, 1983. С. 87–92.
2. Page K. Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections / K. Page, M. Wilson, I. P. Parkin // J. Materials Chem. 2009. Vol. 19. P. 3819–3831.
3. Siligardi C., Montecchi M., Montorsi M., Pasquali L. Lead Free Cu-Containing Frit for Modern Metallic Glaze // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92, № 11. P. 2784–2790.
4. Левицкий И. А., Шиманская А. Н. Глушеные глазури с пониженной миграцией вредных веществ при контакте с пищевыми продуктами // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2018. Вып. 14. С. 34–44.
5. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М. : Госхимиздат, 1961.
6. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина В. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л. : Недра. 1974. С. 182–187.
7. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М. : МГУ, 1976.
8. Никомото К. Инфракрасные спектры силикатов. М. : Мир, 1966.

Поступила в редакцию 13.09.2019

УДК 621.793:620.197

В. Г. МАТЫС, А. В. ТАРАСЕВИЧ, Е. Ю. ПОЛЕЩУК,
В. В. ПОПЛАВСКИЙ, С. С. МИСЮКЕВИЧ, В. А. АШУЙКО

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И СОСТАВА РАСТВОРА НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА Ti-СОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Конверсионные покрытия на гальванически оцинкованной стали получены из растворов на основе экологически безопасных соединений титана(IV) и кремния(IV). Изучено влияние состава раствора и длительности осаждения на защитно-декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий с использованием дробного факторного эксперимента 2^{5-2} . Наибольшее влияние на защитные свойства покрытий оказывают длительность обработки, pH раствора и концентрация оксокатионов титана (TiO^{2+}). С увеличением длительности обработки они снижаются. Влияние pH раствора зависит от концентрации TiO^{2+} . При низкой концентрации TiO^{2+} защитные свойства покрытий повышаются с увеличением pH, а при высокой концентрации TiO^{2+} — понижаются с увеличением pH.

The conversion coatings on electrogalvanized steel have been obtained using solutions of environmentally friendly titanium(IV) and silicon(IV) compounds. The effect of the composition of the solution and the processing time on the protective-decorative properties of the conversion coatings has been studied by means of the fractional factorial designs 2^{5-2} . The greatest effect on the protective properties of coatings exert the processing time, pH and concentration of titanium oxocations (TiO^{2+}). Effect of pH of the solution depends on TiO^{2+} concentration. At low concentration of TiO^{2+} the rise of pH increases protective properties of coatings, but at high concentration of TiO^{2+} the increase in pH causes the diminution of protective properties of coatings.

Ключевые слова: цинк; конверсионное покрытие; коррозия; оксокатионы титана; дробный факторный эксперимент; линейная вольтамперометрия.

Keywords: zinc; conversion coating; corrosion; titanium oxocations; fractional factorial design; linear voltammetry.

Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают операции пассивации, которая обеспечивает требуемые декоративные свойства изделия и кратковременную защиту от коррозии с сохранением декоративных свойств. Пассивация — это химическая обработка гальванического цинка погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой приоро-

ды, в состав которого входят как цинк, так и активные компоненты раствора. Долгое время для пассивации использовали растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия (ХКП) с хорошими декоративными свойствами. Однако эти соединения, относящиеся к 1-му классу опасности, являются сильными канцерогенами, и с начала 2000-х гг. в странах Европы, США и Японии введен запрет на такие соединения в покрытиях деталей в автомобилестроении, а затем и в электронике. Сегодня в данных странах в процессах гальванического цинкования применяют растворы на основе соединений хрома(III). В то же время при эксплуатации оцинкованных изделий нередко возможно окисление хрома(III) до хрома(VI), поэтому актуальна задача разработки экологичных бесхромовых растворов пассивации цинковых покрытий.

В качестве активных компонентов растворов для формирования конверсионных покрытий на цинке можно использовать соединения титана и циркония [1–8]. Конверсионные покрытия с соединениями титана и циркония были одной из первых альтернатив хроматным конверсионным покрытиям, которые наносили на алюминиевые сплавы как подслои перед окрашиванием [9]. Применение соединений титана и циркония для пассивации цинка мало изучено. Наибольшая часть исследований направлена на изучение Ti/Zr-содержащих конверсионных покрытий на горячеоцинкованной стали, используемых как подслои для окрашивания [1, 3, 6, 7, 10–13], способствующих лучшей адгезии лакокрасочного покрытия и повышению антикоррозионных свойств на границе лакокрасочного покрытия с поверхностью металла. Ti(Zr)-содержащие конверсионные покрытия для пассивации гальванически осажденных цинковых покрытий изучали в работах [4, 5, 14–17]. Все предлагавшиеся в них составы растворов для получения покрытий имели кислую среду и содержали фторид-ионы, а Ti и Zr находились в растворах в виде фторидных комплексов, чаще всего TiF_6^{2-} и ZrF_6^{2-} соответственно.

Механизм формирования конверсионных покрытий из таких растворов изучен достаточно хорошо [2, 6, 8, 13], особенно на поверхности алюминия и его сплавов. Этот механизм можно представить следующим образом. Фторид-ионы растворяют оксидную пленку на поверхности металла. Затем происходит растворение самого металла преимущественно под действием ионов водорода, что сопровождается выделением молекулярного водорода и подщелачиванием среды вблизи поверхности. В результате подщелачивания у поверхности начинают осажаться гидроксиды металлов. Преимущественно осаждаются гидроксид цинка, а также оксиды титана и циркония, образующиеся в результате гидролиза фторидных комплексов. По данным РФЭС исследования профиля распределения элементов [6, 8, 10] толщина получаемых конверсионных покрытий невелика и составляет в большинстве случаев 10–30 нм. Результаты изучения покрытий методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда [7] показали, что толщина конверсионных цинксодержащих покрытий может достигать 100 нм.

В патентах [16, 17] для пассивации гальванического цинка предлагается использовать растворы, содержащие три компонента: соединения оксокатионов TiO^{2+} , ZrO^{2+} или VO^{2+} ; соединения, содержащие гексафторокомплексы SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} или ZrF_6^{2-} ; окислитель H_2O_2 . Утверждается [17], что защитные свойства таких пассивирующих покрытий в камере соляного тумана могут достигать более 160 ч до появления белой коррозии. В связи с этими сведениями представляло практический и научный интерес определение условия получения на цинке конверсионных бесхромовых покрытий, обладающих высокой защитной способностью.

Цель данной работы — получение на гальванически осажденном цинке конверсионных покрытий из экологически безопасных растворов на основе соединений титана(IV) и исследование защитных свойств покрытий.

Для приготовления основного раствора при получении конверсионных покрытий на цинке учитывали рекомендации патента [17]. Раствор включал следующие компоненты: сульфат оксотитана(IV), гексафторосиликат натрия и окислитель — пероксид водорода или пероксодисульфат калия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия получали на углеродистой стали марки 08 кп в виде пластинок размером 2×2 см и толщиной 0,8 мм. Поверхность образцов перед осаждением цинковых покрытий зачищали наждачной бумагой, обезжиривали в ацетоне и промывали дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием поверхность стали активировали погружением на 0,5 мин в 10 % раствор HCl .

Гальваническое осаждение цинка проводили из аммиачно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 («Atotech», «Химеталтрейд», Беларусь). При температуре 18–20 °С и плотности тока, 2 А/дм² толщина цинковых покрытий составляла 9 мкм.

Полученные цинковые покрытия осветляли погружением в раствор HNO_3 (10 г/дм³) на 3–5 с. Сразу после осветления покрытия обрабатывали в растворах пассивации различного состава. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывали проточной водопроводной водой ~1 мин и затем ополаскивали дистиллированной водой в течение ~15–20 с.

Для обеспечения необходимого значения pH использовали $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ или 20 % раствор NaOH . Все реактивы для приготовления растворов имели марки «Х. ч.» или «Ч. д. а.».

Получение конверсионного покрытия проводили при температуре 18–20 °С погружением образцов в раствор пассивации, где совместно присутствовали TiOSO_4 , Na_2SiF_6 и окислитель — H_2O_2 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В эксперименте варьировали 5 факторов (табл. 1): pH (x_1), природа окислителя (x_2), концентрация $\text{C}(\text{TiOSO}_4)$ (x_3), $\text{C}(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$ (x_4) и длительность пассивации t (x_5). Каждый фак-

тор варьировали на двух уровнях. Значения верхнего и нижнего уровней и расшифровка обозначений факторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Варьируемые факторы и их значения

Фактор		Значение	
Условное обозначение	Название	Верхний уровень (+1)	Нижний уровень (–1)
x_1	рН	4	2
x_2	Окислитель	$K_2S_2O_8$	H_2O_2
x_3	$C(TiOSO_4)$, моль/дм ³	0,004	0,001
x_4	$C(Na_2SiF_6)$, моль/дм ³	0,05	0,01
x_5	t , с	90	30

Значения варьируемых факторов для концентраций компонентов, времени пассивации и рН растворов выбраны на основе анализа литературных данных. Согласно [17] хорошие конверсионные покрытия формируются в растворе, содержащем $\sim 10^{-3}$ моль/дм³ оксокатионов TiO^{2+} , $\sim 10^{-2}$ моль/дм³ анионов SiF_6^{2-} и $\sim 10^{-1}$ моль/дм³ окислителя. В работе концентрация H_2O_2 составляла 0,7 [17], а концентрация $K_2S_2O_8$ – 0,07 моль/дм³. Концентрация раствора $K_2S_2O_8$ была понижена с целью снижения нагрузки на очистные сооружения, что важно при промышленном использовании растворов пассивации.

Для изучения влияния вышеуказанных факторов проводили дробный факторный эксперимент 2^{5-2} [18] с матрицей планирования, представленной в табл. 2. Данный эксперимент позволяет изучить влияние пяти факторов при их варьировании на двух уровнях постановкой восьми опытов.

Таблица 2

Результаты дробного факторного эксперимента 2^{5-2}

№ опыта	Фактор					Параметр защитной способности покрытий*						
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	τ , с	$ri_{кор}$	$E_{кор}$, мВ	$E_{р.ц.}$, мВ	$ri_{р.ц.}$	E_p , мВ	ri_E
1	1	–1	1	–1	1	5,2	5,26	–1066	–982	3,70	–972	3,46
2	–1	–1	1	–1	–1	36,1	5,93	–1025	–980	4,47	–937	4,64
3	–1	1	1	1	1	4,2	5,87	–1088	–1009	3,03	–997	2,86
4	1	–1	–1	1	–1	67,2	5,44	–1063	–975	4,15	–955	3,98
5	1	1	–1	–1	1	2,8	5,53	–1096	–992	2,93	–980	3,19
6	–1	1	–1	–1	–1	3,1	5,40	–1104	–1027	3,56	–994	3,02

Окончание табл. 2

№ опыта	Фактор					Параметр защитной способности покрытий*						
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	τ , с	$pi_{кор}$	$E_{кор}$, мВ	$E_{р.ц.}$, мВ	$pi_{р.ц.}$	E_i , мВ	pi_E
7	1	1	1	1	-1	4,9	4,75	-1086	-1043	3,37	-1011	2,70
8	-1	-1	-1	1	1	3,8	5,31	-1135	-1046	2,80	-1052	1,54*

* τ – время полного потемнения капли; $pi_{кор} = -lgi_{кор}$, $i_{кор}$ – плотность тока коррозии, А/см²; $E_{кор}$ – потенциал коррозии; $E_{р.ц.}$ – потенциал разомкнутой цепи после выдержки 10 мин в 3 % растворе NaCl; $pi_{р.ц.} = -lgi_{р.ц.}$, $i_{р.ц.}$ – плотность тока на анодной ветви вольтамперограммы при потенциале разомкнутой цепи, А/см²; E_i – потенциал на анодной ветви вольтамперограммы при плотности тока 10^{-3,5} А/см²; $pi_E = -lgi_E$, i_E – плотность тока на анодной ветви вольтамперограммы при потенциале -0,97 В.

Защитные свойства конверсионных покрытий гальванически оцинкованной стали исследовали методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии. Исследование коррозионной устойчивости проводили не ранее чем через сутки после получения покрытия.

Защитные свойства покрытий изучали методом капли раствора уксусно-кислого свинца с концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302-88). Каплю раствора помещали на поверхность образца и отмечали время (τ) до полного потемнения основания капли. Потемнение происходит вследствие образования частиц металлического свинца в результате реакции ионов свинца с поверхностью металлического цинка. Для протекания реакции ионам Pb²⁺ необходимо проникнуть через конверсионное покрытие к поверхности цинка. Время τ характеризует, таким образом, пористость покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость и выше защитные свойства полученного покрытия. Для каждого образца проводили по 9 параллельных определений τ .

Методом линейной вольтамперометрии получали поляризационные кривые в растворе NaCl с концентрацией 3 масс. %. Из кривых определяли потенциалы ($E_{кор}$) и плотности тока ($i_{кор}$) коррозии образцов. Использовали трех-электродную ячейку со вспомогательным электродом – платиной, электродом сравнения – насыщенным хлорсеребряным электродом (нхсэ). Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживали в растворе ~10 мин до установления постоянного значения потенциала. При этом регистрировали зависимость потенциала разомкнутой цепи ($E_{р.ц.}$) от времени. Затем проводили цикл поляризации образца методом линейной вольтамперометрии от начального потенциала «минус» 1300 мВ со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении до достижения анодной плотности тока 1,5–2,5 А/см². Вольтамперометрические исследования проводили, применяя потенциостат IPC-PRO MF, подключенный к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC 2000». Для каждого опыта (см. табл. 2) были получены два образца и сняты, соответственно, две поляризационные кривые.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Усредненные значения параметров защитной способности покрытий в зависимости от состава раствора пассивации цинка и длительности обработки в нем представлены в табл. 2. По результатам дробного факторного эксперимента для параметров защитной способности покрытий построены линейные регрессионные модели с учетом эффектов взаимодействия факторов x_1x_2 и x_1x_3 для выбранной матрицы планирования (см. табл. 2) [18–20]. Оценка значимости коэффициентов моделей проведена при уровне значимости 0,05.

В линейной модели для параметра τ значимыми оказались все коэффициенты:

$$\tau = 16 + 4x_1 - 12x_2 - 3x_3 + 4x_4 - 12x_5 - 4x_1x_2 - 12x_1x_3. \quad (1)$$

Наибольшее влияние на τ оказывают факторы x_2 (тип окислителя) и x_5 (длительность пассивации).

Процесс получения конверсионного покрытия связан с протеканием реакций гидролиза, которые сильно зависят от pH среды. Однако влияние pH раствора (фактор x_1) оказалось небольшим, в то время как эффект взаимодействия факторов x_1x_3 — один из самых больших (1), что косвенно указывает на зависимость от pH раствора.

Характер влияния pH зависит от концентрации TiOSO_4 в растворе: при высокой концентрации TiOSO_4 τ уменьшается с ростом pH, а при низкой — увеличивается. Возможно, в разбавленном растворе с ростом pH гидролиз TiO^{2+}

усиливается особенно заметно, тогда как при высокой концентрации TiOSO_4 с ростом pH образуется более рыхлый продукт гидролиза, что снижает защитные свойства покрытия.

Изменение потенциала разомкнутой цепи от времени обработки образцов в 3 % растворе NaCl представлено на рис. 1. После выдержки 10 мин значения $E_{\text{р.ц.}}$ были установлены в диапазоне от $-1,05$ до $-0,98$ В. Наибольшие изменения потенциала происходили в первые 40 с. Для некоторых покрытий (рис. 1, кривые 1–4) после резкого уменьшения $E_{\text{р.ц.}}$ в первые 10–20 с происходило его плавное возрастание, что свидетельствует

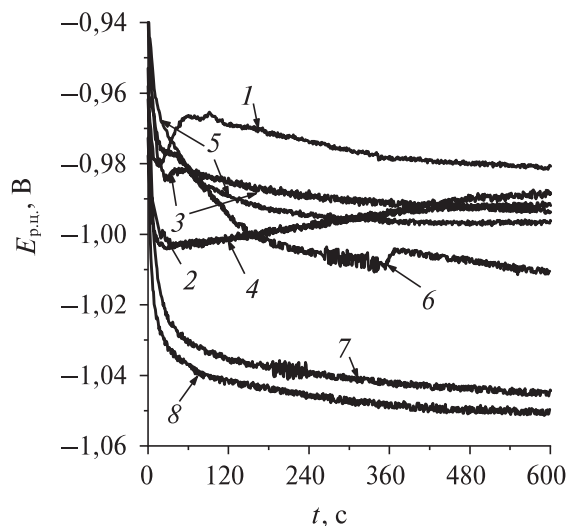


Рис. 1. Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени выдержки в 3 % растворе NaCl конверсионных покрытий, полученных в опытах № 1–8 (см. табл. 2)

о некоторой пассивации поверхности после ее активации в первые 10–20 с после погружения образцов в раствор.

Зависимости $E_{p.ц.}$ от исследуемых факторов были проанализированы в разные моменты времени обработки образцов в растворе NaCl. Установлено, что с увеличением времени влияние изучаемых факторов на $E_{p.ц.}$ и τ и коэффициент корреляции между ними возрастает. Поэтому для характеристики защитной способности был выбран параметр $E_{p.ц.}$ при наибольшем времени выдержки 600 с (см. табл. 2). Его зависимость от исследуемых факторов с учетом значимости коэффициентов имеет вид

$$E_{p.ц.} = -1007 + 9x_1 - 11x_2 - 11x_4 - 9x_1x_2 - 18x_1x_3. \quad (2)$$

Незначимым оказалось влияние факторов x_3 (концентрация $TiOSO_4$) и x_5 (длительность пассивации). Эффекты факторов x_1 и x_2 , а также взаимодействий x_1x_2 и x_1x_3 качественно согласуются с результатами испытаний методом капли (1). Не согласуется только влияние фактора x_4 (концентрация Na_2SiF_6): с ростом x_4 τ незначительно увеличивается, а $E_{p.ц.}$, напротив, значительно уменьшается.

Поляризационные кривые образцов в полулогарифмических координатах (рис. 2, а) часто имеют необычную форму: на кривых имеются максимумы тока при потенциалах от –1,2 до –1,1 В (рис. 2, б). Эти максимумы могут появляться в результате образования на поверхности цинка пленки оксида цинка в процессе поляризации электродов в анодном направлении [21]. Образование оксида цинка на поверхности сопровождается ростом анодного тока при потенциалах около –1,2 В, но по мере блокирования поверхности образующимся оксидом цинка рост тока замедляется, достигает максимума и уменьшается до нуля, когда поверхность полностью покрывается оксидом.

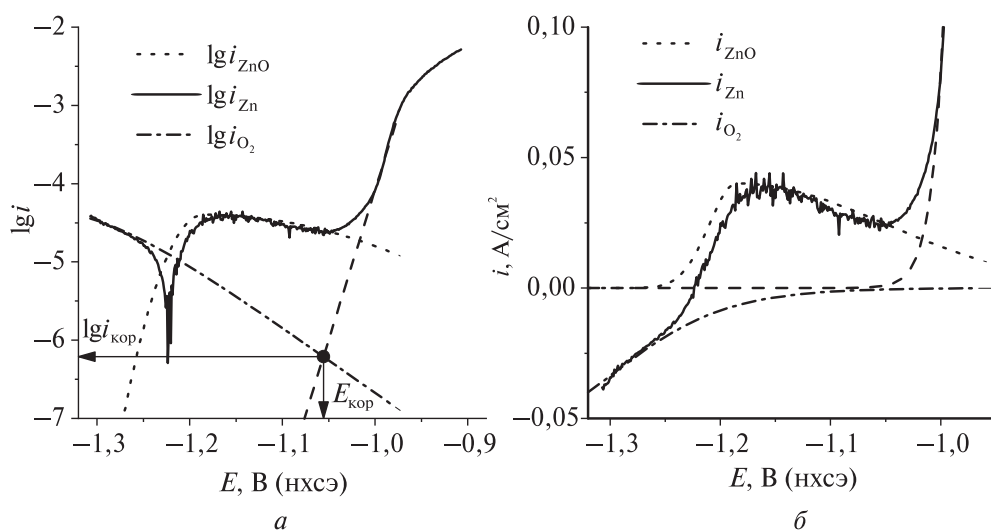


Рис. 2. Пример поляризационной кривой образцов с конверсионными покрытиями: а – полулогарифмические координаты; б – координаты $i - E$; 3 % NaCl; 1 мВ/с

С целью более точного определения параметров коррозионного процесса проводилась аппроксимация поляризационных кривых на основании модели [21], учитывающей в коррозии три процесса: анодную ионизацию цинка, катодное восстановление молекулярного кислорода и анодный процесс образования пленки оксида цинка. Пример результатов аппроксимации поляризационной кривой на основе указанной выше модели можно видеть на рис. 2, а в полулогарифмических координатах и в координатах $i - E$ на рис. 2, б. На данных рисунках представлено разложение поляризационной кривой на парциальные кривые процессов образования пленки оксида (i_{ZnO}), анодной ионизации цинка (i_{Zn}) и катодного восстановления молекулярного кислорода (i_{O_2}). Токи и потенциалы коррозии определялись как точки пересечения поляризационных кривых ионизации цинка и восстановления кислорода (рис. 2, а).

Определенные таким образом усредненные потенциалы ($E_{\text{кор}}$) и показатели плотности тока коррозии ($ri_{\text{кор}}$) для покрытий, полученных в опытах № 1–8, представлены в табл. 2. Линейное уравнение регрессии с учетом эффектов взаимодействия факторов для потенциала коррозии включает только два значимых коэффициента:

$$E_{\text{кор}} = -1083 + 16x_3 - 15x_1x_3. \quad (3)$$

Значимый эффект имеет взаимодействие факторов x_1x_3 , что качественно совпадает с результатами метода капли (1) и $E_{\text{р.ц.}}$ (2). Наибольшее влияние на $E_{\text{кор}}$ оказывает фактор x_3 (концентрация TiOSO_4), с ростом которого $E_{\text{кор}}$ увеличивается, что не согласуется с результатами метода капли (2), где коэффициент для этого фактора был небольшим и имел другой знак.

В уравнении регрессии для показателя плотности тока коррозии значимым оказался только коэффициент для взаимодействия факторов x_1x_3 :

$$ri_{\text{кор}} = 5,44 - 0,26x_1x_3. \quad (4)$$

Эффекты влияния исследуемых факторов на параметры $E_{\text{кор}}$ и $ri_{\text{кор}}$ оказались малозначимыми, а процедура определения значений этих параметров из поляризационных кривых достаточно сложна, что вносит дополнительные погрешности в их определение. Поэтому были предприняты попытки определения из поляризационных кривых других параметров, которые содержат больше значимых факторов и согласуются между собой и с результатами метода капли.

Первым таким параметром был $ri_{\text{р.ц.}} = -\lg i_{\text{р.ц.}}$, где $i_{\text{р.ц.}}$ — плотность анодного тока при потенциале разомкнутой цепи ($E_{\text{р.ц.}}$). Для каждого образца использован свой $E_{\text{р.ц.}}$ в выбранный момент времени (см. рис. 1). Были проанализированы зависимости $ri_{\text{р.ц.}}$ от исследуемых факторов при $E_{\text{р.ц.}}$ в разные моменты времени после погружения образцов в раствор NaCl . Установлено, что при всех временах значимое влияние на $ri_{\text{р.ц.}}$ оказывает только фактор x_5 (длительность пассивации), а коэффициент корреляции между параметрами $ri_{\text{р.ц.}}$ и τ наибольший, если $E_{\text{р.ц.}}$ определяется в моменты времени 10–20 с, что

соответствует минимумам на зависимостях $E_{p.ц.}$ от времени (см. рис. 1). Уравнение регрессии для $ri_{p.ц.}$ имеет вид

$$ri_{p.ц.} = 3,50 - 0,38x_5. \quad (5)$$

Другими, более простыми для определения, параметрами для характеристики защитных свойств покрытий выбраны потенциал при некоторой плотности анодного тока на поляризационной кривой (E_i) и показатель плотности тока при некотором потенциале поляризационной кривой ($ri_E = -\lg i_E$). Параметр E_i представляет собой потенциал начала анодного растворения цинка, чем он больше, тем труднее идет процесс растворения цинка и, следовательно, тем выше защитные свойства конверсионного покрытия. Параметр i_E — это плотность тока при некотором потенциале E , который характеризует скорость растворения цинка. Чем больше i_E , а ri_E , соответственно, меньше, тем ниже защитные свойства покрытия.

Проанализированы зависимости параметров E_i при разных плотностях анодного тока от варьируемых факторов. Плотности тока выбирались в диапазоне от 10^{-4} до $10^{-3,5}$ А/см². Найдено, что с увеличением плотности тока значимость коэффициентов в уравнениях регрессии для E_i растет, а коэффициент корреляции между E_i и τ практически не изменяется. Наибольшее значение коэффициента корреляции 0,65 соответствует плотности тока $10^{-3,8}$ А/см², причем значимы в уравнении регрессии 5 коэффициентов. При плотности тока $10^{-3,5}$ А/см² коэффициент корреляции незначительно меньше, в то время как значимы все 7 коэффициентов уравнения регрессии:

$$E_i = -987 + 8x_1 - 8x_2 + 8x_3 - 17x_4 - 12x_5 - 8x_1x_2 - 20x_1x_3. \quad (6)$$

Для параметра ri_E проанализированы его зависимости от исследуемых факторов при разных потенциалах E . Найдено, что в диапазоне потенциалов от -1 до $-0,9$ В значимость влияния факторов меньше, чем при других потенциалах. При потенциале $-0,97$ В значимы 3 коэффициента в уравнении регрессии, а коэффициент парной корреляции между E_i и τ достаточно большой (0,65). Потенциал $-0,97$ В соответствует области резкого возрастания тока на анодном участке поляризационной кривой (см. рис. 2, а). Поэтому для характеристики защитной способности покрытий был выбран параметр ri_E при потенциале $-0,97$ В. Линейное уравнение регрессии для параметра ri_E имеет вид

$$ri_E = 3,17 - 0,41x_4 - 0,41x_5 - 0,49x_1x_3. \quad (7)$$

Все значимые коэффициенты в данном уравнении качественно согласуются с аналогичными коэффициентами для других электрохимических параметров (2)–(6). С результатами метода капли не согласуется влияние концентрации Na_2SiF_6 , что наблюдается также для E_i (6).

Значимость эффектов факторов можно оценить по коэффициентам Стьюдента (табл. 3). Критическое значение этого коэффициента при $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы 8 составляет 2,3. В табл. 3 коэффициенты Стьюдента представлены со знаком, чтобы оценить направление влияния соответствующих факторов на параметры защитной способности. Выделены значимые коэффициенты.

Таблица 3

Коэффициенты Стьюдента для эффектов факторов различных параметров защитной способности покрытий и коэффициенты парной корреляции параметров с результатами метода капли (τ)

Показатель	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1x_2	x_1x_3	r_τ
τ	4,4	-13,0	-3,5	4,4	-12,7	-4,3	-12,5	—
$E_{p.c.}$	2,4	-3,0	0,9	-3,1	-0,1	-2,3	-4,8	0,60
$E_{кор}$	0,8	-1,7	2,6	-1,6	-2,1	-0,4	-2,4	0,60
$pi_{кор}$	-1,7	-0,4	0,2	-0,8	0,5	-0,5	-2,3	0,25
$pi_{p.c.}$	0,3	-1,9	1,0	-1,1	-2,6	-0,7	-1,0	0,74
E_i	2,5	-2,6	2,6	-5,3	-4,1	-2,5	-6,4	0,62
pi_E	1,0	-1,4	1,5	-2,4	-2,5	-0,9	-3,0	0,65

Наибольшее влияние на все параметры защитной способности покрытий оказывает эффект взаимного влияния факторов x_1x_3 (см. табл. 3). Другим по силе влияния можно выделить фактор x_5 (длительность пассивации), влияние которого на защитные свойства покрытий необычно: с увеличением длительности пассивации защитные свойства пассивационных покрытий уменьшаются. Это может быть связано с разрыхлением покрытия при увеличении длительности обработки.

Наилучшим электрохимическим параметром защитной способности, судя по значимости влияния факторов и корреляции с параметром τ , является E_i — потенциал поляризационной кривой, при котором плотность тока достигает $10^{-3,5}$ А/см².

Конверсионные покрытия с наиболее высокой по большинству параметров защитной способностью были получены в опытах 2 и 4 (см. табл. 2). В этих опытах использовали H_2O_2 в качестве окислителя в растворе пассивации при небольшой длительности обработки — 30 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение защитных свойств конверсионных покрытий на гальванически оцинкованной стали, полученных обработкой в растворах соединений титана(IV) и кремния(IV), проведено методом дробного факторного эксперимента. Показано, что влияние pH и концентрации оксокатионов TiO^{2+} в растворе пассивации на защитные свойства конверсионных покрытий на цинке неоднозначно. При высокой концентрации $TiOSO_4$ защитные свойства раствора ухудшаются с ростом pH, а при низкой — улучшаются. Такая зависимость может быть обусловлена образованием при высокой концентрации $TiOSO_4$ и увеличении pH более рыхлых продуктов гидролиза.

Определено, что длительность пассивации является вторым фактором по значимости влияния на защитные свойства. С увеличением длительности пассивации с 30 до 90 с защитные свойства в основном уменьшаются, что можно объяснить разрыхлением покрытий при длительной выдержке образцов в растворе пассивации.

Наилучшие по защитным свойствам покрытия получены при использовании в качестве окислителя H_2O_2 при небольшой длительности пассивации (30 с).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Berger R., Bexell U., Mikael G. T., Hörnström S. E. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 202, № 2. P. 391–397.
2. Wilson B., Fink N., Grundmeier G. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51, № 15. P. 3066–3075.
3. Le Manchet S., Landoulsi J., Richard C., Verchère D. Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205, № 2. P. 475–482.
4. Szczygiel B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc // Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 129, № 3. P. 1126–1131.
5. Winiarski J., Masalski J., Szczygiel B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 236, № 3. P. 252–261.
6. Saarimaa V., Markkula A., Arstila K. [et al.]. Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment // Adv. Mater. Phys. Chem. 2017. Vol. 7, № 2. P. 28–41.
7. Puomi P., Fagerholm H. M., Rosenholm J. B., Sipilä R. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 115, № 1. P. 79–86.
8. Fockaert L. I., Taheri P., Abrahami S. T. [et al.]. Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 423. P. 817–828.
9. Knudsen O., Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. CRC Press, 2017.
10. Lostak T., Timma C., Krebs S. [et al.]. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets // Surf. Coat. Technol. 2016. Vol. 305. P. 223–230.
11. Le Manchet S., Verchère D., Landoulsi J. Effects of organic and inorganic treatment agents on the formation of conversion layer on hot-dip galvanized steel: An X-ray photoelectron spectroscopy study // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520, № 6. P. 2009–2016.
12. Barbucci A., Delucchi M., Cerisola G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets // Prog. Org. Coat. 1998. Vol. 33, № 2. P. 131–138.
13. Taheri P., Laha P., Terryn H., Mo J. M. C. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 356. P. 837–843.

14. *Payami-Golhin A., Amrooni-Hossaini M., Eslami-Farsani R., Khorsand H.* Phosphate-Free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H_2O_2 Additive // *Adv. Mat. Res.* 2013. Vol. 829. P. 436–440.
15. *Zhu L. Q., Yang F., Huang H. J.* Investigation of formation process of the chrome-free passivation film of electrodeposited zinc // *Chin. J. Aeronautics*. 2007. Vol. 20, № 2. P. 129–133.
16. *Starkbaum Z., Bedrnik L., Schwarz K., Dingwerth B.* Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings / *Pat. US 9005373 B2*. 2015.
17. *Donsbach H., Hofmann U., Unger J.* Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces / *Pat. US 8764916 B2*. 2014.
18. *Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М. : Наука, 1976.
19. *Пижурин А. А., Пижурин А. А.* Основы научных исследований в деревообработке. М. : ГОУ ВПО МГУЛ, 2005.
20. *Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М. : Высш. шк., 1985.
21. *Flitt H. J., Schweinsberg D. P.* Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52, № 6. P. 1905–1914.

Поступила в редакцию 02.10.2019

УДК 541.6; 451 + 546.814

Е. А. ОВОДОК¹, М. И. ИВАНОВСКАЯ¹, С. В. ВОЙТЕХОВИЧ¹,
Т. В. ГАЕВСКАЯ¹, Д. А. КОТИКОВ²,
В. В. КОРМОШ³, В. С. БИЛАНИЧ⁴, М. И. БАБИЛЯ⁴

СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{SnO}_2\text{—Au}$

¹НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Научно-исследовательский институт средств аналитической техники
Ужгородского национального университета,

Ужгород, Украина

⁴Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина

Изучено влияние наноразмерного золота на газочувствительные свойства диоксида олова при детектировании CO , CH_4 и паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Применены разные методики синтеза частиц золота, что позволило получить частицы со средними размерами от $1,9 \pm 0,1$ нм до $3,5 \pm 0,5$ нм. Выявлено увеличение выходных сигналов сенсоров, изготовленных при использовании композитов $\text{SnO}_2\text{—Au}$, с размером наночастиц Au 1,9–3,5 нм при детектировании CO , CH_4 и паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Сенсоры $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (3,5 нм) характеризуются наиболее высоким выходным сигналом на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а сенсоры $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) – на CO и CH_4 . Для сенсоров $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) наблюдается значительное смещение максимума выходного сигнала на CH_4 в область высоких рабочих температур. Показано, что путем регулирования подаваемого на сенсор $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) напряжения достигается селективное определение CH_4 и CO в газовой смеси.

Influence of gold nanoparticles on the gas sensitivity of tin dioxide under detection of CO , CH_4 , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vapor was studied. Different methods for preparation of colloidal gold with d_{aver} from 1.9 ± 0.1 nm to 3.5 ± 0.5 nm were used. An increase in the output signals of sensors manufactured using $\text{SnO}_2\text{—Au}$ composites with Au nanoparticles (1.9–3.5 nm) was found under detection of CO , CH_4 , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vapor. The $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (3.5 nm) sensor was characterized by the highest response to $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vapor, and $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1.9 nm) sensor was the best to detect CO and CH_4 . The displacement of the response maximum to higher work temperatures was observed for $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1.9 nm) sensor under detection of CH_4 . It was shown that CH_4 and CO can be selectively detected in their gas mixture by $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1.9 nm) sensor through the variation of the applied voltage.

Ключевые слова: коллоидное золото; SnO_2 ; монооксид углерода; метан; этанол; толсто пленочный газовый сенсор.

Keywords: colloidal gold; SnO_2 ; carbon monoxide; methane; ethanol; thick film gas sensor.

Для резистивных газовых сенсоров, принцип работы которых основан на изменении электрического сопротивления при адсорбции молекул детектируемого газа, в настоящее время предложены материалы на основе широкозонных полупроводниковых оксидов металлов. Наиболее широкое применение в коммерческих сенсорах находит диоксид олова. В связи с этим актуальны разработки, направленные на улучшение газочувствительных характеристик диоксида олова, и прежде всего на повышение пороговой чувствительности и селективности. Одним из путей улучшения адсорбционно-чувствительных и электрофизических характеристик материалов на основе полупроводниковых оксидов металлов является модифицирование методик их синтеза в направлениях, обеспечивающих уменьшение размеров кристаллитов и изменение их морфологии, получение оксидов с развитой поверхностью и высокой концентрацией центров адсорбции и носителей заряда [1, 2].

Для многих применений, особенно в быту при детектировании утечек газа, актуально селективное определение СО и метана при их одновременном присутствии в воздушной среде. Решение этой проблемы представляет большие сложности, так как большинство сенсоров метана эффективно реагируют и на присутствие угарного газа. Молекулы CH_4 и СО обладают свойствами доноров электронов по отношению к полупроводниковым чувствительным материалам, поэтому оказывают одинаковое воздействие на их электросопротивление, причем максимум изменений находится в достаточно близкой температурной области. Как правило, разница температуры детектирования СО и CH_4 мала, что не позволяет путем контроля рабочей температуры разделить сигнал сенсора на эти газы.

В предшествующих исследованиях [3, 4] показано, что наиболее эффективными путями достижения высокой чувствительности и селективности сенсоров к отдельным газам являются: 1) введение добавок, существенно изменяющих электронные и/или адсорбционно-каталитические свойства оксидной системы или непосредственно участвующих в процессе детектирования; 2) регулирование температурно-временного режима работы сенсора. В некоторых коммерческих сенсорах для селективного детектирования газовых смесей ($\text{CH}_4 + \text{CO}$) успешно используют импульсный режим нагрева сенсоров [5].

Известно, что золото отличается высокой химической инертностью. Однако в наноразмерном состоянии, в отличие от массивного металла, оно проявляет адсорбционную и каталитическую активность [6, 7]. Изучению природы высокой каталитической активности в реакциях окисления ультра- и нанодисперсных частиц Au на поверхности оксидных носителей посвящено большое количество работ. В частности, показано, что ультрадисперсные частицы золота на поверхности микрокристаллов некоторых оксидных носителей (Fe_2O_3 , NiO , Co_3O_4 , ZnO , $\text{CeO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, цеолитов) обладают высокой каталитической активностью в реакции низкотемпературного окисления СО [8–10]. Имеются данные о том, что низкотемпературное гетерогенное окисление СО эффективно происходит только в том случае, когда размер частиц

золота на оксидах не превышает некоторой величины. К сожалению, сведения о размерах наиболее активных частиц противоречивы. В работах [6, 8] показано, что наиболее активны в катализе частицы золота с размерами 3–5 нм, в работе [11] установлено, что высокую активность проявляют частицы золота с размерами менее 2 нм. Имеются экспериментальные данные [9], которые свидетельствуют о том, что на отдельных оксидах (NiO , Ce_2O_3) высокая эффективность окисления CO достигается и при $d_{\text{ср}} \sim 12$ нм частиц Au , но при этом активность зависит от размера частиц носителя. Установлено, что высокая каталитическая активность обусловлена не только высокой дисперсностью частиц золота, но и характером взаимодействия между компонентами, приводящим к формированию активной в адсорбции и катализе границы $\text{Au}/\text{Me}_x\text{O}_y$ [6, 12]. При нагревании системы «наночастицы Au — матрица Me_xO_y » имеет место взаимное влияние компонентов на электронное состояние поверхности. Возможны взаимодействие между компонентами с переносом электронной плотности $\text{Au} \leftrightarrow \text{Me}$, стабилизация окисленных состояний золота — Au^{3+} и Au^+ , образование связи Au—Me и смешанных кластеров Au_xMe [13]. Предполагается, что электронное взаимодействие между золотом и матрицей является важным для диссоциативной адсорбции кислорода в процессе окисления CO [6, 7]. Подтверждается экспериментально важная роль окисленных состояний золота в процессе каталитического окисления CO [6, 7, 12].

Из литературных данных следует, что на каталитическую активность $\text{Au}/\text{Me}_x\text{O}_y$ в реакции окисления CO влияют размерные эффекты как частиц золота, так и матрицы. При этом отсутствуют сведения о влиянии золота на каталитическую активность в реакциях окисления других веществ (CH_4) и о газочувствительных свойствах диоксида олова в случае наноразмерных материалов.

Цель работы — исследование газочувствительных свойств системы $\text{SnO}_2\text{—Au}$ в наноразмерном состоянии двух компонентов при детектировании газов-восстановителей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики синтеза. Диоксид олова синтезировали по разработанной ранее методике, обеспечивающей получение высокодисперсных частиц диоксида олова с модифицированной сульфатными группами поверхностью [14]. В качестве прекурсора использовали SnSO_4 , а не SnCl_4 , чтобы исключить отрицательное влияние хлорид-ионов на адсорбционно-каталитическую активность $\text{SnO}_2\text{—Au}$. В то же время известно положительное влияние сульфат-ионов на адсорбционно-каталитические свойства многих оксидов металлов [15]. Методика синтеза включает предварительную обработку SnSO_4 при нагревании в H_2SO_4 с последующим получением по стандартной методике золей $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и переводом их в порошок путем сушки при 50 °С и прогрева при 600 °С на воздухе [16].

Сложная задача — получение кластеров металлов с размерами менее 5 нм и их стабилизация в оксидных матрицах. Апробировали разные мето-

дики введения золота, все они включали совместное формирование композиционного материала из аморфного гидратированного диоксида олова и коллоидных частиц или ионов золота. Наноконпозиты $\text{SnO}_2\text{--Au}$ получали введением в золь $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ коллоидных растворов золота или раствора HAuCl_4 в количестве, соответствующем 0,2 масс. % Au относительно SnO_2 . Для синтеза коллоидного золота применяли методики получения частиц Au с использованием цитрат-ионов и 5-(2-меркаптоэтил)тетразола в качестве стабилизаторов [17]. Средний диаметр частиц золота в коллоидных растворах составлял $1,9 \pm 0,1$ нм при стабилизации 5-(2-меркаптоэтил)тетразолом и $3,5 \pm 0,5$ нм при стабилизации цитрат-ионами (рис. 1). В случае введения ионов золота в золь $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обнаружить частицы золота в золе методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) не удалось, что можно объяснить как их малым размером, так и расположением внутри агломератов частиц диоксида олова [18]. На оптических спектрах пленок такого композита наблюдается широкая малой интенсивности полоса поверхностного плазмонного резонанса, что позволяет судить о высокой дисперсности (около 2 нм и менее) и неоднородности состояния золота в нем [19].

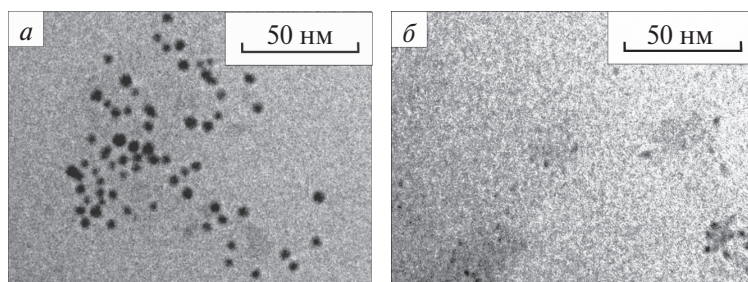


Рис. 1. ПЭМ-снимки частиц золота в коллоидных растворах:

а — частицы Au стабилизированы цитрат-ионами ($d_{\text{Au}} \approx 3,5$ нм);
б — частицы Au стабилизированы 5-(2-меркаптоэтил)тетразолом ($d_{\text{Au}} \approx 1,9$ нм)

Методики исследования структуры. Структуру образцов изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), ПЭМ и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MRD, CuK_α -излучение. Дисперсность и морфологические особенности образцов исследовали с помощью просвечивающего LEO-906E электронного микроскопа. ИК-спектры записывали в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометре AVATAR-330 (ThermoNicolet) со специальной приставкой методом диффузного отражения.

Изготовление сенсоров и измерение их характеристик. Для изготовления чувствительных элементов сенсоров порошки SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{--Au}$ тщательно диспергировали в спирте, из пасты формировали толстопленочные слои на платформах для сенсоров. Использовали стандартные микроплатформы из подложек оксида алюминия с платиновыми нагревателем и измерительными

элементами, полученными методом толсто пленочной технологии. Чувствительные элементы закрепляли в стандартных корпусах. Проводили измерение сопротивления сенсоров на воздухе (R_0) и в стандартных газо-воздушных смесях (R_g) в статических условиях подачи напряжения. Выходные сигналы сенсоров $G = R_0/R_g$ определяли по отношению к CO , CH_4 , парам $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и смеси $\text{CO} + \text{CH}_4$.

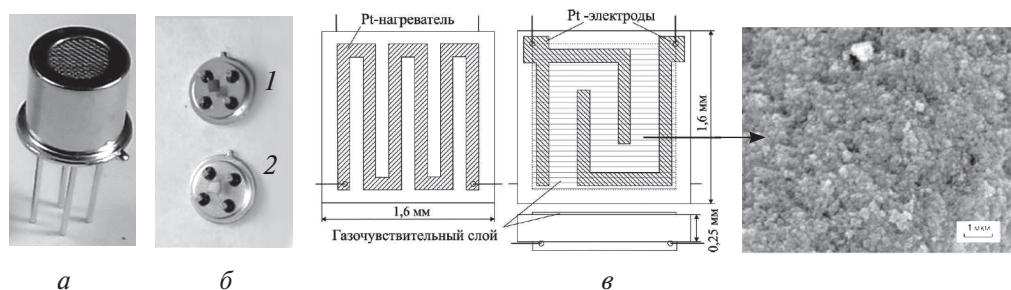


Рис. 2. Внешний вид сенсора (а) и чувствительных элементов (б):
1 — SnO_2 ; 2 — $\text{SnO}_2\text{--Au}$ (0,2 масс. %); схема подложки
и СЭМ-снимок поверхности чувствительного SnO_2 -слоя (в)

Внешний вид сенсора, чувствительных элементов SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{--Au}$ (0,2 масс. %), схема подложки и СЭМ-снимок поверхности чувствительного SnO_2 -слоя представлены на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура SnO_2 . После прогрева золя $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 600°C получен порошок SnO_2 с узким распределением частиц по размерам и средним диаметром $d \approx 5,5$ нм (рис. 3, а). Он характеризуется кристаллической структурой с параметрами элементарной ячейки $a = 0,4738$ нм и $c = 0,3187$ нм, соответствующими справочным данным (рис. 3, б).

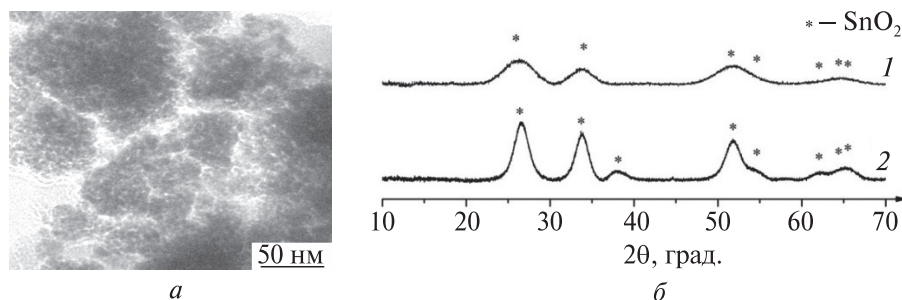


Рис. 3. Порошок SnO_2 :
а — ПЭМ-снимок порошка, прогретого при 600°C ;
б — рентгенограммы высушенного при 50°C золя $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1)
и порошка SnO_2 , прогретого при 600°C (2)

На ИК-спектрах образцов высушенного золя и прогретого порошка SnO_2 наблюдаются полосы поглощения, которые могут быть отнесены к колебаниям $\nu_1 = 979$, $\nu_3 = 1038$, $\nu_4 = 1139 \text{ см}^{-1}$ в сульфатных группах (рис. 4). Ионы SO_4^{2-} , адсорбированные на поверхности SnO_2 в процессе синтеза, сохраняются на поверхности после прогрева. Как показано в работе [20], они изменяют природу активных центров и повышают силу льюисовских кислотных центров поверхностных ионов металлов.

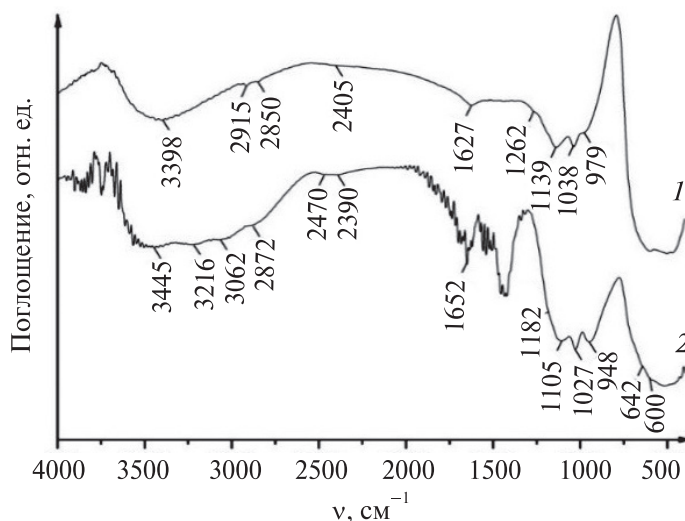


Рис. 4. ИК-спектры порошка SnO_2 , прогретого при 600°C (1) в сравнении со спектром высушенного при 50°C золя $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2)

Установлено, что модифицирование поверхности SnO_2 ионами SO_4^{2-} благоприятным образом сказывается на чувствительности SnO_2 к газам-восстановителям, поскольку каталитические явления имеют место при детектировании этих газов на SnO_2 [16].

Газочувствительные свойства. Максимальные значения выходных сигналов исследованных сенсоров и потребляемая при этом мощность указаны в таблице.

Выходные сигналы (G) и потребляемая мощность (P) сенсоров SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{—Au}$ при определении CH_4 , CO и паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Чувствительный материал и состояние вводимого Au	d , Au, нм	$G(\text{CH}_4)$, 1000 ppm	P , Вт (CH_4)	$G(\text{CO})$, 100 ppm	P , Вт (CO)	$G(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, 300 ppm $P = 0,21 \text{ Вт}$
SnO_2	—	6	0,55	5,0	0,44	5
$\text{SnO}_2\text{—Au}$, коллоид, стаб. 5-(2-меркапто-этил)тетразол	$1,9 \pm 0,1$	19	0,60	5,5	0,35	18

Окончание таблицы

Чувствительный материал и состояние вводимого Au	$d, \text{Au, нм}$	$G(\text{CH}_4),$ 1000 ppm	$P, \text{Вт}$ (CH_4)	$G(\text{CO}),$ 100 ppm	$P, \text{Вт}$ (CO)	$G(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}),$ 300 ppm $P = 0,21 \text{ Вт}$
$\text{SnO}_2\text{--Au}$, коллоид, стаб. цитрат-ион	$3,5 \pm 0,5$	9	0,50	6,5	0,35	31
$\text{SnO}_2\text{--Au}$, ионы Au(III)	≤ 2	4	0,52	5,5	0,38	8

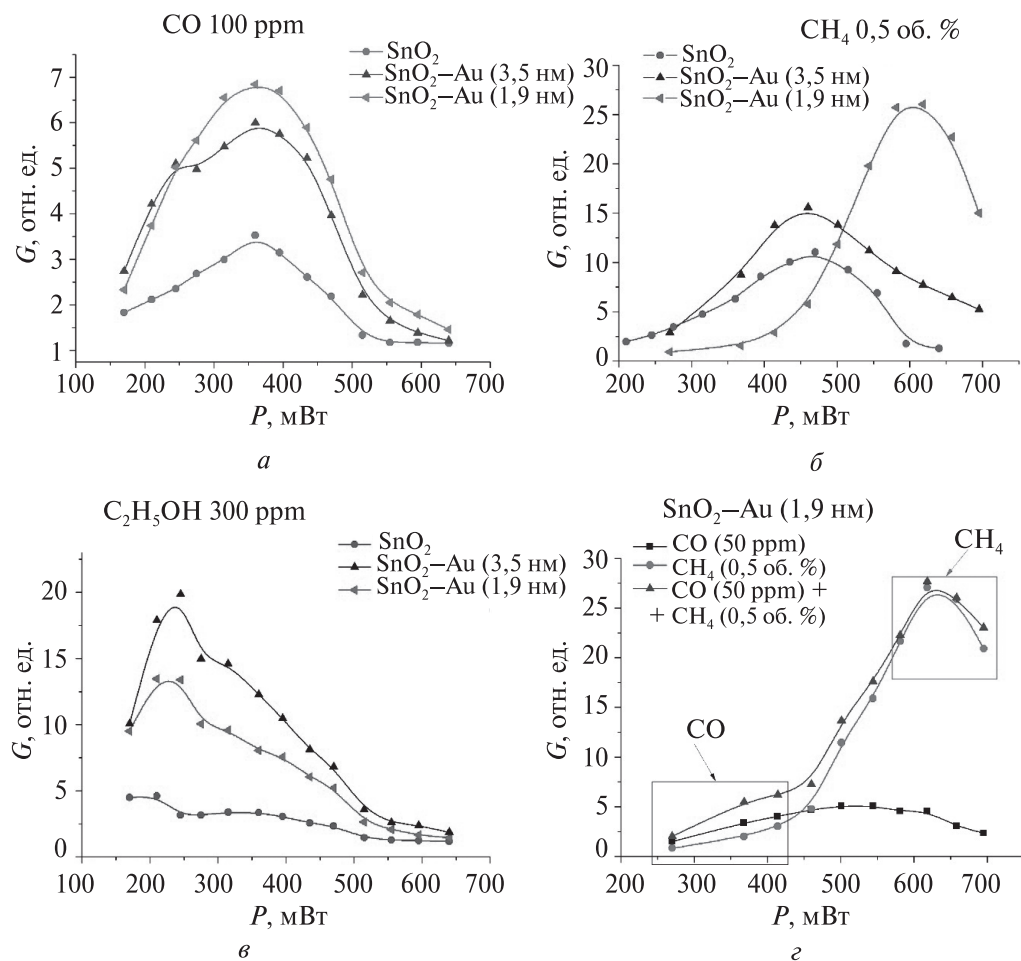


Рис. 5. Зависимость выходных сигналов сенсоров от потребляемой мощности: а – 100 ppm CO; б – 0,5 об. % CH_4 ; в – 300 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; г – сенсора $\text{SnO}_2\text{--Au}$ (1,9 нм) при воздействии отдельных газов CO и CH_4 и смеси CO + CH_4 . Области оптимального детектирования газов обозначены рамками

Как следует из представленных данных, наличие наночастиц Au в SnO_2 приводит к повышению выходных сигналов сенсоров на CO, CH_4 и пары $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Введение Au(III) в SnO_2 незначительно сказывается на изменении выходных сигналов сенсоров: наблюдается небольшое увеличение G на CO и этанол, но снижение на CH_4 . Сенсоры $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (3,5 нм) имеют наиболее высокий выходной сигнал на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а сенсоры $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) — на CO и CH_4 . Для сенсоров $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) наблюдается значительное смещение максимума выходного сигнала на CH_4 в область высоких рабочих температур, при которых отсутствует чувствительность к CO. На рис. 5 представлены зависимости выходных сигналов исследованных сенсоров от потребляемой мощности.

Наблюдаемое значительное смещение максимума чувствительности сенсора $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) к CH_4 в интервал больших рабочих температур позволяет разделять выходные сигналы сенсора на CO и CH_4 , варьируя его рабочую температуру (рис. 5, з). Опыты по детектированию газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}$ подтверждают возможность селективного определения CH_4 и CO в смеси газов. Из представленных на рис. 5 зависимостей $G - P$ сенсора $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) при детектировании газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}$ следует, что при потребляемой мощности $0,55 \div 0,65$ Вт выходной сигнал сенсора $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) соответствует регистрации только метана, а при мощности $0,25 \div 0,43$ Вт — только монооксида углерода. В случае нанокмпозитов $\text{SnO}_2\text{—Au}$, полученных другими методами, такого значительного разделения температурных интервалов оптимального детектирования CH_4 и CO не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения газочувствительного материала $\text{SnO}_2\text{—Au}$ при сочетании оригинальных методик получения золя $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ золь-гель методом из SnSO_4 и коллоидного раствора Au, стабилизированного 5-(2-меркаптоэтил)тетразолом.

При введении частиц Au с размером от 1,9 до 3,5 нм в золь SnO_2 наблюдается увеличение выходных сигналов сенсоров при детектировании CO, CH_4 и паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Сенсор $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (3,5 нм) характеризуется наиболее высоким выходным сигналом на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а сенсор $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) — на CO и CH_4 .

Путем регулирования подаваемого на сенсор $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) напряжения достигается селективное определение CH_4 и CO в газовой смеси.

Работа выполнена в рамках задания 1.38 ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограммы «Новые химические технологии и продукты».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Göpel W., Hesse J., Zemel J. N. Sensors. A Comprehensive Survey. Weinheim : VCH, 1991.
2. Мясников И. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М. : Наука, 1991.

3. *Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G.* The features of thin film and ceramic sensors at the detection of CO and NO₂ // *Sens. Actuators, B.* 2000. Vol 68, № 1. P. 344–350.
4. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G., Nelli P.* Influence of chemical composition and structural factors of Fe₂O₃/In₂O₃ sensors on their selectivity and sensitivity to ethanol // *Sens. Actuators, B.* 2003. Vol. 96, № 3. P. 498–503.
5. Figaro Engineering, Inc. Production Catalog. 2017.
6. *Бухтияров В. И.* Современные тенденции развития науки о поверхности в приложении к катализу. Установление взаимосвязи структура – активность для гетерогенных катализаторов // *Успехи химии.* 2007. Т. 76, № 6. С. 596–627.
7. *Rotello V.* Nanoparticles building blocks for nanotechnology. Springer Science & Business Media, Inc. 2004.
8. *Cosandey F., Madey T. E.* Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of Au on TiO₂ // *Surf. Rev. Lett.* 2001. Vol. 08, № 01n04. P. 73–93.
9. *Carabineiro S. A., Bogdanchikova N., Avalos-Borja M.* [et al.]. Gold supported on metal oxides for carbon monoxide oxidation // *Nano Res.* 2011. Vol. 4, № 2. P. 180–193.
10. *Carabineiro S. A. C., Silva A. M. T., Dražić G.* [et al.]. Gold nanoparticles on ceria supports for the oxidation of carbon monoxide // *Catal. Today.* 2010. Vol. 154, № 1–2. P. 21–30.
11. *Gluhoi A. C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B. E.* The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al₂O₃ in propene total oxidation: transition metal oxides and ceria // *J. Catal.* 2005. Vol. 229, № 1. P. 154–162.
12. *Wagner F. E., Galvagno S., Milone C.* [et al.]. Mössbauer characterisation of gold/iron oxide catalysts // *Chem. Soc. Farad. Trans.* 1997. Vol. 93. P. 3403–3409.
13. *Tuzovskaya I., Bogdanchikova N., Simakov A.* [et al.]. Structure and electronic states of gold species in mordenites // *Chem. Phys.* 2007. Vol. 338, № 1. P. 23–32.
14. *Ивановская М. И., Оводок Е. А., Кормош В. В., Алякшеев И. Ф.* Способ получения материала для газовых сенсоров: пат. BY 20465 / Опубл. 30.10.2016.
15. *Takano M., Bando Y., Nakanishi N.* [et al.]. Characterization of fine particles of the α-Fe₂O₃-SnO₂ system with residual SO₄²⁻ ions on the surface // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 68. P. 153–162.
16. *Ovodok E., Ivanovskaya M., Kotsikau D.* [et al.]. The structure and the gas sensing properties of nanocrystalline tin dioxide synthesized from tin(II) sulphate // *In physics, chemistry and applications of nanostructures: Proceedings of international conference Nano-meeting – 2015.* 2015. P. 313–316.
17. *Voitekhovich S. V., Wolf A., Guhrenz C.* [et al.]. 5-(2-Mercaptoethyl)-1H-tetrazole: Facile Synthesis and Application for the Preparation of Water Soluble Nanocrystals and Their Gels // *Chem.: Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 41. P. 14746–14752.
18. *Кормош В. В., Алякшеев И. Ф., Ивановская М. И., Оводок Е. А.* Полупроводниковые толсто пленочные сенсоры на основе SnO₂–Au для детектирования СО // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2012. Вып. 8. С. 51–59.*
19. *Ивановская М. И., Оводок Е. А., Котиков Д. А., Азарко И. И.* Состояние золота в пленках SnO₂–Au и In₂O₃–Au по данным оптической спектроскопии // *Вестн. БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География.* 2014. № 1. С. 3–10.
20. *Kustov L. M., Kazansky V. B., Figueras F., Tichit D.* Investigation of the acidic properties of ZrO₂ modified by SO₄²⁻ anions // *J. Catal.* 1994. Vol. 150. P. 143–149.

УДК 621.357.77 + 544.022.7 + 537.633.2

С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹, В. С. ШЕНДЮКОВ¹,
Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹, А. А. ФЕДОТОВ²**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
И ПРОГРЕВА ВИСМУТОВЫХ ПЛЕНОК
НА ИХ СТРУКТУРУ И МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ**¹ *НИИ физико-химических проблем**Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*² *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Исследовано влияние катодной плотности тока и прогрева висмутовых пленок на их структуру и магнетосопротивление. Показано, что в диапазоне катодных плотностей тока 1,8–23,0 мА/см² осаждаются плотноупакованные, крупнокристаллические висмутовые пленки с текстурой роста (012). Установлена взаимосвязь между микроструктурой висмутовых пленок и их магнетосопротивлением. Показано, что прогрев висмутовых пленок при температуре, близкой к температуре плавления висмута (267 ± 1 °С), в течение 5 ч приводит к совершенствованию их структуры и повышению магнетосопротивления в 7–15 раз при температуре 5 К и на 30–40 % при температуре 300 К.

The effects of the cathodic current density and heating of bismuth films on their structure and magnetoresistance were investigated. It has been shown that in the range of cathodic current densities of 1.8–23.0 mA/cm², dense, coarse-grained bismuth films with a growth texture (012) can be obtained. The relationship between the structure of bismuth films and their magnetoresistance was determined. It was shown that the heating of bismuth films at a temperature close to the bismuth melting point (267 ± 1 °C) for 5 hours leads to an improvement in their microstructure and an increase in magnetoresistance by 7–15 times at the temperature of 5 K and by 30–40 % at the temperature of 300 K.

Ключевые слова: висмут; электрохимическое осаждение; кристаллическая структура; текстура роста; прогрев; электросопротивление; магнетосопротивление.

Keywords: bismuth; electrochemical deposition; crystal structure; growth texture; heating; electrical resistance; magnetoresistance.

В последнее время изучение висмутовых пленок, полученных различными способами, привлекает все большее внимание исследователей. Это связано с наличием у висмута уникальных электрофизических и электрохимических свойств. Висмут рассматривается как перспективный материал в электрохромных [1, 2] и полупроводниковых устройствах [3]. Низкая токсичность, по сравнению с другими тяжелыми металлами, позволила висмуту найти применение в качестве экологически безопасных электродов для анализа тяжелых

металлов взамен ртутного капельного электрода [4], а также в качестве экранов для защиты микросхем и полупроводниковых приборов от ионизирующих излучений взамен высокотоксичным свинцовым экранам [5]. Висмут обладает большим магниторезистивным эффектом и может использоваться в датчиках магнитного поля, а также в качестве термоэлектрических пленок [1, 6–10]. Впервые эффект гигантского магнетосопротивления (МС) был обнаружен на электроосажденных висмутовых пленках [1]. В работе [11] показано, что магнетосопротивление пленок висмута увеличивается с ростом размеров их зерен и достигает наибольшего значения в результате длительного прогрева пленок при температуре, близкой к температуре плавления висмута. В работе [12] отмечается, что максимальный магниторезистивный эффект достигается для монокристаллических пленок висмута, однако процесс их синтеза сложен и трудоемок.

Цель данной работы — изучение влияния условий электроосаждения и прогрева висмутовых пленок на их структуру и магнетосопротивление, а также установление взаимосвязи между этими параметрами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение висмутовых пленок проводили в гальваностатическом режиме из кислого перхлоратного электролита состава, моль/л: $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ — 0,51, HClO_4 — 3, на подложки из стеклотекстолита с медной фольгой. В качестве анодов использовали стержни из сплава Bi — 97,5 %, Pb — 2,5 %. Плотность катодного тока изменяли от 1,8 до 70,0 mA/cm^2 . Электрохимическое осаждение пленок висмута осуществляли при температуре 18–20 °С и непрерывном перемешивании электролита магнитной мешалкой IKA C-MAG HS со скоростью ~750 об/мин.

Толщину висмутовых пленок определяли гравиметрическим способом, применяя аналитические весы Ohaus Adventurer AR 2140 с точностью до $1,0 \cdot 10^{-4}$ г. Толщина висмутовых пленок составляла ~60 мкм. Для изучения структуры, морфологии поверхности и измерения магнетосопротивления висмутовые пленки отделяли от подложки и разрезали на прямоугольные образцы размером 8×3 мм. Съемку рентгенограмм проводили, используя дифрактометр PanAnalytical Emperean по точкам с шагом 0,01 град. (CuK_α -излучение). Морфологию поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп LEO 1455VP).

Прогрев висмутовых пленок проводили в инертной атмосфере в печи OWEN в течение 5 ч при температуре 267 ± 1 °С. Пленки оставались в печи до ее полного охлаждения.

Электромагнитные свойства висмутовых пленок изучали с помощью установки Cryogen Free Measurement System. Электрическое сопротивление пленок измеряли в температурном диапазоне среды 5–300 К в отсутствие и в присутствии магнитного поля (0–8 Тл), направленного перпендикулярно

направлению пропускания электрического тока через образец. Магнетосопротивление $r(H)$ рассчитывали по формуле

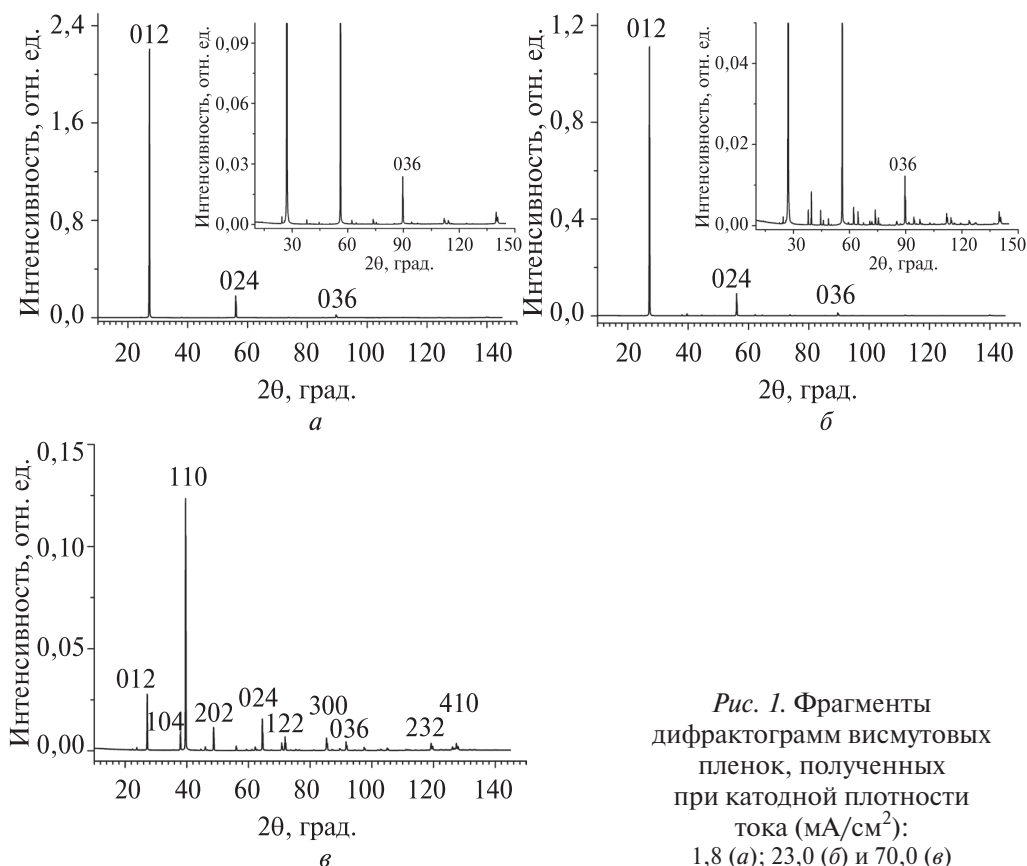
$$r(H) = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \cdot 100 \%,$$

где $\rho(0)$ – электрическое сопротивление висмутовой пленки в отсутствие магнитного поля (Ом); $\rho(H)$ – электрическое сопротивление висмутовой пленки в присутствии магнитного поля с индукцией H (Ом).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [13], что катодная плотность тока j оказывает существенное влияние на внешний вид и микроструктуру формируемых висмутовых пленок. Исследование влияния j проводили при 1,8, 23,0 и 70,0 мА/см², при которых осаждение висмута протекает в кинетически-, диффузионно-кинетически- и диффузионно-лимитированных режимах соответственно [5]. При плотности тока 1,8 мА/см² осаждение висмута происходит с невысокой скоростью (около 5 мкм/ч), при этом формируются плотные, равномерные, пластичные пленки. При $j = 23,0$ мА/см² скорость электрохимического осаждения существенно возрастает (до 60 мкм/ч), получаемые пленки достаточно плотные, но менее пластичные. Выход по току при катодных плотностях тока 1,8 и 23,0 мА/см² составляет 100 %. Висмутовые пленки, полученные при $j = 70,0$ мА/см², осаждаются с высокой скоростью (около 185 мкм/ч) и выходом по току около 90 %. Они рыхлые и хрупкие, при отделении от подложки растрескиваются и ломаются.

По данным рентгенографического исследования (рис. 1), пленки висмута, полученные при исследуемых плотностях тока, кристаллизуются с формированием решетки ромбоэдрического типа (карточка № 5-519 в картотеке PDF-2). Из представленных дифрактограмм видно, что все рефлексy узкие и их физическое уширение незначительно. Это характерно для крупнокристаллических материалов. Для пленок, полученных при $j = 1,8$ и 23,0 мА/см² (рис. 1, *а* и *б*), характерна текстура роста с преимущественным расположением кристаллографических плоскостей (012) параллельно плоскости подложки. Наибольшая упорядоченность текстуры роста наблюдается в пленках, полученных при плотности тока 1,8 мА/см², рефлексy от других кристаллографических плоскостей практически отсутствуют (рис. 1, *а*, вставка). Повышение j до 23,0 мА/см² приводит к некоторому росту интенсивности других рефлексy (рис. 1, *б*, вставка). В случае пленок, осажденных при плотности тока 70,0 мА/см², наблюдается перераспределение интенсивностей рентгеновских рефлексy, текстура роста меняется, и наибольшую интенсивность приобретает рефлекс, соответствующий кристаллографической плоскости (110) (рис. 1, *в*). При этом существенными становятся интенсивности от других кристаллографических плоскостей, что указывает на уменьшение степени текстурированности формирующихся висмутовых пленок.



Ослабление преимущественной текстуры роста пленок с увеличением катодной плотности тока может быть связано с ростом поляризации катода, что приводит к повышению неравновесности процесса электрокристаллизации и получению материалов с более хаотичной ориентацией кристаллитов. Изменение направления преимущественной текстуры роста пленки, полученной при $70,0 \text{ мА/см}^2$, по-видимому, связано с началом электрохимической реакции восстановления ионов водорода (при этой j восстановление ионов Вi^{3+} протекает в диффузионно-лимитированном режиме [5]) и различной адсорбцией атомарного водорода на разных кристаллографических плоскостях висмута.

Из анализа СЭМ-изображений поверхности висмутовых пленок, представленных на рис. 2, видно, что в случае синтеза при плотности тока 1,8 и $23,0 \text{ мА/см}^2$ формируются крупнокристаллические пленки с пирамидальной формой зерен. При $j = 1,8 \text{ мА/см}^2$ средний размер зерен составляет 12–20 мкм (рис. 2, а), при $j = 23,0 \text{ мА/см}^2$ – 10–12 мкм (рис. 2, б). При плотности тока $70,0 \text{ мА/см}^2$ пленка осаждается рыхлой, зерна имеют вытянутую, ламельную структуру с шириной ламелей 1–2 мкм и длиной 10–12 мкм (рис. 2, в).

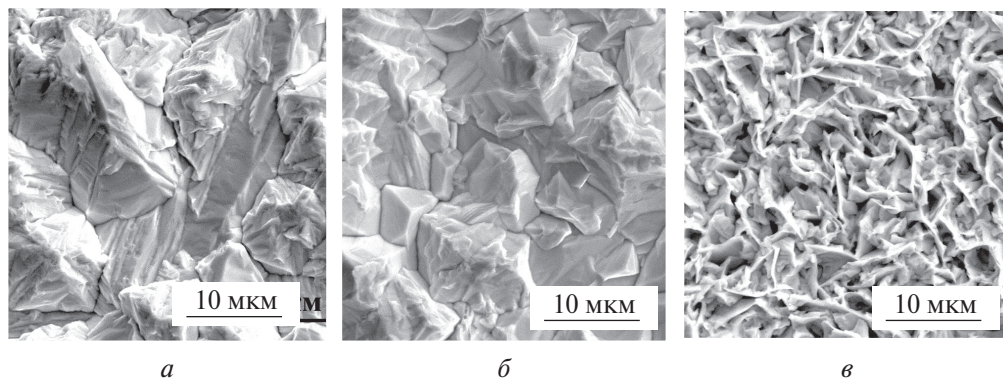


Рис. 2. СЭМ-изображения висмутовых пленок, полученных при катодной плотности тока (mA/cm^2): 1,8 (а), 23,0 (б) и 70,0 (в)

На рис. 3 представлены кривые изменения МС пленок висмута, полученных при плотностях тока 1,8 и 2,0 mA/cm^2 , в широком диапазоне температур (5–300 К), в таблице приведены значения МС при температурах измерения 300 и 5 К. Из рис. 3 следует, что магнетосопротивление пленок висмута возрастает с ростом индукции магнитного поля и достигает максимального значения при 8 Тл. В случае пленок, осажденных при плотности тока 1,8 mA/cm^2 , значение магнетосопротивления при температуре 300 К достигает $4 \cdot 10^2$ %, а для сформированных при плотности тока 23,0 mA/cm^2 — $3,1 \cdot 10^2$ % (см. таблицу). Понижение температуры среды приводит к резкому росту магнетосопротивления, которое достигает наибольших значений при 5 К: для пленок, полученных при 1,8 mA/cm^2 и 23,0 mA/cm^2 , оно составляет $1,6 \cdot 10^4$ % и $2,8 \cdot 10^3$ % соответственно (см. таблицу). Более значительный рост магнетосопротивления с понижением температуры среды в случае пленок, осажденных при плотности

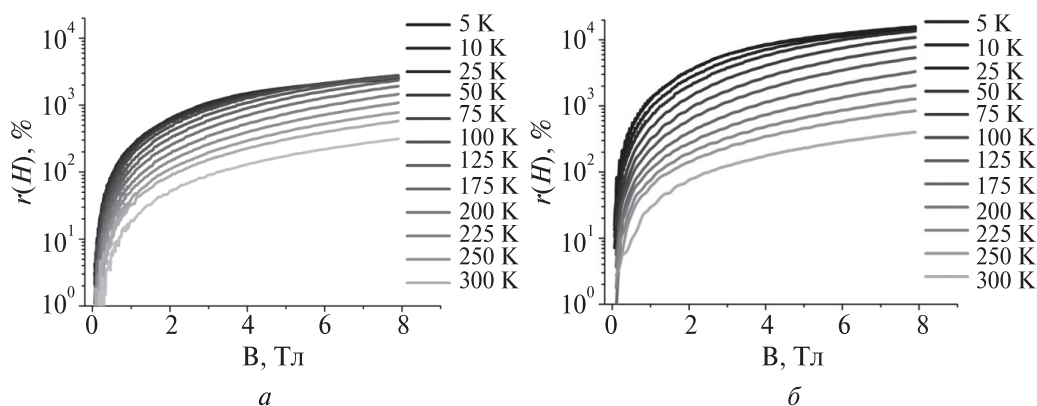


Рис. 3. Магнетосопротивление висмутовых пленок, полученных при катодной плотности тока (mA/cm^2): 1,8 (а) и 23,0 (б)

тока $1,8 \text{ мА/см}^2$, может быть обусловлен их более упорядоченной кристаллической структурой. Магнетосопротивление при 5 К образцов, полученных при $23,0 \text{ мА/см}^2$, сопоставимо с наблюдаемым ранее МС поликристаллических висмутовых пленок [1], а МС образцов, полученных при $1,8 \text{ мА/см}^2$, превосходит эти значения в 4–5 раз. Большим совершенством структуры пленок, осажденных при $1,8 \text{ мА/см}^2$, можно объяснить и их более низкое электрическое сопротивление в диапазоне температур 5–300 К (рис. 4, а), по сравнению с пленками, полученными при $23,0 \text{ мА/см}^2$.

Известно, что прогрев поликристаллического висмута при температуре, близкой к температуре его плавления, вызывает изменение текстуры, увеличение размеров кристаллитов [11] и может привести к формированию монокристаллических пленок при длительном прогреве [1, 12].

Электрическое сопротивление и магнетосопротивление (при $H = 8 \text{ Тл}$) исходных и прогретых пленок висмута, полученных при плотности тока 1,8 и 23 мА/см²

Пленки, полученные при плотности тока, мА/см ²	Температура измерения, К	Магнетосопротивление пленок висмута, %		Сопротивление пленок висмута, Ом	
		Исходные	Прогретые	Исходные	Прогретые
1,8	5	$1,6 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	0,040	0,013
	300	$4,0 \cdot 10^2$	$5,5 \cdot 10^2$	0,050	0,038
23,0	5	$2,8 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^4$	0,160	0,045
	300	$3,1 \cdot 10^2$	$3,9 \cdot 10^2$	0,114	0,059

Прогрев электрохимически осажденных висмутовых пленок приводит к существенному снижению их электрического сопротивления (рис. 4). Так, при 5 К $\rho(0)$ пленок, полученных при $23,0 \text{ мА/см}^2$, снижается до 0,045 Ом, а пленок, полученных при $1,8 \text{ мА/см}^2$, — до 0,013 Ом (см. таблицу). Указанные изменения электрического сопротивления образцов можно объяснить укрупнением зерен, приводящим к уменьшению протяженности межзеренных границ, а также снижением концентрации структурных дефектов, оказывающих наибольшее влияние на электросопротивление при низких температурах.

Магнетосопротивление висмутовых пленок после прогрева представлено на рис. 5. Прогрев пленок, полученных при плотности тока $1,8 \text{ мА/см}^2$, приводит к незначительному росту магнетосопротивления (в 1,4 раза) при температуре 300 К и к существенному росту при 5 К (в 7 раз, см. таблицу). Таким же образом изменяется магнетосопротивление при прогреве образца, полученного при $23,0 \text{ мА/см}^2$, однако его увеличение при 5 К значительно больше — МС возрастает в 15 раз (см. таблицу).

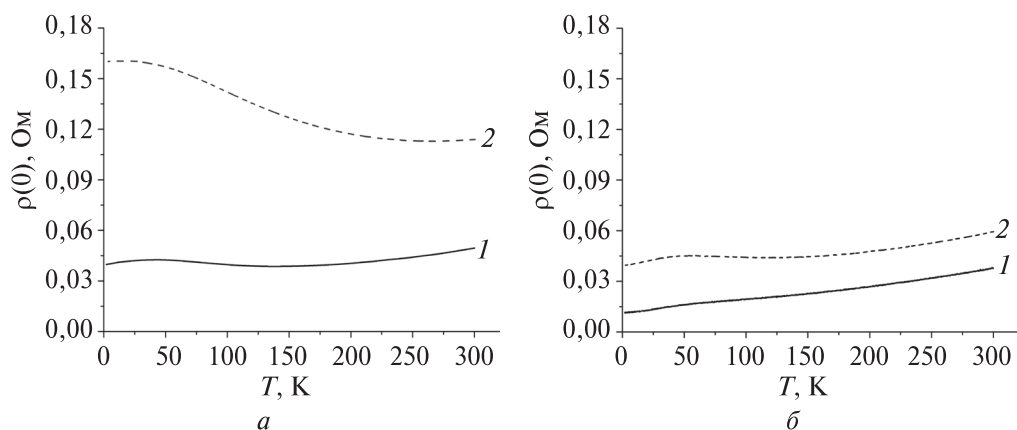


Рис. 4. Зависимость сопротивления висмутовых пленок от температуры. Пленки получены при плотности тока $1,8 \text{ мА/см}^2$ (1) и $23,0 \text{ мА/см}^2$ (2) до прогрева (а) и после (б)

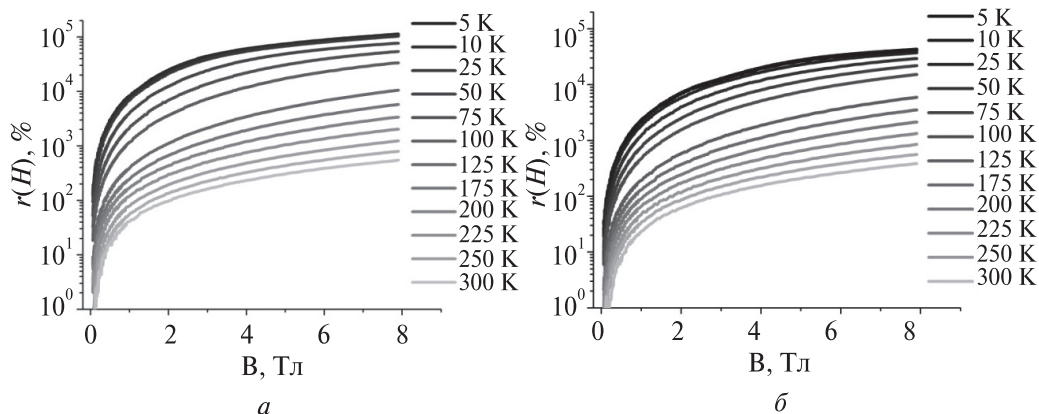


Рис. 5. Магнетосопротивление висмутовых пленок, полученных при плотности тока $1,8$ (а) и $23,0 \text{ мА/см}^2$ (б) после прогрева

Меньшее влияние прогрева на магнетосопротивление образцов при 300 К может быть связано с большим вкладом фоновых колебаний кристаллической решетки в электросопротивление висмута, которое остается неизменным при структурных изменениях, протекающих при прогреве пленок. Наибольшее магнетосопротивление достигнуто в случае прогретых пленок, осажженных при $1,8 \text{ мА/см}^2$ (см. таблицу). При 5 К оно составляет $1,1 \cdot 10^5 \%$, что в 4 раза превышает значения магнетосопротивления, достигнутые для прогретых висмутовых пленок, полученных методом магнетронного напыления [11], и в 3 раза уступает монокристаллическим пленкам [12]. Следует отметить, что для практических приложений наиболее актуальным является получение

пленок с высоким значением магнетосопротивления при температуре 300 К. Для прогретых пленок висмута, осажденных при $1,8 \text{ мА/см}^2$, оно составило $5,5 \cdot 10^2 \%$ (см. таблицу), тогда как для монокристаллических пленок – $2,5 \cdot 10^2 \%$ [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в случае электрохимического осаждения пленок висмута при низкой плотности тока ($1,8 \text{ мА/см}^2$) формируются крупнокристаллические осадки, имеющие текстуру роста, перпендикулярную кристаллографической плоскости (012). Повышение плотности тока до $23,0 \text{ мА/см}^2$ приводит к уменьшению размеров зерен и небольшому увеличению интенсивности рефлексов от других кристаллографических плоскостей. Пленки, осажденные при плотности тока 70 мА/см^2 , имеют преимущественную текстуру роста (110) и меньшие размеры кристаллитов. Свежеосажденные пленки имеют наибольшие значения магнетосопротивления в магнитном поле с индукцией 8 Тл. МС пленок, полученных при плотности тока $1,8 \text{ мА/см}^2$, составляет $1,6 \cdot 10^4 \%$ при 5 К и $4,0 \cdot 10^2 \%$ при температуре 300 К. Большие размеры кристаллитов и высокая степень их текстурированности для свежеосажденных пленок, полученных при плотности тока $1,8 \text{ мА/см}^2$, позволяют достичь таких же значений магнетосопротивления при температуре 300 К, как и для монокристаллических пленок. Прогрев пленок висмута при 267°C в инертной атмосфере в течение 5 ч приводит к уменьшению их электрического сопротивления. При этом магнетосопротивление пленок висмута, осажденных при $1,8$ и $23,0 \text{ мА/см}^2$, увеличивается в 7–15 раз при 5 К и на 30–40 % при температуре 300 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Yang F. Y., Kai Liu, Kimin Hong D. H. [et al.]. Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films // Science. 1999. Vol. 284. P. 1335–1337.
2. Torresi S. I. C., Carlos I. A. Optical characterization of bismuth reversible electrodeposition // J. Electroanal. Chem. 1996. Vol. 414. P. 11–16.
3. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements / Ed. by A. J. Bard. 1986. Vol. IX. Part B. Marcel Dekker, Inc., New York. USA.
4. Svancara I., Prior C., Wang J. [et al.]. Decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis // Electroanalysis. 2010. Vol. 22. P. 1405–1420.
5. Tishkevich D. I., Tsybulskaya L. S., Perevoznikov S. S. [et al.]. Electrochemical deposition regimes and influence of organic additives on the structure of Bi films // J. Alloys and Compounds. 2018. Vol. 735. P. 1943–1948.
6. Jeffrey C. A., Harrington D. A., Morin S. In situ scanning tunneling microscopy of bismuth electrodeposition on Au (111) surfaces. // Surf. Sci. 2002. Vol. 512, Iss. 1/2. P. L 367–372.
7. Sandnes E., Williams M. E., Bertocci U. Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte // Electrochem. Acta. 2007. Vol. 52. P. 6221–6228.

8. *Ziegler J. P.* Status of reversible electrodeposition electrochromic devices // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1999. Vol. 56. P. 477–493.
9. *Fedotov A. S., Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S.* [et al.]. Polycrystalline bismuth films: correlation between grain structure and electron transport // *Phys. Status Solidi B.* 2015. Vol. 252, Iss. 9. P. 2000–2005.
10. *Fedotov A. S., Shepelevich V. G., Poznyak S. K.* [et. al.]. Simulation of polycrystalline bismuth films seebeck coefficient based on experimental texture identification // *Mater. Chem. Phys.* 2016. Vol. 177. P. 413–416.
11. *Chang J. H., Kim Han J., Jeon M. H., Lee W. Y.* Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P. 023906-1–023906-7.
12. *Chien C. L., Yang F. Y., Liu Kai, Reich D. H.* Very large magnetoresistance in electrodeposited single-crystal Bi thin films // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87. P. 4659–4665.
13. *Тишкевич Д. И., Грабчиков С. С., Цыбульская Л. С.* [и др.]. Влияние органических соединений и режимов осаждения на структуру и морфологию висмутовых покрытий // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия.* 2018. № 1. С. 14–21.

Поступила в редакцию 28.08.2019

УДК 546.05+546.776

Т. В. СВИРИДОВА

СИНТЕЗ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА В СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Продemonстрирована возможность управляемого синтеза гексагонального триоксида молибдена за счет термоиндуцированной поликонденсации молибденовой кислоты в сольвотермических условиях. Управление зародышеобразованием за счет разбавления рабочего раствора позволяет получать широкий спектр частиц h -MoO₃, отличающихся морфологией, в том числе сферические наночастицы и призматические кристаллы суб- и мультимикронных размеров. Тем самым обеспечивается эффективная наноинженерия дисперсного h -MoO₃, что имеет принципиальное значение для создания новых каталитических, аккумуляторных и фотоаккумуляторных систем.

The possibility of controlled synthesis of hexagonal molybdenum trioxide by thermally induced polycondensation of molybdic acid under solvothermal conditions is demonstrated. The dilution of the mature solution permits to exert a control over nucleation yielding the formation of a broad spectrum of h -MoO₃ particles which differ in morphology, including spherical nanoparticles and prismatic crystallites of sub- and multi-micron dimensions. This allows highly effective nanoengineering of h -MoO₃ dispersions that is of fundamental importance for creating novel catalytic, accumulating and photoaccumulating systems.

Ключевые слова: гексагональный триоксид молибдена; молибденовая кислота; сольвотермический синтез; поликонденсация.

Keywords: hexagonal molybdenum trioxide; molybdic acid; solvothermal synthesis; polycondensation.

В кристаллическом триоксиде молибдена(VI) октаэдры [MoO₆] могут связываться друг с другом как гранями, так и вершинами. По этой причине возможно образование набора полиморфных модификаций, причем как компактных (например, орторомбический MoO₃), так и характеризующихся низким уровнем компактности, из которых наибольший интерес представляет гексагональный триоксид молибдена (h -MoO₃). Отличительной особенностью гексагональной полиморфной модификации триоксида молибдена, впервые описанной лишь в 90-х гг. прошлого века [1], является наличие в ее структуре гексагональных туннелей, расположенных перпендикулярно межламельлярным щелевым полостям. В результате возникает открытая слоисто-канальная цеолитоподобная структура, что делает гексагональный триоксид молибдена перспективным материалом в гетерогенном катализе [2], а также в аккумулирующих (фотоаккумулирующих) системах [3, 4]. Для функционирования этих систем важны присущая

этому оксиду высокая редокс-активность и возможность транспорта заряд-компенсирующих ионов (протонов) по гексагональным каналам.

Широкому использованию h - MoO_3 для создания каталитических, электрохимических и фотокаталитических систем препятствует метастабильность этого оксида. Кроме того его синтез является время- и трудозатратным [5, 6]. В то же время сольвотермический синтез, базирующийся на использовании термостимулированной реакции поликонденсации молибденовой оксокислоты [7], протекает в максимально мягких условиях и одновременно обеспечивает «химический отжиг» дефектов формирующейся оксидной фазы в ходе ее рекристаллизации. Это позволяет обеспечить синтез метастабильной полиморфной модификации триоксида молибдена в виде хорошо закристаллизованных фазовых образований.

В данной работе ставилась задача исследования возможности управления дисперсностью и морфологией фазы h - MoO_3 за счет варьирования параметров сольвотермического синтеза. Последнее имеет принципиальное значение для инженерии оксидных частиц при создании микрогетероструктур различного назначения на их основе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве прекурсора при синтезе h - MoO_3 использовали свежеприготовленную (т. е. не претерпевшую спонтанной полимеризации) молибденовую кислоту. Водный раствор H_2MoO_4 (0,5 М) был получен методом ионного обмена с использованием катионита КУ-2. При проведении сольвотермического синтеза раствор молибденовой кислоты инкубировали при температуре 100 °С, причем объем рабочего раствора поддерживали постоянным. За кинетикой формирования оксидной фазы следили по светорассеянию реакционной среды и значениям ее кислотности.

Гранулометрический анализ образующихся оксидных дисперсий был выполнен методом дифракции лазерного излучения с помощью анализатора Malvern Nanosizer ZS90 (при реконструкции распределения частиц триоксида молибдена по размерам использовали значение коэффициента преломления 2,25 [8]). Морфологию синтезированных оксидных фаз исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, электронный микроскоп LEO-906E) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, электронный микроскоп LEO-1420). Фазовый анализ был выполнен с использованием дифрактометра PANalytical Empyrean (CuK_α -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гранулометрические кривые, полученные по результатам исследования дифракции лазерного излучения в реакционном растворе (рис. 1), свидетельствуют о том, что средний размер образующихся оксидных частиц ($d_{\text{ср}}$) достигает ~ 250 нм через 2 мин инкубирования, а затем в течение 4–6 мин стабилизируется вблизи величины 550 нм.

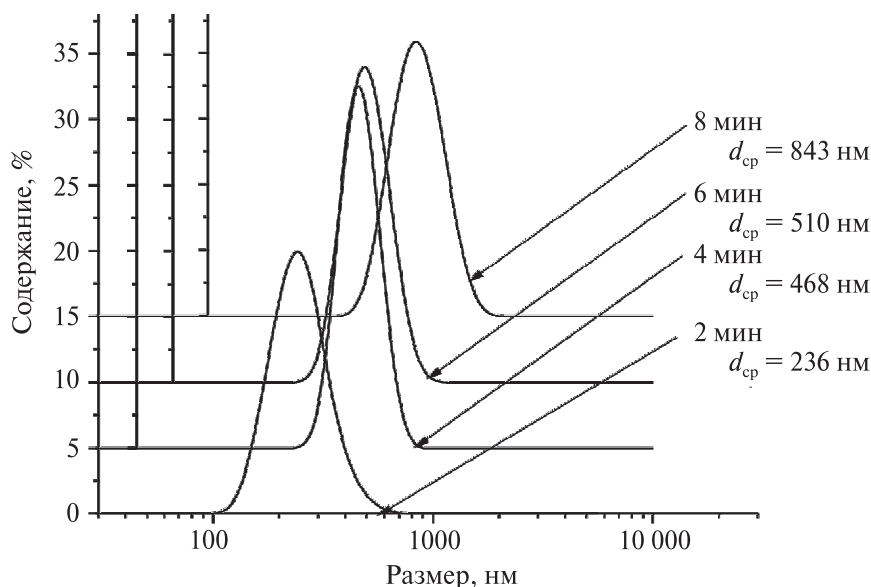


Рис. 1. Изменение размера полиоксомолибдатных агрегатов, формирующихся в 0,5 М растворе молибденовой кислоты в процессе инкубирования при 100 °C

В этот период происходит интенсивное зародышеобразование, компенсирующее рост частиц. При увеличении длительности процесса до 8 мин и более наблюдается дальнейший рост среднего размера частиц.

При этом сопоставление данных лазерной дифракции, позволяющих определить гидродинамический диаметр оксидных частиц, и результатов электронно-микроскопического исследования (рис. 2) указывает на то, что агрегационные процессы начинают проявляться уже на ранних стадиях синтеза. В целом

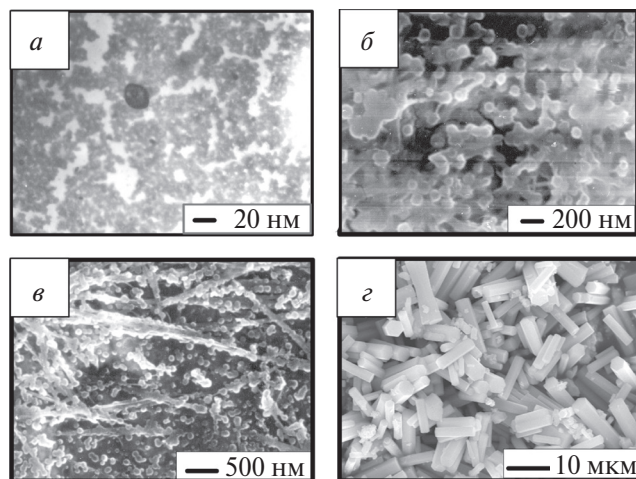


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц MoO_3 на разных стадиях сольвотермического синтеза при длительности инкубирования:
а — 2 мин, б — 4 мин,
в — 6 мин, г — 240 мин;
а — метод ПЭМ;
б–г — метод СЭМ

полученные данные электронной микроскопии (см. рис. 2) позволяют заключить, что эволюция частиц оксидной фазы носит сложный характер: в первый момент синтеза образуются частицы размером менее 10 нм, которые, сохраняя форму сферолитов, вырастают до размера ~ 100 нм, после чего начинают проявлять склонность к анизотропной коалесценции, результатом которой является формирование усов мультимикронных размеров. Дальнейшая агрегация указанных фрагментов, начинающая превалировать с 10-й мин сольвотермического синтеза, приводит к образованию призматических кристаллов правильной формы. По данным рентгенофазового анализа, они построены из триоксида молибдена гексагональной модификации и моноклинных кристаллов дигидрата $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Последующие превращения представляют собой непрерывную конверсию линейных субчастиц (усов) в протяженные призматические образования и рекристаллизацию последних. В результате по завершении (4 ч) сольвотермического синтеза, выход оксидного продукта в котором достигает 80 %, образуются хорошо закристаллизованные кристаллиты $h\text{-MoO}_3$ размером до 10 мкм (см. рис. 2). По данным рентгеновской дифракции, они содержат лишь незначительные примеси гидратированной оксидной фазы (рис. 3, таблица).

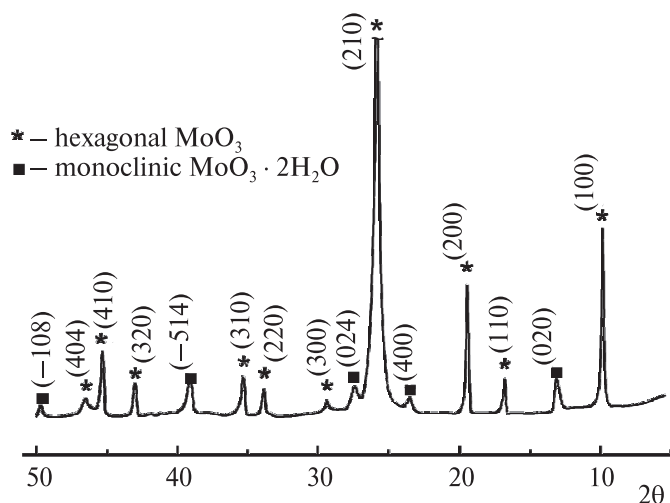


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма оксидной фазы, полученной инкубированием 0,5 М раствора молибденовой кислоты при 100 °С в течение 240 мин

Из данных таблицы видно, что для содержащегося в продуктах синтеза гексагонального MoO_3 характерны отличия в значениях межплоскостных расстояний (особенно в области малых углов) от монокристаллических образцов, что является следствием незавершенности процессов рекристаллизации.

Значения межплоскостных расстояний (экспериментальные значения $d_{\text{эксп}}$ и данные литературы $d_{\text{лит}}$ [9, 10]) для оксидных фаз, полученных в результате инкубирования 0,5 М молибденовой кислоты при 100 °С в течение 240 мин

$d_{\text{эксп}}$, Å	I/I_{100} , эксп %	Соединение	$d_{\text{лит}}$, Å	I/I_{100} , лит %	hkl
9,6178	27	MoO ₃	9,6900	80	100
6,8948	100	MoO ₃ · 2H ₂ O	6,9000	100	020
5,5338	9	MoO ₃	5,2900	10	110
4,5499	21	MoO ₃	4,5600	20	200
3,7708	80	MoO ₃ · 2H ₂ O	3,7700	30	400
3,4496	100	MoO ₃	3,4500	100	210
3,2440	93	MoO ₃ · 2H ₂ O	3,2400	45	024
3,0359	7	MoO ₃	3,0400	40	300
2,6498	8	MoO ₃	2,6300	10	220
2,5406	10	MoO ₃	2,5300	30	310
2,3077	96	MoO ₃ · 2H ₂ O	2,3050	12	–514
2,0972	9	MoO ₃	2,0970	10	320
2,0044	13	MoO ₃	1,9970	20	410
1,9577	7	MoO ₃	1,9470	15	404
1,8232	68	MoO ₃ · 2H ₂ O	1,8230	6	–108

Примечание. I/I_{100} — относительная интенсивность рефлексов.

Полученные результаты позволяют выделить следующие основные стадии формирования оксидной фазы в процессе поликонденсации молибденовой кислоты в сольвотермических условиях: а) образование исходных зародышей оксидной фазы в виде сферолитов; б) агрегация зародышей в иглоподобные кристаллиты (субчастицы); в) агломерация иглоподобных кристаллов с образованием первичных призматических кристаллов; г) рекристаллизация образовавшейся оксидной фазы, приводящая к формированию хорошо закристаллизованного оксида гексагональной структуры.

Очевидно, что все стадии очень чувствительны к изменению концентрации маточного раствора. В частности, разбавление раствора на стадии «в» должно привести к подавлению агрегационных процессов, при том что возможности для рекристаллизации образующихся частиц сохраняются.

Такое программированное изменение концентрации маточного раствора позволяет эффективно управлять ростом частиц h -MoO₃. В частности, как видно из гранулометрических кривых, приведенных на рис. 4, разбавление реакционной среды ведет к диспергированию образовавшейся оксидной фазы, что проявляется как снижение светорассеяния маточного раствора.

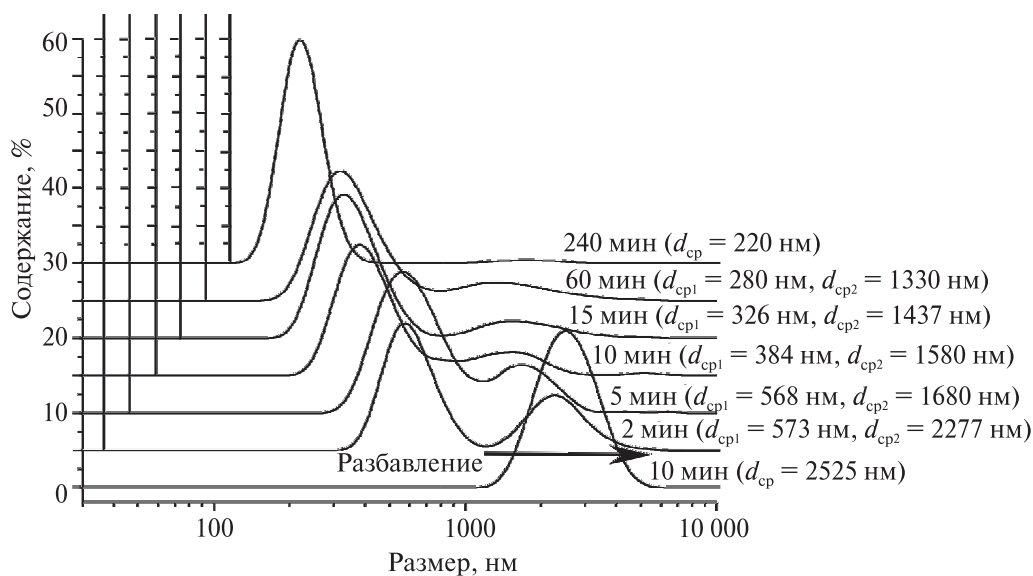
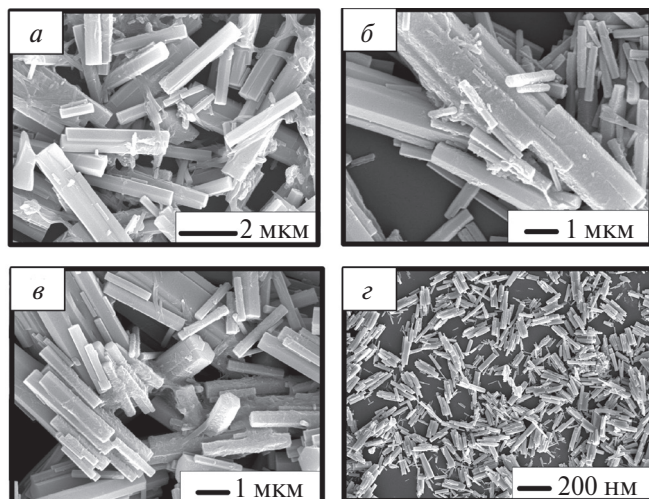


Рис. 4. Изменение распределения частиц триоксида молибдена по размеру в результате разбавления (1 : 5) в процессе сольвотермического синтеза (длительность первой стадии до разбавления 10 мин)

По данным СЭМ (рис. 5), диспергирование является результатом фрагментации крупных микрокристаллов по ламелям с дальнейшей реконструкцией и рекристаллизацией образующихся частиц. Они представляют собой призматические кристаллы в виде шестиугольных стержней с соотношением «длина : ширина» ~ 8 и мало отличаются от микрокристаллов, выращенных в условиях длительного инкубирования 0,5 М раствора молибденовой кислоты.

Рис. 5. СЭМ-изображения субмикронных кристаллов h - MoO_3 на разных стадиях сольвотермического синтеза:

a — оксидная фаза, образовавшаяся после 10 мин синтеза в 0,5 М растворе молибденовой кислоты; *б* — непосредственно после разбавления маточного раствора; *в* и *г* — после синтеза в разбавленном растворе в течение 10 и 240 мин соответственно



Таким образом, имеющаяся в случае сольвотермического синтеза возможность раздельного управления процессами зародышеобразования и роста частиц оксидной фазы путем варьирования концентрации растворов на определенных стадиях процесса может быть использована для получения широкого набора частиц h -MoO₃, отличающихся дисперсностью и морфологией, включая сферические наночастицы размером 100–500 нм, призматические кристаллиты субмикронных размеров (менее 1 мкм) и микрокристаллы размером 2–10 мкм правильной формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сольвотермический синтез оксида молибдена, базирующийся на использовании термоиндуцированной поликонденсации молибденовой кислоты, позволяет путем изменения концентрации маточного раствора и длительности отдельных стадий синтеза эффективно управлять как дисперсностью, так и морфологией образующихся оксидных частиц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Ramana C. V., Atuchin V. V., Troitskaia I. B.* [et al.]. Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO₃) // *Solid State Comm.* 2009. Vol. 149. P. 6–9.
2. *Trach Yu. B., Makota O. I., Bulgakova L. V.* [et al.]. Catalytic activity of hexagonal MoO₃ modified with silver, palladium and copper // *Open Chem.* 2015. Vol. 13. P. 287–291.
3. *Zhou J., Lin N., Wang L.* [et al.]. Synthesis of hexagonal MoO₃ nanorods and a study of their electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 7463–7468.
4. *Sviridova T. V., Sadvovskaya L. Yu., Shchukina E. M.* [et al.]. Nanoengineered thin-film TiO₂/ h -MoO₃ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2016. Vol. 327. P. 44–50.
5. *Chithambararaj A., Chandra Bose A.* Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO₃ nanoparticles // *J. Alloys and Compounds.* 2011. Vol. 509. P. 8105–8110.
6. *Guo J., Zavalij P., Whittingham M. S.* Metastable hexagonal molybdates: hydrothermal preparation, structure and reactivity // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 117. P. 323–332.
7. *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 [et al.]. New York, USA : Nova Science Publishers, Inc., 2012.
8. *Окатов М. А.* Справочник технолога-оптика. СПб. : Политехника, 2004.
9. *Freedman M. L., Leber S.* General Electric Corp. Lamp Metals and Components Department, NY, quoted in ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA card 16-0497.
10. *Spangenberg H.* Westinghouse Electric Corp. Horseheads, NY, quoted in ASTM Powder Diffraction File International Centre Diffraction Data USA card 21-569.

УДК 621.794.61 + 544.02 + 535.343.2

Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹, А. И. КОМАРОВ²,
П. С. ЗОЛОТАЯ², А. С. РОМАНИЮК²

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

¹ НИИ физико-химических проблем*Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*² Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь

Показано, что введение фуллеренсодержащей сажи в силикатно-щелочной электролит для микродугового оксидирования алюминия оказывает существенное влияние на структурно-фазовое состояние покрытия и его оптические свойства. Использование фуллеренсодержащей сажи приводит к росту толщины формируемого композиционного покрытия, изменению интенсивности окраски от светло-серой до черной, увеличению содержания высокотемпературной фазы оксида алюминия, а также к снижению коэффициента отражения в видимой области спектра и в ИК-диапазоне.

It has been shown that the addition of fullerene-containing carbon black into silicate-alkaline electrolyte for microarc oxidation of aluminum has a significant effect on the structural-phase state of the coating and its optical properties. Usage of fullerene-containing carbon black provides increasing the thickness of deposited coatings, changing their color from light gray to black, rising the content of a high-temperature aluminum oxide phase and also reducing reflection coefficient in the visible range as well as in the IR range.

Ключевые слова: светопоглощающие покрытия; микродуговое оксидирование; фуллеренсодержащая сажа; состав; структура; коэффициент отражения.

Keywords: light absorbing coatings; microarc oxidation; fullerene-containing carbon black; composition; structure; reflection coefficient.

Актуальными являются проблемы снижения рассеянного светового фона в оптических приборах, а также создание эффективных светопоглощающих покрытий для преобразователей солнечной энергии в тепловую. В измерительных оптических приборах рассеянный свет увеличивает шумы детекторов и снижает чувствительность аппаратуры. Для борьбы с боковыми помехами оптико-электронных приборов видимого диапазона в оптическом приборостроении используют специальные светозащитные бленды. На их внутреннюю поверхность наносят черные покрытия (коэффициент отражения менее

10 % [1]), обеспечивающие снижение яркости рассеянного света до значения, меньшего яркости фоновых помех. Особый интерес представляют покрытия, поглощающие в ИК-диапазоне, предназначенные для увеличения разрешающей способности тепловизионной аппаратуры. Характеристики используемых покрытий зависят от материала и химико-физических свойств поверхности, на которую они наносятся. Получение материалов с низким коэффициентом отражения в виде адгезионнопрочных сплошных пленок на алюминии, титане и их сплавах является сложной задачей. Для синтеза светопоглощающих покрытий применяют различные физические и химические методы. Оборудование для получения покрытий физическими методами с использованием вакуумной техники, как правило, имеет высокую стоимость и непригодно для обработки деталей сложной конфигурации. Известные химические методы не позволяют получать покрытия с высокой адгезионной и механической прочностью.

Один из перспективных методов создания композиционных покрытий на деформируемых сплавах алюминия — метод микродугового оксидирования (МДО). Для получения светопоглощающего композиционного покрытия методом МДО в электролит вводят углеродные наночастицы [2–6], так как они хорошо зарекомендовали себя как эффективные поглотители электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн [7].

Цель работы — изучение влияния фуллеренсодержащей сажи (ФСС), вводимой в электролит МДО, на фазовый состав, структуру и оптические свойства формируемого композиционного покрытия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия формировали на подложках из алюминиевого сплава Д16, изготовленных в виде дисков диаметром 25 мм и высотой 5 мм. Микродуговое оксидирование проводили в силикатно-щелочном электролите состава (моль/дм³): Na₂SiO₃ — 0,033, КОН — 0,036. ФСС вводили в электролит в концентрации 500, 750 и 1000 мг/дм³. Оксидирование осуществляли в течение 80 мин в анодно-катодном режиме при плотности тока 50 А/дм² и перемешивании электролита барботажом. Температуру электролита поддерживали на уровне 40 ± 2 °С с использованием циркуляционного термостата «DAIHAN Scientific». В работе использовали фуллеренсодержащую сажу, синтезированную дуговым методом на реакторном комплексе «DuGA-4» в Физико-техническом институте им. И. А. Иоффе (г. Санкт-Петербург), которая характеризуется удельной площадью поверхности 300–400 м²/г и содержит 8–10 % фуллеренов. Толщину покрытий измеряли с помощью многофункционального прибора Константа К5 с параметрическим преобразователем ПД. Проведено не менее пяти измерений на различных участках поверхности и рассчитано среднее арифметическое значение полученных измерений.

Фазовый состав покрытий исследовали на автоматизированном комплексе на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с использованием CuK_α-

излучения и применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка. Исследование микроструктуры поперечных шлифов покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия), снабженного микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350».

Коэффициенты отражения покрытий в видимой области спектра (диапазон длин волн 350–900 нм) измеряли с помощью спектрофотометра Record M40, снабженного приставкой для измерения отражения с фотометрическим шаром, а также в ИК-диапазоне ($\lambda = 2,5\text{--}25$ мкм) – с использованием ИК-спектрометра Bruker Alfa с приставкой для измерения отражения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Покрытия, сформированные в силикатно-щелочном электролите при выбранных режимах МДО в отсутствие добавки ФСС, имеют светло-серый цвет (рис. 1, *а*) и толщину 140 мкм. Введение в электролит углеродных наночастиц приводит к изменению интенсивности окраски покрытия от светло-серой до темно-серой и черной, в зависимости от концентрации ФСС в электролите (рис. 1, *б–г*), а также к увеличению толщины покрытия (таблица). Так, при концентрации ФСС в электролите 500 мг/дм³ толщина покрытия при аналогичных режимах синтеза увеличивается в 1,4 раза. Дальнейшее повышение концентрации ФСС в электролите до 1000 мг/дм³ оказывает небольшое влияние на толщину формируемого покрытия (см. таблицу), однако приводит к снижению его адгезионной прочности к подложке. При концентрации ФСС более 1000 мг/дм³ увеличиваются внутренние напряжения в композиционных покрытиях и наблюдается их отслаивание от алюминиевой основы.

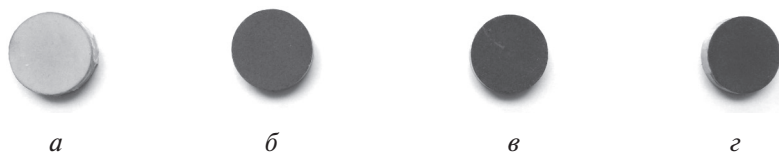


Рис. 1. Образцы покрытий, полученные из силикатно-щелочного электролита с разной концентрацией ФСС в нем, мг/дм³:
а – 0; *б* – 500; *в* – 750; *г* – 1000

Толщина покрытий при различной концентрации ФСС в электролите

Концентрация ФСС, мг/дм ³	0	500	750	1000
Толщина покрытия, мкм	140	200	215	210

Согласно данным микроэлементного анализа в состав композиционного покрытия входят алюминий, кислород, кремний и углерод (рис. 2). По данным сканирующей электронной микроскопии углеродные наночастицы

включаются в формируемое покрытие в виде агломератов, имеющих размеры 1–9 мкм (см. рис. 2). Обращает на себя внимание тот факт, что распределение углеродных частиц в покрытии неравномерное: они практически отсутствуют у подложки и интенсивно включаются в покрытие, начиная с толщины 110–120 мкм (см. рис. 2).

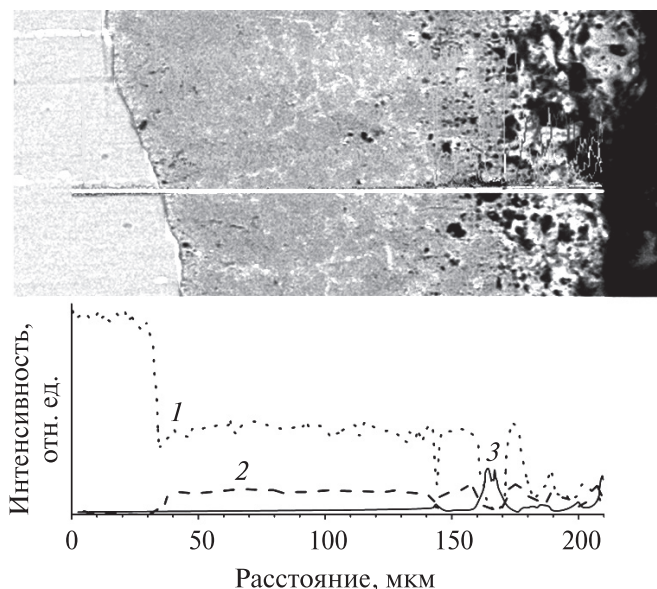


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного сечения композиционного покрытия и распределение интенсивностей рентгенофлуоресцентных спектров алюминия (1), кислорода (2) и углерода (3) вдоль белой линии для покрытия, полученного при концентрации ФСС в электролите 750 мг/дм³

Согласно данным рентгеноструктурного анализа фазовый состав покрытия представлен оксидом алюминия в модификациях α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃ (рис. 3) независимо от концентрации ФСС в электролите. При этом, как следует из дифрактограмм, введение ФСС приводит к увеличению доли высокотемпературной формы оксида алюминия α -Al₂O₃ в покрытии. По проведенной оценке объемное содержание этой фазы в покрытии возрастает с 45 до 62 % при введении ФСС в электролит в концентрации 750 мг/дм³. Это указывает на интенсификацию протекающих плазмохимических реакций, способствующих фазовым превращениям оксида алюминия.

Спектры отражения композиционного покрытия в видимой области и в ИК-диапазоне представлены на рис. 4. Из спектров следует, что покрытие, сформированное в электролите без добавки ФСС, имеет высокие значения коэффициентов отражения (20–42 %) в диапазоне длин волн 350–900 нм (рис. 4, а), и его нельзя отнести к светопоглощающему.

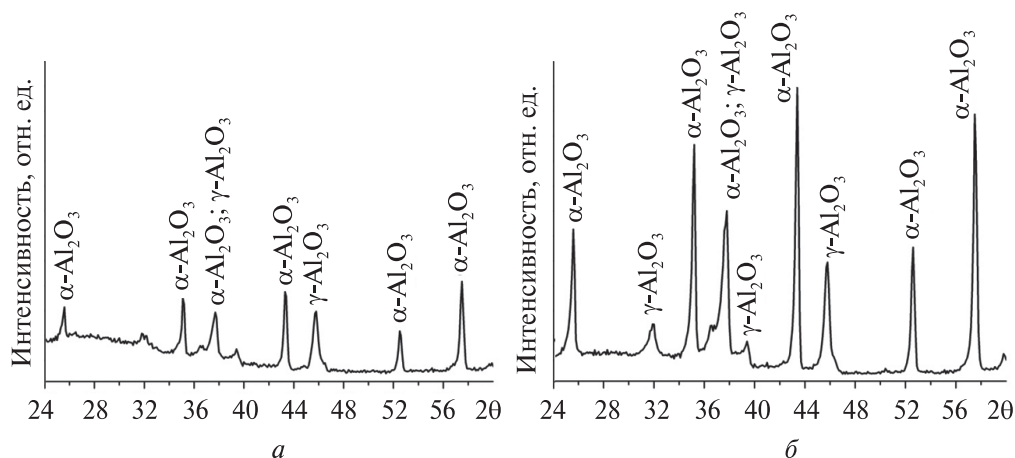


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы покрытия, сформированного в электролите без добавки (а) и с добавкой ФСС 750 мг/дм³ (б)

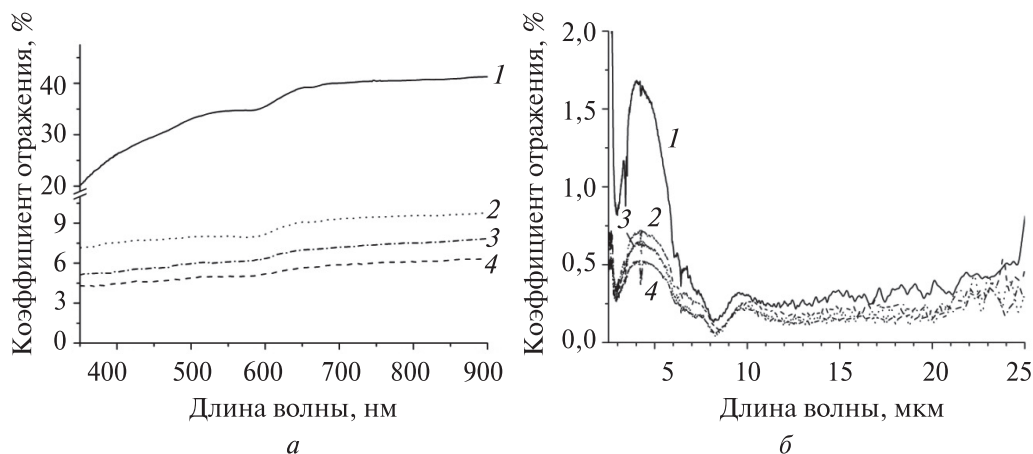


Рис. 4. Спектры отражения покрытий в видимой области (а) и в ИК-диапазоне (б) в отсутствие (1) и в присутствии (2–4) в электролите ФСС, мг/дм³: 500 (2); 750 (3); 1000 (4)

Наименьший коэффициент отражения $\sim 5\%$ достигается при концентрации ФСС в электролите 1000 мг/дм³ (рис. 5), что соответствует лучшим образцам, полученным методом МДО на деформируемых сплавах алюминия [8].

В ИК-диапазоне (рис. 4, б) значения интегральных коэффициентов отражения синтезируемых покрытий существенно ниже и не превышают $0,5\%$ при $\lambda = 2,5\text{--}25$ мкм (см. рис. 5), что обусловлено высокой поглощательной способностью оксида алюминия в этом диапазоне. Вместе с тем в спектре отражения всех покрытий регистрируется максимум при $\lambda = 3\text{--}5$ мкм, который,

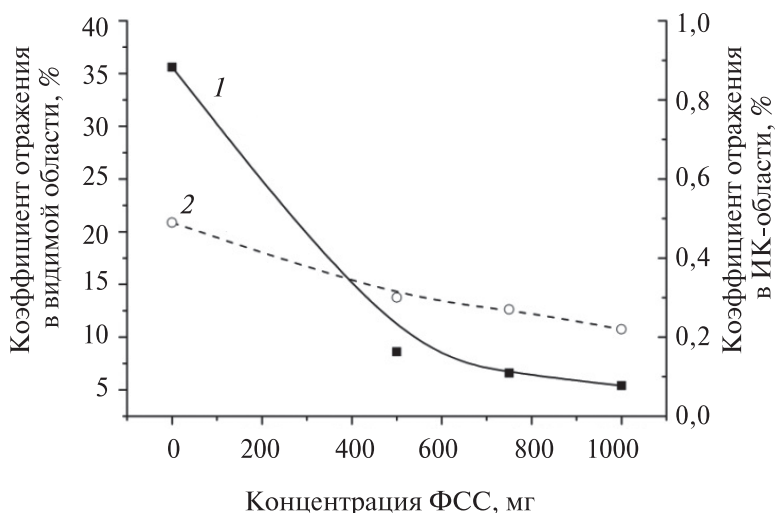


Рис. 5. Зависимость интегральных коэффициентов отражения покрытий, полученных из электролитов с различным содержанием ФСС, в видимой области спектра (1) и в ИК-диапазоне (2)

по-видимому, наблюдается из-за наличия в покрытии γ -модификации оксида алюминия. Введение ФСС в электролит приводит к получению покрытий с меньшим в три раза в максимуме коэффициентом отражения в сравнении с покрытиями, полученными в электролите без ФСС. Это может быть связано со снижением доли γ - Al_2O_3 в покрытии. В диапазоне длин волн 5–25 мкм коэффициент отражения покрытий, полученных из электролитов, содержащих ФСС в интервале концентраций 500–1000 мг/дм³, уменьшается в 1,8–2,0 раза. Такие низкие значения коэффициентов отражения в ИК-диапазоне делают композиционное анодное покрытие с ФСС перспективным в производстве тепловизоров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что введение фуллеренсодержащей сажи в электролит микродугового оксидирования алюминия в концентрации 500–1000 мг/дм³ приводит к увеличению толщины покрытий в 1,4–1,5 раза. ФСС, входящая в состав композиционных покрытий, распределена неравномерно по толщине и доминирует в их приповерхностном слое. Введение ФСС в электролит способствует формированию покрытия с увеличенной на 15–20 % долей высокотемпературной фазы α - Al_2O_3 . При наличии ФСС в электролите изменяется интенсивность окраски композиционного анодного покрытия от светло-серой до темно-серой и черной, уменьшаются коэффициенты отражения покрытия в диапазоне длин волн 350–900 нм в 5–7 раз, в ИК-диапазоне ($\lambda = 2,5$ –25 мкм) — в 1,8–3,0 раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Rayagopalan S. R., Indira K. S., Doss K. S.* An explanation for the black color of “black nickel” // *J. Electroanal. Chem.* 1965. Vol. 10. P. 465–472.
2. *Комаров А. И.* Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым оксидированием, непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами // *Перспективные технологии* ; под ред. В. В. Клубовича. Витебск, 2011. С. 114–148.
3. *Komarov A. I.* The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings // *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*. 2013. Vol. 4, № 4. P. 289–297.
4. *Витязь П. А.* Роль фуллеренсодержащих саж в структурообразовании МДО-покрытий // *Наноструктуры в конденсированных средах* : сб. науч. ст. / ИТМО НАН Беларуси. Минск, 2014. С. 3–12.
5. *Витязь П. А.* Влияние наноразмерных частиц углерода на формирование структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия // *Докл. НАН Беларуси*. Минск, 2013. Т. 57, № 2. С. 96–101.
6. *Комаров А. И.* Повышение толщины и микротвердости МДО-покрытий на алюминии в электролитах с добавками шунгитового углерода // *Междунар. науч. конф. «ФНС-2016»*. Минск, 2016. С.14–20.
7. *Mizuno K., Ishii J., Kishida H.* [et al.]. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2009. Vol. 106, № 15. P. 6044–6047.
8. *Гордиенко П. С., Недозоров П. М., Руднев В. С., Яровая Т. П.* Способ получения оптически черных защитных покрытий на вентильных металлах. Патент Российской Федерации № 2096534, 1996.

Поступила в редакцию 29.08.2019

УДК 54.31 + 666.654

Е. А. ЧИЖОВА,
С. В. ШЕВЧЕНКО

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И МЕДИ

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь*

Твердофазным методом получена керамика слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с добавками оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) и меди (Cu_2O , CuO), изучены ее пористость, электропроводность и термо-ЭДС, рассчитаны значения фактора мощности и кажущейся энергии активации электропроводности. Найдено, что спекаемость керамики улучшается при добавлении к ней оксидов меди (Cu_2O , CuO), электропроводность возрастает при введении в керамику Cu_2O , а коэффициент термо-ЭДС — при добавлении Co_2O_3 . Наибольшие значения фактора мощности характерны для керамики, включающей 8 масс. % Co_2O_3 или Cu_2O (220 и 206 мкВт/(м · К²) при 1050 К), что в 1,55 и 1,45 раза выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Using solid-state reactions method the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics with additions of cobalt oxides (Co_3O_4 , Co_2O_3), and copper oxides (Cu_2O , CuO) had been prepared, its porosity, electrical conductivity, and thermo-EMF coefficient had been studied, and values of its power factor and apparent activation energy of electrical conductivity had been calculated. It had been found, that sinterability of ceramics improved at addition of Cu_2O , CuO copper oxides to it, electrical conductivity increased at introduction of Cu_2O into ceramics, and thermo-EMF coefficient enlarged when Co_2O_3 was added to it. The ceramics having composition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + 8 wt. % Co_2O_3 and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + 8 wt. % Cu_2O demonstrated maximal power factor values equal to 220 and 206 $\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ at 1050 K, which were 1.55 and 1.45 times larger as compared with basic ceramics of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ phase.

Ключевые слова: слоистый кобальтит кальция; оксидные термоэлектрики; электропроводность; термо-ЭДС; фактор мощности.

Keywords: layered calcium cobaltite; oxide thermoelectrics; electrical conductivity; thermo-EMF; power factor.

Слоистый кобальтит кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) представляет собой перспективную основу для разработки материалов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов, так как характеризуется высокими значениями элек-

тропроводности и коэффициента термо-ЭДС и низкой теплопроводностью, что обуславливает высокие значения его фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности, а также устойчив на воздухе в широком интервале температур [1, 2].

Термоэлектрические характеристики керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ уступают таковым для монокристаллов, но могут быть улучшены за счет применения вместо твердофазного метода различных низкотемпературных «растворных» методов синтеза [3, 4], использования горячего прессования [4] либо плазменно-искрового спекания [5], путем частичного замещения в структуре фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ионов кальция ионами висмута [2, 6, 7] либо редкоземельных элементов [2, 8, 9] или ионов кобальта ионами переходных либо тяжелых металлов [2, 10, 11], а также за счет создания в керамике химической [12] либо фазовой неоднородности [7, 13–15].

В керамике на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ фазовая неоднородность может быть создана различными способами: введением второй фазы в шихту на стадии синтеза или спекания [16, 17], варьированием катионной стехиометрии исходной смеси с целью выхода за пределы области гомогенности фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [18] (согласно [19] на воздухе слоистый кобальтит кальция может существовать в области составов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,87}\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,07}\text{O}_{9+\delta}$), а также отжигом керамики при температурах, превышающих температуру перитектоидного распада $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($T_{\text{п}} = 926^\circ\text{C}$ [19]) по реакции $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} \leftrightarrow \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + (\text{Co}, \text{Ca})\text{O}$.

В работе изучена возможность улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) путем модификации ее оксидами кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) и меди (Cu_2O , CuO).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали керамическим методом из карбоната кальция CaCO_3 (ч. д. а.) и оксида кобальта Co_3O_4 (ч. д. а.), взятых в молярном соотношении 9 : 4, смесь которых подвергали помолу в планетарной лабораторной шаровой мельнице Retsch PM 100 CM (300 об/мин, 1 ч, материал мелющих шаров и стакана – ZrO_2 , с добавлением этанола), после чего прессовали с добавлением этанола в таблетки диаметром 25 мм и высотой 4–6 мм и обжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч на корундовых подложках. После обжига керамику измельчали и подвергали повторному помолу, а затем к порошку $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ добавляли порошки Co_3O_4 (ч. д. а.), Co_2O_3 (ч. д. а.), Cu_2O (ч. д. а.) и CuO (ч. д. а.) в количестве 2, 5, 8, 10 и 15 масс. %. После помола порошки прессовали в штабики размером 5×5×30 мм, которые затем спекали на воздухе при температуре 1193 К в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 5×5×2 мм.

Идентификацию образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр)).

Кажущуюся плотность образцов ($\rho_{\text{каж}}$) находили по их массе и геометрическим размерам. Общую пористость ($\Pi_{\text{общ}}$) керамики рассчитывали по формуле $\Pi_{\text{общ}} = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100 \%$, где $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{рент}}$ – кажущаяся и рентгенографическая плотности образца ($\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$ [20]). Электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [9, 21]. Перед измерениями на торцах образцов формировали серебряные контакты [21]. Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) керамики определяли из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, а величину фактора мощности (P) образцов вычисляли по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа основной фазой спеченной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ масс. \% MeO}_x$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}$) является слоистый кобальтит кальция [22], положения рефлексов которого практически не изменяются при варьировании модифицирующей добавки. Отсутствие на дифрактограммах порошков рефлексов фаз примесных оксидов металлов (Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cu_2O , CuO) обусловлено, вероятно, тем, что вследствие способности частично растворяться в кристаллической решетке слоистого кобальтита кальция [6, 7, 10, 11, 15, 19] они содержатся в спеченных образцах в количестве, меньшем чувствительности РФА. Неизменность же положений рефлексов слоистого кобальтита кальция при растворении в нем оксидов кобальта или меди связана, видимо, с тем, что из-за слоистого характера структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ параметры его элементарной ячейки слабо изменяются при небольших степенях замещения ионов кобальта ионами других металлов. Наиболее выражены рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ с индексами Миллера 001, что указывает на сильную анизотропию зерен керамики, представляющих собой пластины (чешуйки), вытянутые в направлении слоев $-\text{CoO}_2-$ кристаллической структуры этой фазы.

Кажущаяся плотность керамики на основе слоистого кобальтита кальция уменьшается при введении в нее оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) и возрастает при добавлении к ней оксидов меди (Cu_2O , CuO) (таблица).

Значения кажущейся плотности ($\rho_{\text{каж}}$, г/см³), пористости (Π , %), кажущейся энергии активации электропроводности (E_A , эВ), электропроводности (σ_{1050} , См/см), коэффициента термо-ЭДС (S_{1050} , мкВ/К) и фактора мощности (P_{1050} , мкВт/(м · К²) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + a \text{ масс. \% Me}_x\text{O}_y$

Me_xO_y	a	$\rho_{\text{каж}}$	$\Pi_{\text{общ}}$	E_A	σ_{1050}	S_{1050}	P_{1050}
—	0	3,23	31	0,092	38,6	192	142
Co_3O_4	8	2,74	41	0,080	29,5	170	85,3
Co_2O_3	2	2,84	39	0,075	35,3	151	80,4
	5	2,73	42	0,078	27,4	140	53,6

Окончание таблицы

Me_xO_y	a	$\rho_{\text{каж}}$	$P_{\text{общ}}$	E_A	σ_{1050}	S_{1050}	P_{1050}
Co_2O_3	8	3,05	35	0,049	30,0	271	220
	10	2,77	41	0,067	21,7	190	78,2
	15	2,83	40	0,067	16,3	157	40,3
CuO	8	4,08	13	0,168	24,4	209	107
Cu_2O	2	3,52	25	0,084	46,5	101	47,4
	5	3,84	18	0,075	47,4	172	140
	8	3,93	16	0,086	52,4	198	206
	15	4,10	12	0,114	21,0	182	69,6

Увеличение содержания оксида меди(I) в керамике приводит к закономерному снижению ее пористости от 31 % для немодифицированного слоистого кобальтита кальция до 12 % для керамики состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 15$ масс. % Cu_2O . Пористость керамики, модифицированной оксидом кобальта(III), выше, чем чистого кобальтита кальция, и изменяется в пределах 35–41 %. Таким образом, введение в керамику оксидов одно- (Cu_2O) и двухвалентной меди (CuO) позволяет значительно улучшить спекаемость образцов за счет уменьшения их пористости.

Как видно из рис. 1–3, a , b , электропроводность полученных и исследованных материалов носит полупроводниковый характер, поскольку $\partial\sigma/\partial T > 0$. Электропроводность образца состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 8$ масс. % Co_2O_3 имеет металлический характер, поскольку $\partial\sigma/\partial T < 0$. Эти материалы представляют собой проводники p -типа ($S > 0$), что характерно для керамики на основе слоистого кобальтита кальция [2–11, 16–18]. Электропроводность образцов $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + a$ масс. % Co_2O_3 с ростом количества модифицирующей добавки (при $T > 700$ К) снижается (рис. 2, a , z), что связано, вероятно, как с увеличением пористости керамики, так и с тем, что вводимые в керамику добавки образуют между более электропроводящими зернами основной фазы – $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ – прослойки менее проводящих фаз, снижающих общую электропроводность материалов.

При введении в керамику до 8 масс. % Cu_2O электропроводность ее возрастает (рис. 3, a , z), что может быть обусловлено снижением пористости образцов, а затем уменьшается. Величина кажущейся энергии активации электропроводности исследованной керамики изменяется в пределах 0,049–0,168 эВ, уменьшаясь при введении в керамику на основе $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3), меди(I) и возрастая при введении в нее CuO . При этом наименьшее и наибольшее значение E_A зафиксировано для образцов состава $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 8$ масс. % Co_2O_3 и $Ca_3Co_4O_{9+\delta} + 8$ масс. % CuO – 0,049 и 0,168 эВ соответственно (см. таблицу).

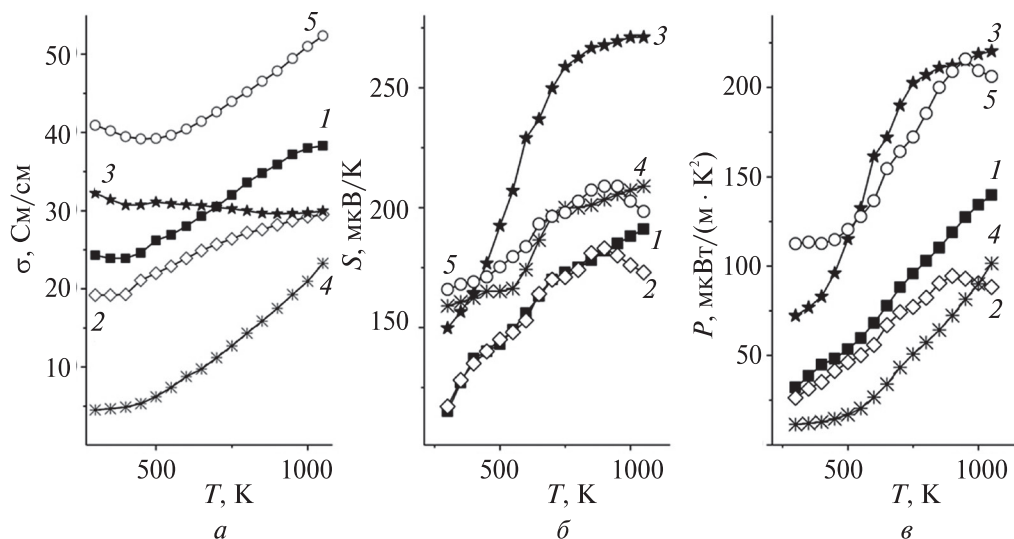


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) керамических образцов состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1) и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ масс. % Me_xO_y : $\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Co}_3\text{O}_4$ (2), Co_3O_3 (3), CuO (4), Cu_2O (5)

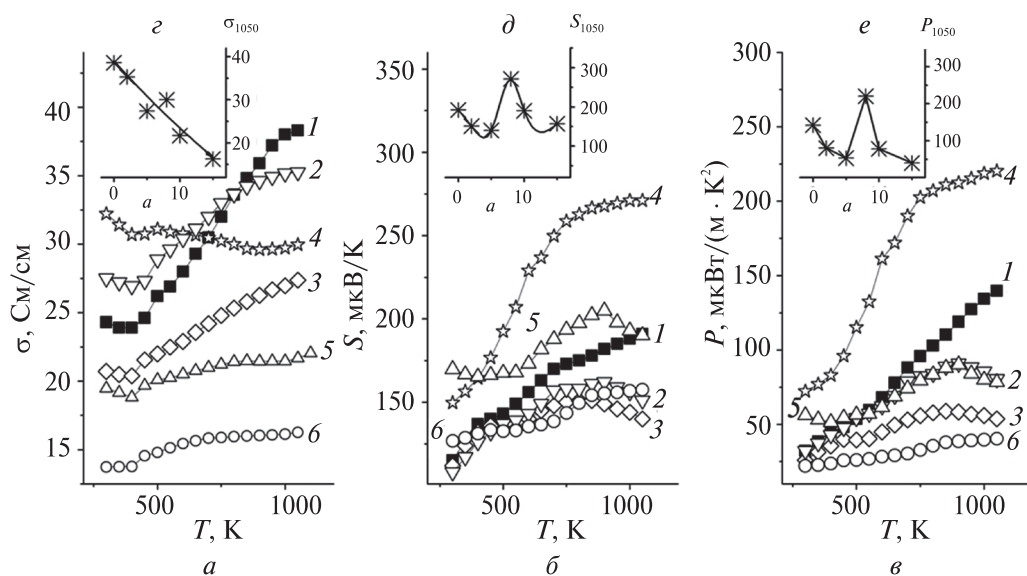


Рис. 2. Температурные (а–в) и концентрационные (г–е) зависимости удельной электропроводности (а, г), коэффициента термо-ЭДС (б, д) и фактора мощности (в, е) спеченной керамики $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + a$ масс. % Co_2O_3 : $a = 0$ (1); 2 (2); 5 (3); 8 (4); 10 (5); 15 (6)

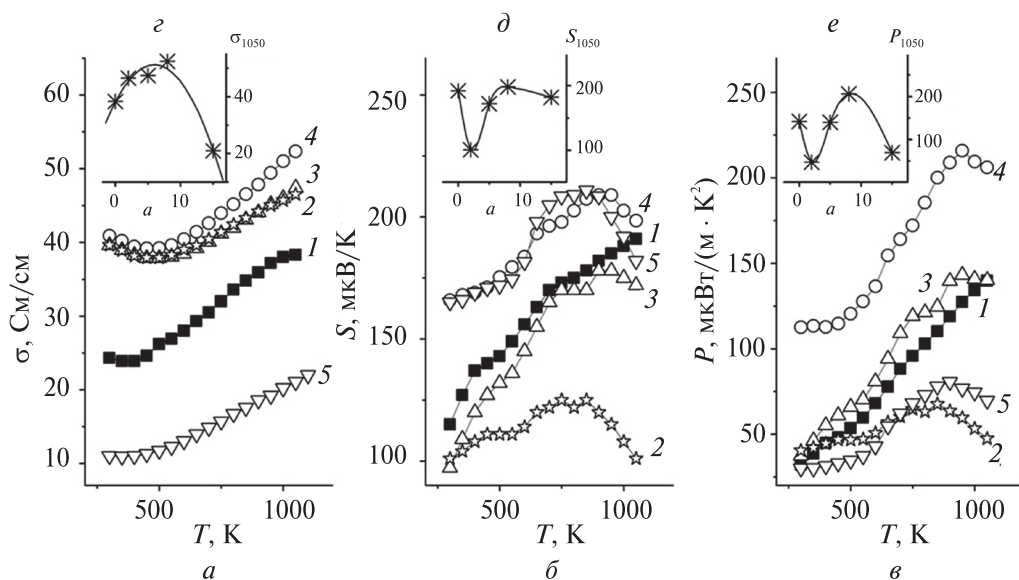


Рис. 3. Температурные (а–в) и концентрационные (з–е) зависимости удельной электропроводности (а, з), коэффициента термо-ЭДС (б, д) и фактора мощности (в, е) керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + a$ масс. % Cu_2O : $a = 0$ (1); 2 (2); 5 (3); 8 (4); 15 (5)

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики возрастают при увеличении температуры во всем исследованном интервале температур при введении в керамику 8 масс. % CuO и Co_2O_3 . Для материалов с добавками 8 масс. % Co_3O_4 , 2–15 масс. % Cu_2O и 2, 5, 10 и 15 масс. % Co_2O_3 при $T > 850$ –900 K наблюдается уменьшение S при возрастании температуры. При этом для образцов с добавками 8 масс. % CuO , 8, 10 масс. % Co_2O_3 , а также 8, 15 масс. % Cu_2O величина коэффициента Зеебека (S) заметно выше, чем у базового слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, а у керамики с добавками 8 масс. % Co_3O_4 – близка к таковым (рис. 1–3, б). Наибольшие значения коэффициента термо-ЭДС наблюдаются у керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$ масс. % Co_2O_3 (206 мВ/К при температуре 1050 K) (см. таблицу), причем в интервале температур 750–1100 K они на 42–49 % выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (рис. 2, б). Отмеченное возрастание коэффициента термо-ЭДС обусловлено, по всей видимости, тем, что модификация керамики слоистого кобальтита кальция оксидами кобальта и меди приводит к созданию в ней фазовой неоднородности, в результате чего термо-ЭДС керамики возрастает за счет увеличения ее гетеросоставляющей [14].

Температурные зависимости фактора мощности исследованных материалов симбатны зависимостям коэффициента термо-ЭДС (рис. 1–3, б, в), при этом рост фактора мощности по сравнению со слоистым кобальтитом

кальция наблюдается в случае керамики с добавками 5 и 8 масс. % Cu_2O и 8 масс. % Co_2O_3 . Наибольшие значения фактора мощности имеет керамика состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + 8 масс. % Co_2O_3 , для которой при температуре 1050 К значение P составляет 220 мкВт/(м · К²) соответственно, что в 1,55 раза выше, чем в случае базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ при той же температуре (142 мкВт/(м · К²)), см. таблицу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезирована керамика слоистого кобальтита кальция, модифицированная оксидами переходных металлов (Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cu_2O , CuO), исследованы ее пористость, электропроводность и термо-ЭДС керамики, рассчитаны значения фактора мощности и кажущейся энергии активации электропроводности. Установлено, что спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита кальция улучшается при введении в нее оксидов меди (Cu_2O , CuO), электропроводность возрастает при добавлении к ней Cu_2O , а коэффициент термо-ЭДС – при введении Co_2O_3 . При этом наибольшими значениями фактора мощности обладают материалы состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + 8 масс. % Co_2O_3 и $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + 8 масс. % Cu_2O , для которых величина P_{1050} составляет 220 и 206 мкВт/(м · К²) соответственно, что в 1,55 и 1,45 раза выше, чем в случае базовой керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($P_{1050} = 142$ мкВт/(м · К²)).

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.55).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Koumoto K., Terasaki I., Murayama N. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost. Trivandrum, India, 2002.
2. Fergus J. W. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. P. 525–540.
3. Królicka A. K., Piersa M., Mirowska A., Michalska M. Effect of sol-gel and solid-state synthesis techniques on structural, morphological and thermoelectric performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // Ceram. Int. 2018. Vol. 44, № 12. P. 13736–13743.
4. Katsuyama S., Takiguchi Y., Ito M. Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and the investigation of its thermoelectric properties // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 3553–3559.
5. Wu N. Y., Holgate T. C., Nong N. V. [et al.]. High temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ by auto-combustion synthesis and spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. Vol. 34. P. 925–931.
6. Park J. W., Kwak D. H., Yoon S. H., Choi S. C. Thermoelectric properties of highly oriented $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ fabricated by rolling process // J. Ceram. Soc. Jap. 2009. Vol. 117, № 5. P. 643–646.

7. Мацукевич И. В., Клындюк А. И., Тугова Е. А. [и др.]. Термоэлектрические свойства керамики $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0,0 \leq x \leq 1,5$) // Неорган. материалы. 2016. Т. 52, № 6. С. 644–650.
8. Preve M., Perez O., Noudem J. G. Bulk textured $\text{Ca}_{2,5}(\text{E})_{0,5}\text{Co}_4\text{O}_9$ (E: Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) thermoelectric oxides by sinter-forging // Solid State Sci. 2007. Vol. 9. P. 231–235.
9. Клындюк А. И., Мацукевич И. В. Синтез и свойства твердых растворов $\text{Ca}_{2,8}\text{Ln}_{0,2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (Ln – La, Nd, Sm, Tb–Er) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48, № 10. С. 1181–1186.
10. Wang Y., Sui Y., Ren P. [et al.]. Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Fe, Mn, and Cu) // Chem. Mater. 2010. Vol. 22. P. 1155–1163.
11. Клындюк А. И., Мацукевич И. В. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,85}\text{M}_{0,15}\text{O}_{9+\delta}$ (M – Ni–Zn, Mo, W, Pb, Bi) // Неорган. материалы. 2015. Т. 51, № 9. С. 1025–1031.
12. Carvillo P., Chen Y., Boyle C. [et al.]. Thermoelectric Performance Enhancement of Calcium Cobaltite through Barium Grain Boundary Segregation // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 9027–9032.
13. Song Y., Sun Q., Zhao L. [et al.]. Synthesis and thermoelectric power factor of $(\text{Ca}_{0,95}\text{Bi}_{0,05})_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ composites // Mat. Chem. Phys. 2009. Vol. 113. P. 645–649.
14. Rasekh Sh., Ferreira N. M., Costa F. M. [et al.]. Development of a new thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_x + \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ composite // Scripta Mater. 2014. Vol. 80. P. 1–4.
15. Мацукевич И. В., Клындюк А. И., Тугова Е. А. [и др.]. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 8. С. 1117–1123.
16. Delorme F., Diaz-Chao P., Guilmeau E., Giovannelli F. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{--Co}_3\text{O}_4$ composites // Ceram. Int. 2015. Vol. 41, № 8. P. 10038–10043.
17. Gupta R. K., Sharma R., Mahapatro A. K., Tandon R. P. The effect of ZrO_2 dispersion on the thermoelectric power factor of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // Physica B. 2016. Vol. 483. P. 48–53.
18. Zhou X.-D., Pederson L. R., Thomsen E. [et al.]. Nonstoichiometry and Transport Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4\pm x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0\text{--}0.4$) // Electrochem. Solid-State Lett. 2009. Vol. 12, № 2. P. F1–F3.
19. Sedmidubsky D., Jakes V., Jankovsky O. [et al.]. Phase equilibria in Ca–Co–O system // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 194. P. 199–205.
20. Madre M. A., Costa F. M., Ferreira N. M. [et al.]. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33. P. 1747–1754.
21. Klyndyuk A. I., Chizhova Ye. A. Thermoelectric properties of the layered oxides $\text{LnBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{5+\delta}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) // Funct. Mater. 2009. Vol. 16, № 1. P. 17–22.
22. Masset A. C., Michel C., Maignan A. [et al.]. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ // Phys. Rev. B. 2000–I. Vol. 62, № 1. P. 166–175.

Поступила в редакцию 14.10.2019.

УДК 544.77

Т. А. САВИЦКАЯ¹, И. М. КИМЛЕНКО¹, А. А. БУРЕЙКО¹,
В. Е. ГАЙШУН², Я. А. КОСЕНОК²

СТАБИЛИЗАЦИЯ ГИДРОФОБИЗУЮЩИХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЖИДКОСТИ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

Предложена методика приготовления кинетически стабильных эмульсий полиметилсилоксановой жидкости (ПМС), предназначенных для гидрофобизации связующего для теплоизоляционных материалов на основе фенолформальдегидной смолы (ФФС), отличающаяся использованием в качестве стабилизатора композиции гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) и ультрадисперсного диоксида кремния. Установлено, что стабилизирующая композиция придает эмульсии тиксотропные свойства, заключающиеся в возможности восстановления ее исходной структуры после прекращения механического воздействия. Такая тиксотропная добавка позволит увеличить текучесть гидрофобизующей эмульсии в технологическом процессе модификации связующего. Найдена корреляция роста агрегативной устойчивости эмульсий ПМС с увеличением концентрации ГЭЦ и степени дисперсности частиц диоксида кремния. Проведено сравнение морфологии поверхности базальтового волокна до и после обработки связующим, содержащим стабилизированную эмульсию ПМС.

The technique for obtaining kinetically stable polymethylsiloxane liquid (PMS) emulsions intended for hydrophobization of the binder for heat-insulating materials based on phenol-formaldehyde resin was proposed. The technique differs by using a composition of hydroxyethyl cellulose (HEC) and ultrafine silicon dioxide as a stabilizer. It was established that the stabilizing composition provides the emulsion thixotropic properties, which mean the possibility of its original structure restoring after the cessation of mechanical action. Such a tixotropic additive will increase the fluidity of the hydrophobic emulsion in the binder modification process. A correlation was found between the increase in the aggregate stability of PMS emulsions with an increase in the concentration of HEC and the degree of dispersion of silicon dioxide particles. The morphology of the surface of basalt fiber before and after treatment with a binder containing a stabilized PMS emulsion was compared.

Ключевые слова: теплоизоляция; базальтовые волокна; связующее; кремнийорганическая жидкость; гидроксиэтилцеллюлоза; диоксид кремния; эмульсии.

Keywords: thermal insulation; basalt fibers; binder; organosilicon liquid; hydroxyethyl cellulose; silica; emulsions.

В последние десятилетия во всем мире активно ведутся работы по улучшению качества и расширению номенклатуры теплоизоляционных материалов, поскольку их использование является одним из наиболее эффективных путей сокращения потерь тепла через ограждающие конструкции зданий, сооружений и промышленного оборудования. Известны два основных пути решения данной проблемы: модификация минерального волокна (например, получение сверхтонкого волокна) или модификация связующего с целью улучшения адгезии к волокнистой массе и т. п. [1].

В настоящее время наиболее используемым связующим по-прежнему остается ФФС, несмотря на то что для производства теплоизоляционных материалов предложен ряд альтернативных экологически безопасных связующих [2, 3]. Модификация ФФС направлена как на снижение содержания летучих органических веществ, повышение стабильности во времени и при высоких температурах [3], так и на улучшение адгезионных свойств. Один из способов модификации связующего на основе ФФС — введение в его состав ПМС в виде эмульсии. Преимуществом использования ПМС является широкий диапазон рабочих температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которых она сохраняет стабильность, в том числе и по таким показателям, как вязкость и сжимаемость [4, 5]. Однако ее эмульсии, полученные классическим методом диспергирования в воде, не обладают достаточной стабильностью, что затрудняет их использование. Традиционно применяемые для стабилизации эмульсий типа «масло в воде» низкомолекулярные поверхностно-активные вещества, как и диоксид кремния, не способны стабилизировать эмульсии ПМС в течение длительного времени [5, 6]. В работе [7] описано использование комбинации твердых частиц и полимеров для эффективной стабилизации эмульсий силиконового масла в воде. С нашей точки зрения, наибольший интерес в качестве полимерного компонента для стабилизации эмульсий представляет ГЭЦ [8], которую из-за особенностей химического строения можно отнести к неионогенным поверхностно-активным веществам. Основными достоинствами ее применения являются экологическая безвредность, обусловленная полным биологическим разложением в окружающей среде, и хорошая растворимость в воде. Тем не менее анализ литературы показывает, что стабилизация ПМС добавками ГЭЦ, особенно в сочетании с диоксидом кремния, изучена недостаточно.

В данной работе исследованы стабилизация эмульсий кремнийорганической жидкости в водных средах полимерным эмульгатором ГЭЦ с добавками и без добавок ультрадисперсных частиц диоксида кремния в виде аэросила и кремнезоля, а также реологические свойства стабилизированных эмульсий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали гидроксипропилцеллюлозу производства Aladdin с вязкозиметрической молекулярной массой $2,5 \cdot 10^5$ г/моль; ПМС-200 — полиметилсилоксановую жидкость на основе алкилсиликоната калия $\text{HO}[\text{RSi}(\text{OM})\text{O}]_n\text{H}$,

где $n = 3-16$; $M - K$; $R - CH_3, C_2H_5, CH_2=CH, CH_2=CHCH_2, C_6H_5$, не содержащую механических примесей с массовой долей кремния 37–38,5 %, воды – не более 0,004 %, имеющую кинематическую вязкость при 20 °C 192–208 сСт. Поскольку известно [9], что высокодисперсные твердые частицы при их добавлении к смесям воды с неполярными жидкостями способны при диспергировании стабилизировать образующиеся эмульсии, кремнезем применяли в виде ультрадисперсного порошка аэросила Aerosil OX-50 с массовой долей диоксида кремния не менее 99,8 % и частицами среднего диаметра 40 нм или в виде свежеприготовленного кремнезоля с частицами среднего диаметра 2,5 нм. Исходный аэросил диспергировали в ультразвуковой ванне Elmasonic S 30H. Для приготовления кремнезоля использовали жидкое натриевое стекло с массовой долей SiO_2 30 % (ГОСТ 13078-81), 98 % серную кислоту, ионообменную смолу Lewatit MonoPlus S 215 KR.

Водные растворы ГЭЦ с концентрацией от 0,6 до 1,4 масс. % смешивали с ПМС в объемном отношении водный раствор ГЭЦ : ПМС = 5 : 1, используя механическую лопастную мешалку IKA WERKE (Германия), в течение 30 мин со скоростью 500 об/мин. Предварительно проведенные исследования показали, что растворы ГЭЦ с концентрацией ниже 0,6 масс. % не обеспечивают достаточного эффекта стабилизации, а выше 1,4 масс. % становятся крайне вязкими. Микроскопические изображения эмульсий были получены на микроскопе XUB103 с набором объективов Plan 195 (увеличение 4X, 10X, 20X, 40X). Для построения кривых распределения капель эмульсии по размерам применяли программное обеспечение ImageJ. Размер частиц дисперсной фазы определяли в соответствии с уравнением Стокса, характеризующим зависимость скорости фазового разделения v от вязкости дисперсионной среды и размера частиц дисперсной фазы:

$$v = \frac{2(\rho_M - \rho_B)gr^2}{9\eta},$$

где η – вязкость дисперсионной среды; ρ_M – плотность дисперсной фазы (ПМС); ρ_B – плотность дисперсионной среды (воды), g – ускорение свободного падения; r – радиус частиц дисперсной фазы.

Эмульсии ПМС, стабилизированные композицией ГЭЦ и кремнезема, готовили, смешивая суспензию кремнезема в водном растворе ГЭЦ с ПМС. Массовая доля кремнезема в эмульсии составляла 0,15 масс. %. Для определения эмульгирующей способности композиций, содержащих различные количества ГЭЦ, систему перемешивали в течение 10 мин и через 20 мин определяли объемную долю капель ПМС в фазе эмульсии, принимая во внимание разность между исходным объемом ПМС и ее неэмульгированным остатком.

Реологические исследования были проведены на ротационном вискозиметре «Reothest 2» с использованием измерительной ячейки типа N/N в режиме «увеличение – уменьшение скорости сдвига» в интервале скоростей сдвига 1,5–1300 с⁻¹. Регистрировали сдвигающее напряжение при увеличении ско-

рости сдвига, а затем при уменьшении ее значений в трехкратном повторении. По результатам эксперимента строили график зависимости напряжения сдвига (τ) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$). По тангенсу угла наклона зависимости τ от $\dot{\gamma}$ определяли вязкость раствора ГЭЦ (η) для данной концентрации. Точность измерений составляла $\pm 3\%$. Морфологию поверхности базальтовых волокон исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO-1420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из уравнения Стокса, на скорость разрушения эмульсии влияет вязкость дисперсионной среды, которая в случае использования ГЭЦ как полимерного стабилизатора зависит от концентрации ее водного раствора. На рис. 1 представлена концентрационная зависимость вязкости водного раствора ГЭЦ.



Рис. 1. Зависимость вязкости водного раствора ГЭЦ от ее концентрации в растворе

Видно, что при низких концентрациях полимера вязкость раствора линейно зависит от концентрации, а при более высоких — наблюдаются резкое повышение вязкости и изменение угла наклона зависимости. Причины такого поведения — образование контактов между индивидуальными макромолекулами и в дальнейшем формирование межмолекулярных ассоциатов. Как показано на рис. 1, концентрация «оверкроссинга», при которой происходит перекрывание полимерных клубков ГЭЦ и, как следствие, возрастание вязкости, составляет 1,15 масс. %.

Микроскопические изображения прямых водных эмульсий ПМС, стабилизированных ГЭЦ, спустя час после их приготовления представлены на рис. 2. Из него следует, что чем больше концентрация раствора ГЭЦ, тем меньше размер капель стабилизированной эмульсии. Уменьшение размера частиц дисперсной фазы согласно уравнению Стокса приводит к снижению скорости расслаивания и повышению стабильности эмульсии.

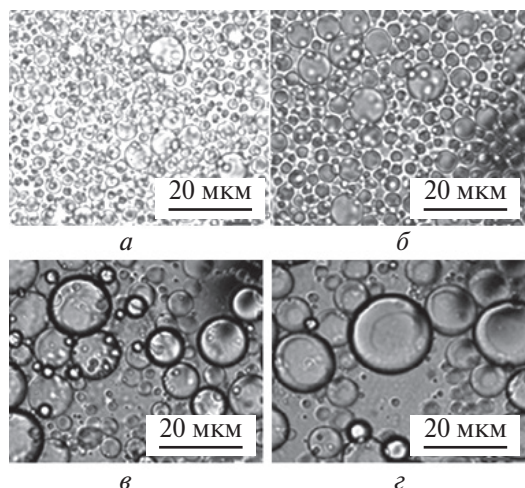


Рис. 2. Микроскопические изображения эмульсий ПМС, стабилизированных растворами ГЭЦ различной концентрации: а – 1,4 %; б – 1,2 %; в – 0,8 %; з – 0,6 %

Кривые распределения частиц дисперсной фазы эмульсии по размерам, полученные с помощью программного обеспечения для анализа и обработки изображений ImageJ, представлены на рис. 3.

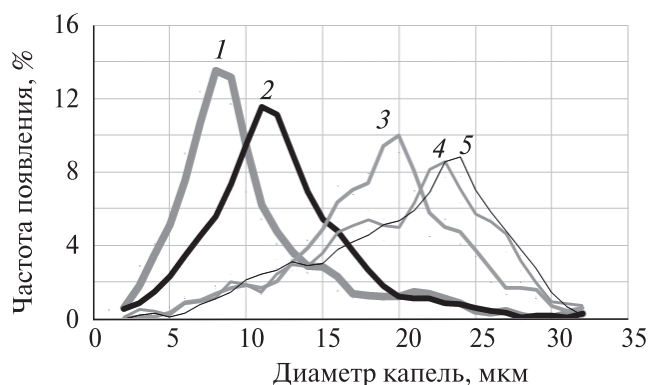


Рис. 3. Распределение капель эмульсии ПМС по размеру при разной концентрации ГЭЦ: 1 – 1,4 %; 2 – 1,2 %; 3 – 1,0 %; 4 – 0,8 %; 5 – 0,6 %

Видно, что наиболее вероятный размер капель эмульсии уменьшается с увеличением концентрации полимера. При этом в образцах с высокой концентрацией полимера кривая распределения становится уже, и распределение частиц по размерам приближается к унимодальному по сравнению с образцами с низкой концентрацией полимера. Это свидетельствует о большей однородности по размерам частиц дисперсной фазы в случае образцов с высокой концентрацией полимера. Поскольку стабилизирующее действие неионогенных полимеров в коллоидных системах связано с адсорбцией их макромолекул

или ассоциатов макромолекул на поверхности частиц дисперсной фазы [10], можно предположить, что макромолекулы ГЭЦ, адсорбированные на поверхности капель ПМС, образуют слой повышенной вязкости, играющий роль механического барьера, препятствующего коалесценции капель при их столкновении в результате теплового движения. При этом чем больше концентрация ГЭЦ, тем выше вязкость и при концентрациях, превышающих концентрацию оверкроссинга, размер капель ПМС в стабилизированных эмульсиях практически не изменяется в течение 30 дней.

Кривые течения в водной среде эмульсий ПМС, стабилизированных растворами ГЭЦ с концентрацией от 0,6 до 1,4 %, приведены на рис. 4, где представлены зависимости касательного напряжения от скорости сдвига, полученные в режиме ее увеличения и последующего уменьшения.

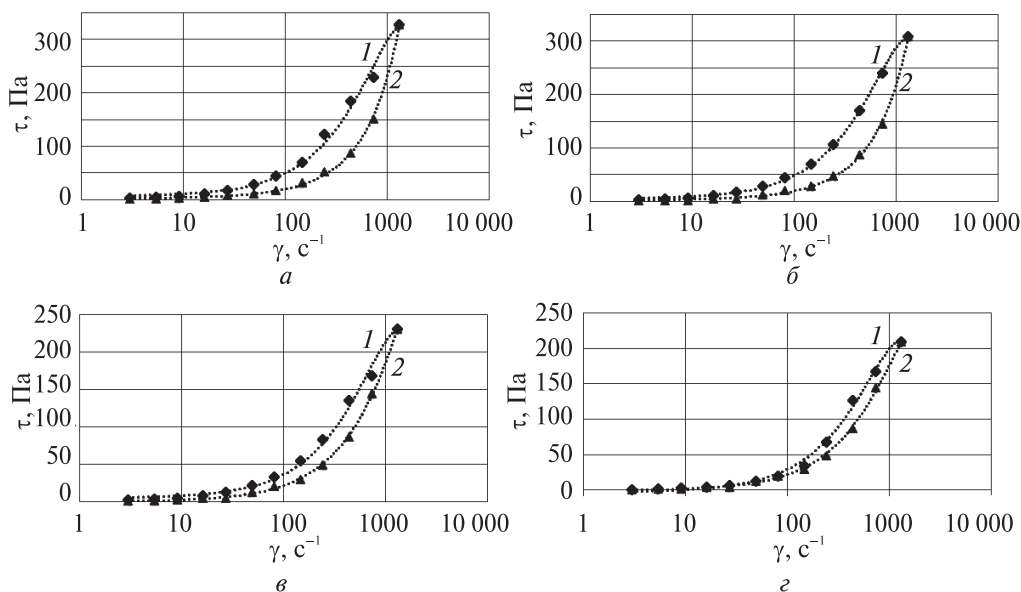


Рис. 4. Кривые течения в водной среде эмульсий ПМС, стабилизированных водными растворами ГЭЦ, полученные в режиме увеличения (1) и уменьшения скорости сдвига (2): а – 1,4 % ГЭЦ; б – 1,2 % ГЭЦ; в – 0,8 % ГЭЦ; г – 0,6 % ГЭЦ

Согласно рис. 4 эмульсии ПМС, стабилизированные ГЭЦ, демонстрируют псевдопластический характер течения, для которого характерно уменьшение вязкости при увеличении скорости сдвига. Несовпадение кривых течения, полученных в режиме «увеличение – уменьшение» скорости сдвига, указывает на тиксотропные свойства исследованных эмульсий. Их структура разрушается в режиме сдвигового деформирования, но не успевает восстановиться полностью в условиях проведения измерений. Формирование структу-

ры эмульсий происходит в результате установления контактов между каплями ПМС, содержащими на поверхности адсорбированные гидратированные макромоллекулы ГЭЦ. Петли гистерезиса имеют наибольший размер для эмульсий, стабилизированных растворами ГЭЦ с концентрацией выше концентрации оверкроссинга.

Для повышения эффективности стабилизации эмульсий ПМС — вода, содержащих ГЭЦ, использованы добавки аморфного кремнезема различной степени дисперсности, который вводили в водный раствор ГЭЦ в виде кремнезоля или суспензии аэросила, с последующим добавлением ПМС к полученной суспензии кремнезема в водном растворе ГЭЦ. Сравнение эмульгирующей способности комплексной добавки проводили путем определения объемной доли ПМС (ϕ) в фазе эмульсии, образующейся при смешивании суспензии кремнезема каждого типа с массовой долей 0,15 % в водном растворе ГЭЦ с концентрацией 0,6 масс. % в соотношении компонентов «водная суспензия SiO_2 –ГЭЦ : ПМС», равном 5 : 1.

Было показано, что рост удельной поверхности суспензии кремнезема в водном растворе ГЭЦ обеспечивает повышение эмульгирующей способности композиции. Так, предварительное ультразвуковое диспергирование суспензии исходного аэросила приводило к росту объемной доли капель ПМС в стабилизированной эмульсии от $\phi \approx 0,55$ до $\phi \approx 0,70$. Этот факт можно объяснить увеличением площади поверхности в случае более мелких частиц и, соответственно, большей площадью их контакта с каплями ПМС в эмульсии и возможностью стабилизации большего количества ПМС. Установлено, что добавки кремнезоля приводят к образованию как крайне высококонцентрированных эмульсий с $\phi \approx 0,75$, так и крайне разбавленных с $\phi \approx 0,2$. В связи с этим для последующих исследований использован способ стабилизации эмульсии ГЭЦ кремнеземом после предварительного диспергирования.

Как следует из рис. 5, эмульсии, стабилизированные кремнеземом и ГЭЦ, демонстрируют явное проявление тиксотропных свойств, не зависящее от концентрации полимера, на что указывает практически одинаковая площадь петель гистерезиса. Это свидетельствует об ином механизме стабилизации эмульсий по сравнению со стабилизацией только ГЭЦ, когда площадь петли гистерезиса растет с ростом концентрации полимера.

В случае добавления кремнезема образуются эмульсии Пиккеринга, дополнительно стабилизированные твердыми частицами. Стабильность эмульсий данного типа выше, чем классических эмульсий [9], поскольку твердые частицы, локализованные на границе раздела двух жидких несмешивающихся фаз, а именно ПМС и воды, создают дополнительный стерический барьер и предотвращают коалесценцию капель ПМС независимо от концентрации ГЭЦ. Вероятно, формирование в прямых эмульсиях ПМС в воде стерического барьера на границе «масло — вода» из макромоллекул полимера и твердых частиц SiO_2 синергетически повышает их стабильность.

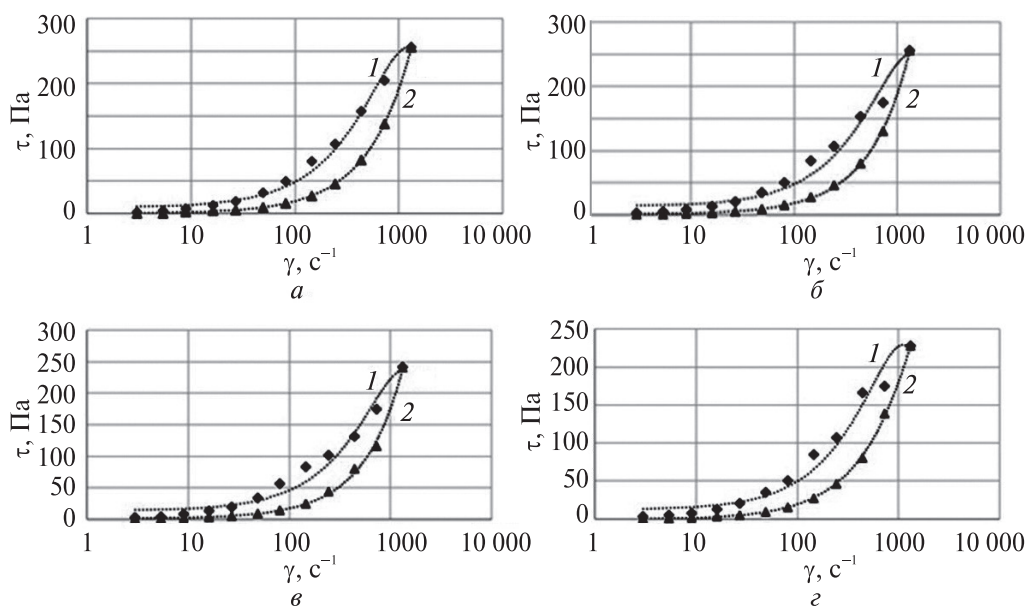


Рис. 5. Кривые течения в водной среде эмульсий ПМС, стабилизированных кремнеземом и ГЭЦ, полученные в режиме увеличения (1) и уменьшения скорости сдвига (2): а – 0,8 % ГЭЦ; б – 0,6% ГЭЦ; в – 0,4% ГЭЦ; г – 0,2% ГЭЦ

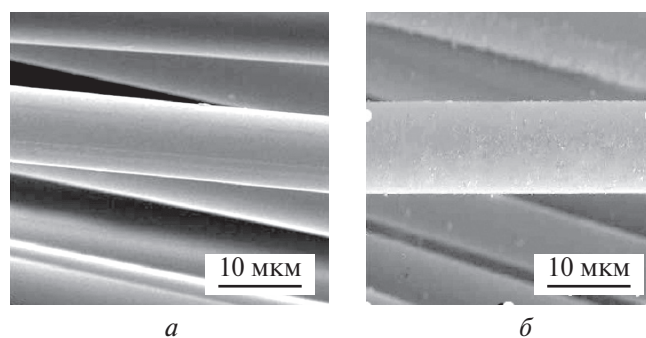


Рис. 6. СЭМ-изображения образцов базальтовых волокон: а – исходные волокна; б – после обработки связующим, содержащим аэросил, ГЭЦ и ПМС

Теплоизоляционные материалы на основе базальтовых волокон обладают уникальными свойствами, которые обусловили неограниченное их использование. Технология производства минераловатных плит включает нанесение синтетического связующего на волокно методом пульверизации либо методом полива сформованного минераловатного ковра раствором связующего [11]. По аналогии с технологическим процессом в работе проведена об-

работка базальтового волокна отечественного производства связующим, содержащим комплексную добавку на основе ПМС, ГЭЦ и аэросила. Получены СЭМ-изображения образцов волокон до и после обработки связующим, представленные на рис. 6. Видно, что модификация связующего комплексной добавкой аэросила и ГЭЦ обеспечивает формирование достаточно однородной поверхности, что важно для получения теплоизоляционных материалов высокого качества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика приготовления эмульсий ПМС, стабилизированных ГЭЦ с добавкой или без добавки диоксида кремния (кремнезема) в виде аэросила и кремнезоля. Показано, что размер капель эмульсии уменьшается с увеличением концентрации полимера, и кривая распределения частиц по размерам становится уже. Определена концентрация оверкроссинга (равная для водного раствора ГЭЦ 1,15 масс. %), при которой в растворе ГЭЦ происходит перекрывание макромолекулярных клубков с образованием трехмерной сетки зацеплений. Установлено проявление тиксотропии в эмульсиях ПМС в воде, стабилизированных как только ГЭЦ, так и ГЭЦ в присутствии частиц кремнезема различной степени дисперсности. Найдена корреляция роста стабильности эмульсий ПМС с ростом концентрации ГЭЦ и увеличением степени дисперсности частиц кремнезема.

Представленные результаты позволят в дальнейшем разработать новые составы гидрофобизующих эмульсий и способы их введения в связующее на основе ФФС для получения теплоизоляционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бобров Ю. Л., Овчаренко Е. Г., Шойхет Б. М., Петухова Е. Ю. Теплоизоляционные материалы и конструкции. М. : ИНФРА-М, 2003.
2. Юнусов Р. И. Обзор экологически чистых связующих для производства теплоизоляционных материалов // Базальтовые технологии. 2013. № 1. С. 64–67.
3. Левичев А. Н., Валецкий П. М., Павлюкович Н. Г., Сторожук И. П. Новое связующее для минераловатных теплоизоляционных и огнезащитных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3, № 1. С. 78–81.
4. Kawaguchi Masami. Silicone oil emulsions stabilized by polymers and solid particles // Advances in Colloid and Interface Science. 2016. Vol. 233. P. 186–199.
5. Савицкая Т. А., Кимленко И. М., Гайшун В. Е., Косенок Я. А. Стабилизация гидрофобизованной фенолформальдегидной смолы поверхностно-активными веществами // Свиридовские чтения : 8-я Международная конференция по химии и химическому образованию. Минск : Krasico-Print, 2018. С. 113.
6. Sugita N., Nomura S., Kawaguchi M. Rheological and interfacial properties of silicone oil emulsions stabilized by silica particles // J. Dispers. Sci. Technol. 2008. Vol. 29. P. 931–936.

7. *Suzuki T., Morishita C., Kawaguchi M.* Effects of surface properties on rheological and interfacial properties of Pickering emulsions prepared by fumed silica suspensions pre-adsorbed poly(N-isopropylacrylamide) // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2010. Vol. 31. P. 1479–1488.
8. *Wenbin Sun, Dejun Sun, Yunping Wei* [et al.]. Oil-in-water emulsions stabilized by hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose: Adsorption and thickening effect // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 311. P. 228–236.
9. *Chevalier Y., Bolzinger M.* Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // *Colloids Surf. A.* 2013. Vol. 439. P. 23–34.
10. *Баран А. А.* Стабилизация дисперсных систем водорастворимыми полимерами // *Успехи химии.* 1985. Т. LIV, № 7. С. 1100–1126.
11. *Широкородюк В. К.* Технология минераловатных плит повышенной жесткости с заданной структурой. Краснодар, 2013.

Поступила в редакцию 27.08.2019

II

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



УДК 543.615.07

Е. А. БОЛОТИНА, Д. С. КОСТЕРОВА, Ю. А. ЧИЛИК,
В. Э. ОГОРОДНИКОВ, М. А. ШЕВЧЕНКО, Н. С. ФРОЛОВА,
Е. В. РУДАЯ, Е. А. ЧЕРНЯВСКИЙ

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИАНОКОБАЛАМИНА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МУЛЬТИВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

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

Разработан простой и специфичный способ количественного анализа цианокобаламина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, позволяющий определять его содержание в образцах с концентрацией 0,41–0,45 ppm при наличии большого количества посторонних компонентов с относительно высокой точностью ($\pm 2,5$ %). Способ отличается хорошей специфичностью и сходимостью, при этом сочетает простоту эксперимента и высокую чувствительность.

A simple and specific method for quantitative analysis of cyanocobalamin by technique of high performance liquid chromatography was developed for determining its content in samples with a concentration of 0.41–0.45 ppm in the presence of a large number of other components with relatively high accuracy (± 2.5 %). The method is characterized by good specificity and reproducibility and combines the simplicity of the experiment and high sensitivity.

Ключевые слова: цианокобаламин; обращенно-фазовая высокоэффективная хроматография; валидация.

Keywords: cyanocobalamin; reversed-phase high effective chromatography; validation.

Витамин В₁₂ необходим для нормального роста и функционирования человеческого организма. Он является коферментом ряда ключевых ферментов, участвующих в переносе метильной группы. Его отсутствие в организме при-

водит к развитию анемии с неврологическими последствиями [1]. Витамин В₁₂ синтезируется микроорганизмами и в организм человека попадает только с пищей, в основном в виде цианокобаламина.

Общепринятым методом анализа количественного содержания цианокобаламина является микробиологический метод, основанный на специфической потребности в нем для роста некоторых микроорганизмов (например, *Lactobacillus delbreueckii*) [2]. Недостаток данного метода — длительность и трудоемкость эксперимента. Альтернативным методом определения цианокобаламина является метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [3–7]. Однако описанные в литературе методы не обладают необходимой чувствительностью для анализа многокомпонентных образцов с низким содержанием цианокобаламина. Предел количественного обнаружения для различных методик составляет от 0,2 до 200 мкг/см³ [3–7], причем не все они подходят для анализа образцов, в которых помимо цианокобаламина содержится большое количество других компонентов (многокомпонентной матрицы).

Цель данной работы заключалась в разработке и валидации методики количественного определения цианокобаламина в многокомпонентных образцах с его содержанием 0,41–0,45 ppm.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оборудование. В работе использовали весы лабораторные Pioneer Balance PA 214C «ОНАУС» (США), баню ультразвуковую Bandelin electronic RK 31 H (Германия), хроматограф UltiMate 3000 фирмы «Thermo Scientific» (США). Хроматограф включал хроматографический насос со встроенным дегазатором, автосамплер, термостат колонок. Для регистрации использовали диодно-матричный и флуориметрический детекторы в диапазоне длин волн 200–800 нм. Обработку хроматограмм проводили с применением программного обеспечения Chromeleon 7 («Thermo Scientific», США).

Реактивы. Ацетонитрил для градиентного анализа методом ВЭЖХ (Merck, Германия), кислота фосфорная 85 % (Sigma-Aldrich, США); цианокобаламин Ph Eur, BP, USP-grade (Merck, Германия); кислота лимонная безводная; фруктоза; натрия гидрокарбонат; полиэтиленгликоль; калия йодид и другие реактивы с чистотой не ниже ч. д. а.

Объектами для анализа и валидации являлись два вида биологически-активных добавок одного производителя: БАД № 1 и БАД № 2, представляющие собой многокомпонентные мультивитаминно-минеральные комплексы. Исследуемые образцы содержали в своем составе помимо цианокобаламина водорастворимые витамины С, РР, В₆, В₁, В₂, К₁, фолиевую и пантотеновую кислоты, жирорастворимые витамины: А, Е, D₃. Содержание цианокобаламина в исследуемых образцах № 1 и № 2 составляло 0,45 ppm и 0,41 ppm соответственно.

Разделение проводили на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18, 250×4,6 мм, 5 мкм при температуре 35 °С; скорость потока 0,85 см³/мин. Подвижной фазой являлся раствор фосфорной кислоты с рН 2,2 (А), ацетонитрил (В). Программа градиента: 0–5 мин 0 % В; 5–20 мин 0 → 30 % В; 20–25 мин 30 % В; 25–28 мин 30 → 0 % В; 28–35 мин 0 % В.

Приготовление стокового раствора цианкоболамина. Навеску цианкоболамина 12,5 мг в пересчете на абсолютно чистое и сухое вещество переносили в мерную колбу объемом 500 см³, прибавляли 450 см³ бидистиллированной воды и 1 см³ 85 % фосфорной кислоты, растворяли при воздействии ультразвука в течение 5 мин. Объем раствора доводили до метки бидистиллированной водой.

Стандартный раствор с концентрацией 0,2 мкг/см³ готовили путем разбавления стокового в 125 раз.

Приготовление раствора для испытаний. 20 таблеток исследуемого образца измельчали в фарфоровой ступке. К навеске, эквивалентной массе одной таблетки, прибавляли 6 см³ бидистиллированной воды и 0,25 см³ 85 % фосфорной кислоты. Суспензию помещали на ультразвуковую баню на 5 мин, далее центрифугировали (5000 об/мин, 15 мин), центрифугат переносили в мерную колбу на 10 см³ и доводили до метки бидистиллированной водой.

Валидация аналитической методики. В ходе валидации методики определения содержания цианкоболамина определяли такие валидационные параметры, как пригодность хроматографической системы, специфичность, линейность, прецизионность (сходимость, внутрилабораторная прецизионность), правильность, робастность, диапазон применения [8, 9].

Оценка специфичности метода. Для проверки специфичности методики сравнивали следующие растворы:

- раствор, содержащий все компоненты матрицы (раствор А);
- раствор, содержащий все компоненты матрицы и цианкоболамин в концентрации, соответствующей таковой в испытуемом образце (раствор Б);
- раствор цианкоболамина такой же концентрации, как и в испытуемом образце (раствор В).

Методику считали специфичной, если:

- на хроматограмме раствора А не обнаружено пиков, совпадающих по времени удерживания с пиками цианкоболамина;
- на хроматограмме раствора Б наблюдали пик, совпадающий по времени удерживания с пиком цианкоболамина и совпадающий по площади с пиком цианкоболамина на хроматограмме раствора В.

Оценка линейности. Для оценки линейности анализировали пять модельных растворов, содержащих цианкоболамин в диапазоне концентраций 0,1–0,25 мкг/см³. Полученные результаты обрабатывали методом наименьших квадратов. Определяли коэффициент корреляции, точку пересечения с осью ординат и тангенс угла наклона прямой.

Прецизионность оценивали по двум параметрам, таким как сходимость и внутрилабораторная прецизионность.

Сходимость определяли путем анализа шести проб одного и того же образца. Результаты считались приемлемыми, если относительное стандартное отклонение среднего значения не превышало 3,1 %.

Внутрилабораторную прецизионность оценивали по результатам анализа шести проб одного и того же образца разными аналитиками в разные дни.

Оценка правильности. Данный параметр оценивали путем анализа модельных систем для трех уровней концентрации цианокобаламина 0,14 мкг/см³; 0,2 мкг/см³; 2,6 мкг/см³ по три повтора для каждого уровня концентраций. Модельные растворы готовили путем смешения 5 см³ испытуемого раствора, стокового раствора и воды (до метки 10 см³). Результаты оценивали расчетом отношения измеренной концентрации к теоретической (открываемость, %).

Оценка робастности. Методику считали пригодной, если при изменении скорости потока и температуры термостатирования колонки на 10 % выполнялись требования пригодности хроматографической системы, а именно относительное стандартное отклонение среднего значения не должно превышать 3,1 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подбор методики анализа. Объектами для количественного анализа цианокобаламина являлись два вида биологически-активных добавок — БАД № 1 и БАД № 2 в виде шипучих таблеток (образцы № 1 и № 2 соответственно).

Выявлено, что методика, приведенная в работе [3], не применима для определения цианокобаламина в реальных образцах, так как его концентрация ниже предела обнаружения методики (0,2 мг/см³). При анализе испытуемых образцов по указанной методике полного разделения между пиком цианокобаламина и пиком компонента матрицы не достигается (рис. 1).

Согласно литературным данным цианокобаламин растворим в воде (1,2 г/100 г), низших спиртах, алифатических кислотах, диметилсульфоксиде [10]. Поэтому для повышения чувствительности и уменьшения влияния компонентов матрицы была предпринята попытка модифицировать пробоподготовку. В качестве растворителя для образцов использовали этанол, метанол и воду. При анализе спиртовых экстрактов на хроматограммах не обнаружен пик цианокобаламина, что свидетельствует о том, что в данных условиях не происходит экстракции аналита. При использовании в качестве растворителя диметилсульфоксида не удалось избавиться от матричного эффекта.

Для концентрирования и выделения цианокобаламина его экстрагировали изопропанолом из насыщенного раствора сульфата аммония. В случае модельных растворов обеспечивается полное извлечение цианокобаламина, однако для систем испытуемый образец / насыщенный раствор (NH₄)₂SO₄ / изопропанол и испытуемый образец / вода / изопропанол полного извлечения цианокобаламина не происходит.

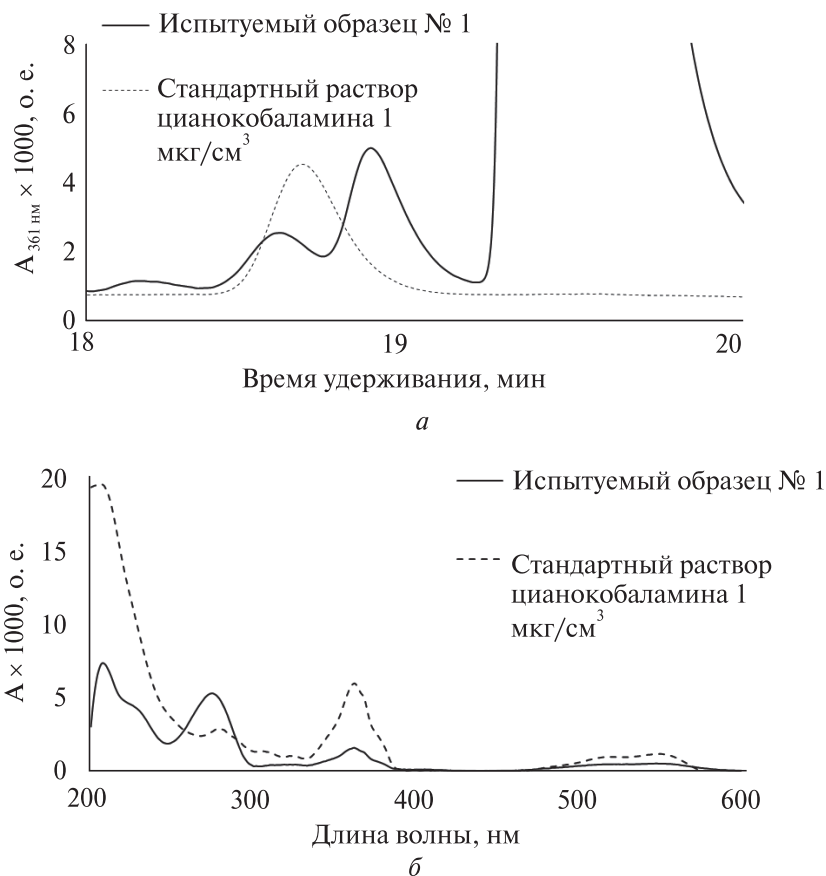


Рис. 1. Результаты ВЭЖХ для стандартного и испытуемого растворов.
Программа градиента: 0–6 мин 0 % В; 6–15 мин 0 → 18 % В;
15–25 мин 18 % В; 25–30 мин 30 → 0 % В; 30–35 мин 0 % В;
а – фрагменты хроматограммы; б – спектры поглощения

Для повышения чувствительности методики анализировали сигнал флуоресценции витамина В₁₂ ($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}} = 275/305 \text{ нм}$) по методике, описанной в работе [11]. В то же время воспроизвести данный эксперимент для цианокобаламина не удалось даже для модельной системы, что, вероятно, связано с наличием флуоресценции для другого изомера витамина В₁₂.

Поскольку при помощи изменения способа пробоподготовки не удалось избавиться от матричного эффекта, было решено изменить условия хроматографирования для достижения разделения пика цианокобаламина и пиков иных компонентов. Для этого меняли программу градиента так, чтобы пик цианокобаламина появлялся на градиентном участке, а не на изократическом.

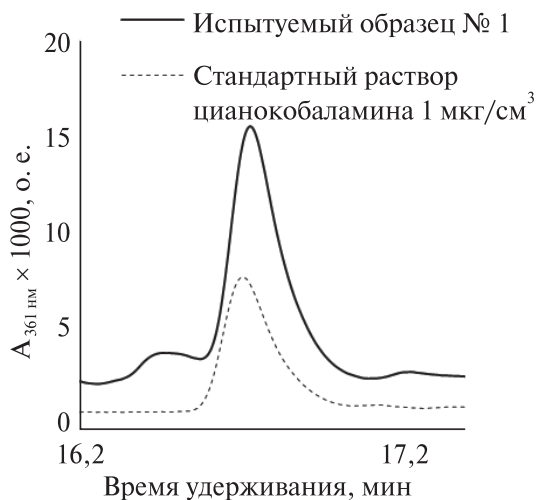


Рис. 2. Результаты ВЭЖХ для стандартного и испытуемого растворов. Программа градиента: 0–5 мин 0 % В; 5–20 мин 0 → 30 % В; 20–25 мин 30 % В; 25–28 мин 30 → 0 % В; 28–30 мин 0 % В

Кроме того, меняли процентное соотношение ацетонитрила и фосфорной кислоты для достижения наилучшего разрешения пиков.

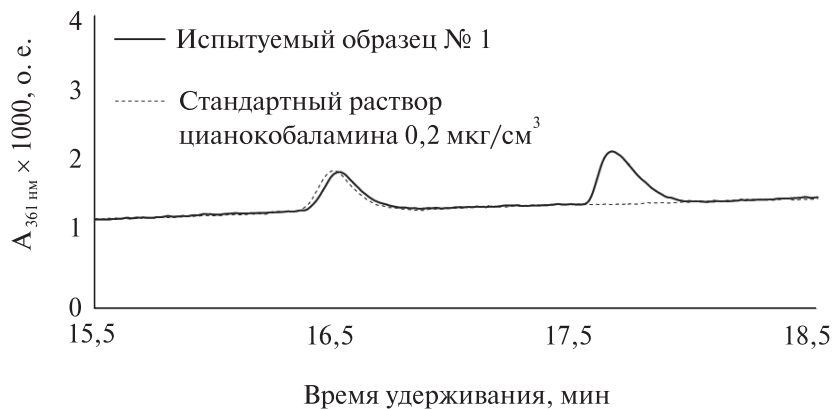
Полного разделения пиков при изменении градиента достичь не удалось (рис. 2). Из-за сложной матрицы многокомпонентной системы на хроматограмме присутствуют неразделенные пики, которые мешают корректному обсчёту и, соответственно, дальнейшей валидации методики.

Для минимизации матричного эффекта была выбрана другая, более специфичная, длина волны детектирования — 550 нм. При таких условиях детектирования снижалась чувствительность методики, однако исключался эффект матрицы (рис. 3), что позволило валидировать методику определения цианокобаламина.

Валидация методики. Валидацию методики проводили согласно Государственной фармакопее Республики Беларусь (ГФ РБ) (таблица). Пригодность хроматографической системы оценивали при анализе относительного стандартного отклонения (RSD) и фактора асимметрии (As) трех последовательных заколов одной и той же пробы. По требованию ГФ РБ фактор асимметрии должен быть в диапазоне 0,8–1,5.

Линейность оценивали по результатам анализа растворов цианокобаламина в диапазоне концентраций 0,1–0,25 мкг/см³ по пяти точкам (для каждой точки по три повтора). По этим данным оценивали также предел количественного обнаружения (ПКО), который составил 0,076 мкг/см³ цианокобаламина.

Специфичность методики подтверждена результатом холостого опыта при хроматографическом анализе раствора, содержащего все компоненты матрицы без цианокобаламина. Согласно этому результату на хроматограмме отсутствуют сигналы, совпадающие по времени с сигналом цианокобаламина. Кроме того, соотношение пика цианокобаламина в растворе Б к раствору В составляет 101,2 %, и следовательно, компоненты матрицы не влияют на площадь пика цианокобаламина.



a



б

Рис. 3. Результаты ВЭЖХ для стандартного и испытуемого растворов.

Программа градиента: 0–5 мин 0 % В; 5–20 мин 0 → 30 % В;

20–25 мин 30 % В; 25–28 мин → 0 % В; 28–30 мин 0 % В;

a — фрагменты хроматограммы; *б* — спектры поглощения

По результатам валидации методики количественного определения цианокобаламина в минерально-мультивитаминных добавках (см. таблицу) можно сделать вывод, что разработанная методика пригодна для анализа цианокобаламина в диапазоне концентраций 0,1–0,25 мкг/см³. Открываемость для всех образцов составила 95,0–102,2 %, что считается приемлемым для биологически-активных добавок к пище.

Результаты валидации методики количественного определения цианокобаламина

Валидационный параметр	Результат		
Пригодность хроматографической системы	$RSD = 1,19 \%$ $As = 1,38$		
Линейность	Диапазон: $0,1-0,25 \text{ мкг/см}^3$ Уравнение прямой: $y = 0,504x + 0,0046$ $R^2 = 0,9996$ $PKO = 0,076 \text{ мкг/см}^3$		
Робастность	Скорость потока – $0,765 \text{ см}^3/\text{мин}$	$RSD = 1,18 \%$	$As = 1,48$
	Скорость потока – $0,935 \text{ см}^3/\text{мин}$	$RSD = 1,15 \%$	$As = 1,42$
	Температура – $31,5 \text{ }^\circ\text{C}$	$RSD = 0,87 \%$	$As = 1,49$
	Температура – $38,5 \text{ }^\circ\text{C}$	$RSD = 1,34 \%$	$As = 1,44$
Специфичность	t_R цианокобаламина (раствор В)	16,997	
	t_R цианокобаламина (раствор Б)	16,997	
	Наличие пика цианокобаламина на хроматограмме (раствор А)	Отсутствует	
	$S_{\text{пика}}$ цианокобаламина (раствор В)	0,1092	
Прецизионность	БАД № 1		БАД № 2
	6 испытуемых растворов, $RSD = 1,39 \%$ Открываемость = $95,2 \%$		6 испытуемых растворов, $RSD = 1,85 \%$ Открываемость = $100,2 \%$
	$RSD_1 = 1,39 \%$ $RSD_2 = 2,36 \%$ Открываемость 1 = $95,2 \%$ Открываемость 2 = $95,0 \%$		$RSD_1 = 1,85 \%$ $RSD_2 = 2,43 \%$ Открываемость 1 = $100,2 \%$ Открываемость 2 = $97,2 \%$
	Внутрилабораторная прецизионность		
Правильность	70 %	Открываемость = $102,2 \%$	Открываемость = $100,2 \%$
	100 %	Открываемость = $100,9 \%$	Открываемость = $97,6 \%$
	130 %	Открываемость = $98,9 \%$	Открываемость = $95,0 \%$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика количественного определения цианокобаламина, позволяющая определять его содержание в образцах, с концентрацией 0,41–0,45 ppm при наличии большого количества сторонних компонентов с относительно высокой точностью ($\pm 3\%$). Методика отличается хорошей специфичностью и сходимостью, при этом сочетает простоту эксперимента и высокую чувствительность.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Peters P., Schaefer C.* Vitamins, minerals, and trace elements // *Drugs During Pregnancy and Lactation* (Second Edition). 2007. P. 467–484.
2. *Lawrance P.* Vitamin B₁₂ – A review of analytical methods for use in food [Electronic resource]. URL: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/410014/Vit_B12_Review-FINAL_06032015.pdf. (date of access: 19.11.2019).
3. *Бендрышев А. А., Пашкова Е. Б., Пирогов А. В.* [и др.]. Определение водорастворимых витаминов в витаминных премиксах, биологически-активных добавках и фармацевтических препаратах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с градиентным элюированием // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2010. Т. 51, № 4. С. 315–324.
4. *Mohsin S., Zumwalt M., Singh I.* Quantitative Analysis of Water-Soluble B-Vitamins in Cereal Using Rapid Resolution LC/MS/MS [Electronic resource]. URL: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-7084EN.pdf>. (date of access: 19.11.2019).
5. *Klaczko G., Anuszevska E. L.* Analysis of cyanocobalamin in multivitamin preparations by high pressure liquid chromatography // *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research*. 1998. Vol. 55, № 3. P. 189–192.
6. *Садек П.* Растворители для ВЭЖХ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
7. *Qia X., Zhang H., Yin Y.* [et al.]. Determination of active vitamin B₁₂ (cobalamin) in dietary supplements and ingredients by reversed-phase liquid chromatography: Single-laboratory validation // *Food Chemistry*. 2019. Vol. 298. 125010.
8. *Taneja R., Chacko C., Gumaste K.* [et al.]. Regulatory Requirements // *WHO Drug Information*. 2018. Vol. 32, № 3. P. 399–424.
9. *Шеряков А. А.* Государственная фармакопея Республики Беларусь : в 2 т. Молодечно : Тип. «Победа», 2012. Т. 1.
10. *Ржечицкая Л. Э., Гамаюрова В. С.* Пищевая химия. Ч. 2 : Водорастворимые витамины. Казань : КНИТУ, 2013.
11. *Li H., Chen F.* Determination of vitamin B₁₂ in pharmaceutical preparations by a highly sensitive fluorimetric method // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 368. P. 836–838.

Поступила в редакцию 11.10.2019

УДК 541.64

А. А. ВАЙТУСЁНОК^{1,2}, И. В. ВАСИЛЕНКО¹,
Ё. В. ГРАЖУЛЯВИЧУС³, С. В. КОСТЮК^{1,2}, Л. В. ГАПОНИК²**КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-9-(2-(ВИНИЛОКСИ)ЭТИЛ)КАРБАЗОЛА
В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ 1-(ИЗОБУТОКСИ)ЭТИЛАЦЕТАТА
И ЭТИЛАЛЮМИНИЙСЕСКВИХЛОРИДА**¹ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь² НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

³ Каунасский технологический университет, Каунас, Литва

Исследована катионная полимеризация 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)-этил)карбазола в присутствии 1-(изобутокс)этилацетата в качестве инициатора, этилалюминийсесквихлорида как катализатора и диоксана в качестве донорной добавки в хлористом метиле при 0 °С. Полимеризация данного мономера при различных соотношениях [мономер]/[инициатор] приводит к получению полимеров с невысокой молекулярной массой (M_n 1300–2300 г/моль) и узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n 1,10–1,22). Строение основной цепи полимера подтверждено методом ЯМР ^1H спектроскопии, а доминирующей концевой группой является ацетальная группа, образующаяся при взаимодействии растущих макрокатионов со спиртом в процессе дезактивации катализатора.

The cationic polymerization of 3,6-di-*tert*-butyl-9-(2-(vinyl oxy)ethyl)carbazole in the presence of 1-(isobutoxy)ethylacetate as initiator, ethylaluminiumsesquichloride as catalyst and dioxane as donor additive in methylene chloride at 0 °C has been studied. Polymerization at different [monomer]/[initiator] ratios results in polymers with low molecular weights (M_n 1300–2300 g/mol) and narrow molecular-weight distribution (M_w/M_n 1.10–1.22). The structure of polymer main chain was proved by ^1H NMR spectroscopy and it was found that the end groups of polymer chains are mainly acetal groups, producing under the reaction of growing macrocations with ethanol during the deactivation of catalyst.

Ключевые слова: катионная полимеризация; карбазолсодержащие мономеры и полимеры; дырочная проводимость; кислота Льюиса.

Keywords: cationic polymerization; carbazole-containing monomers and polymers; hole conductivity; Lewis acid.

В современном научном обществе полимеры, содержащие карбазольную группу в боковой цепи, представляют интерес благодаря таким важным свойствам, как проводимость и люминесценция [1, 2]. Поли-N-винилкарбазол

(ПВК) является одним из широко изученных фотопроводящих полимеров, поскольку он, обладая дырочной проводимостью, используется в качестве одного из основных компонентов полимерных светодиодов [1]. Для улучшения электрохимических и фотофизических свойств ПВК были синтезированы различные мономеры и полимеры с боковой карбазольной группой. Среди них могут быть выделены карбазолсодержащие полиакрилаты, полиметакрилаты, полистиролы, полиоксираны и политирианы, которые в основном были получены по классическому радикальному механизму [3–7]. Работы по синтезу подобных полимеров по анионному [8–11] и катионному [9, 12, 13] механизмам встречаются гораздо реже. Так, в работах [14–16] сообщается о катионной полимеризации карбазолсодержащих мономеров с оксвинильной группой. В частности, показано, что катионная полимеризация 9-(2-(винилокси)этил)карбазола (ВЭК) в присутствии эфирата трифторида бора в инертной атмосфере в среде толуола приводит к получению полимеров, содержащих нерастворимую фракцию [14]. При использовании EtAlCl_2 в качестве катализатора полимеризации ВЭК [15] образующийся полимер характеризуется бимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР) и состоит из высокомолекулярной фракции с $M_n \leq 24500$ г/моль, $M_w/M_n \leq 1,49$ и низкомолекулярной фракции с $M_n \leq 3200$ г/моль, $M_w/M_n \leq 2,72$. Оба указанных факта (образование полимеров с бимодальным ММР и сшитых полимеров) свидетельствуют о протекании побочной реакции передачи цепи на полимер за счет алкилирования карбазольного фрагмента в положения 3 и 6 растущими макрокатионами. Для предотвращения протекания такой побочной реакции нами был синтезирован новый мономер – 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазол (БВЭК) (рис. 1), в котором положения 3 и 6 карбазольного фрагмента защищены *трет*-бутильными группами.

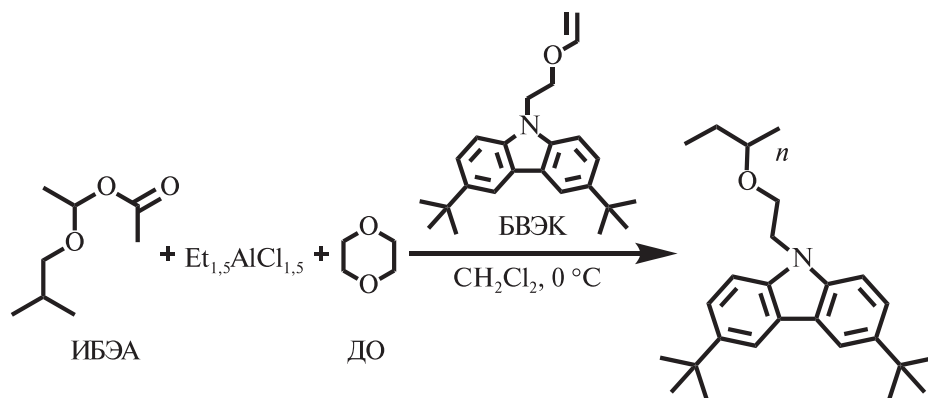


Рис. 1. Схема катионной полимеризации БВЭК на иницирующей системе 1-(изобутокс)этилацетат / этилалюминийсесквихлорид / диоксан

В работе исследована катионная полимеризация БВЭК в присутствии 1-(изобутокс)этилацетата (ИБЭА) в качестве инициатора, этилалюминий-сесквихлорида ($\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$) как катализатора и диоксана (ДО) в качестве донорной добавки в хлористом метиле при 0 °С. Выбор иницирующей системы сделан на основании данных по контролируемой катионной полимеризации сходного по строению этил 6-(2-винилокси)этокси)-2-нафтоата [17].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все операции по подготовке веществ к синтезу проводили в сухой стеклянной посуде после трехкратного вакуумирования и заполнения аргоном. Перед проведением полимеризации стеклянный реактор с внешним заданным количеством мономера, снабженный магнитиком, также предварительно вакуумировали и заполняли аргоном (3 раза). Затем в токе аргона вносили в реактор рассчитанные количества растворителя (хлористый метил), инициатора и добавки (если требовалось). Далее реакционную смесь при интенсивном перемешивании охлаждали на ледяной бане до 0 °С. Полимеризацию начинали введением в токе аргона рассчитанного количества катализатора ($\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$). Для исследования кинетики полимеризации отбирали пробы (2–4 см³) через определенные промежутки времени. Полимер осаждали в этиловый спирт. Потом выпавший полимер отделяли от раствора центрифугированием. Полимер несколько раз промывали этанолом, повторно центрифугировали и сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 65 °С. Конверсии мономера определяли гравиметрическим методом.

1-(Изобутокс)этилацетат был синтезирован по методике, приведенной в работе [18]. Чистоту применяемых веществ контролировали по температурам кипения, а также методом спектроскопии ЯМР ¹Н. Содержание алюминия в синтезированном катализаторе определяли путем обратного комплексонометрического титрования в кислой среде (рН 4,5) с дитизоном в качестве индикатора [19].

Среднечисловую, среднемассовую молекулярные массы, а также полидисперсность синтезированных полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на приборе Agilent 1200, снабженным колонкой Nucleogel GPC LM-5, 300/7,7 и двумя детекторами – дифференциальным рефрактометром и детектором на основе диодной матрицы. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран со скоростью элюирования 1 см³/мин при температуре 30 °С. Среднечисловую молекулярную массу и полидисперсность (M_w/M_n) полимеров рассчитывали по кривым элюирования, основываясь на калибровочных зависимостях, полученных с применением полистирольных стандартов с $M_w/M_n \leq 1,05$.

Структура синтезированных макромолекул была исследована методом спектроскопии ЯМР ^1H . Спектры ^1H сняты на приборе BrukerAC-500 с рабочей частотой 500 МГц в CDCl_3 (5 %) при 25 °С. Химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катионная полимеризация БВЭК изучена в присутствии ИБЭА в качестве инициатора, $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ как катализатора и ДО в качестве донорной добавки при 0 °С при различных соотношениях [мономер]/[инициатор] и концентрации ДО.

Влияние соотношения [мономер]/[инициатор]. При соотношении [мономер]/[инициатор] = 100 высокая конверсия мономера (65 %) достигается за 2 ч и далее практически не изменяется с увеличением времени полимеризации (табл. 1).

Таблица 1

Катионная полимеризация БВЭК на иницирующей системе ИБЭА/ $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ /ДО при различных соотношениях [мономер]/[инициатор]

№ опыта	БВЭК, моль/дм ³	ИБЭА, моль/дм ³	[мономер]/[инициатор]	T, ч	Конв., %	M _{теор} , г/моль	M _n [*] , г/моль	M _w /M _n
1	0,4	0,004	100	2,0	65	—	—	—
				3,5	68	23700	1840	1,14
2	0,2	0,004	50	2,0	24	—	—	—
				8,0	33	5760	1680	1,11
3	0,4	0,008	50	1,0	62	10800	2270	1,14
				3,5	80	13960	1870	1,22

Примечание. T = 0 °С; растворитель — CH_2Cl_2 ; [ДО] = 1,2 моль/дм³; в опытах 1–2 $[\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}] = 0,02$ моль/дм³; в опыте 3 $[\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}] = 0,04$ моль/дм³.

*M_n = [мономер]/[инициатор] · MM, где M_n — среднечисловая молекулярная масса, а MM — молекулярная масса мономерного звена.

Уменьшение соотношения [мономер]/[инициатор] до 50 за счет понижения концентрации мономера в системе приводит к ожидаемому снижению скорости полимеризации (~33 % за 8 ч). Если же изменение данного соотношения реализовывать за счет увеличения концентрации инициатора в системе, то скорость полимеризации увеличивается, а конверсия мономера достигает 80 % за 3,5 ч.

Следует отметить, что экспериментальные значения среднечисловой молекулярной массы синтезируемых полимеров не превышают 2000 г/моль и существенно ниже теоретических, рассчитанных из предпосылки, что одна

молекула инициатора генерирует одну макромолекулу (см. табл. 1). Более того, M_n полимеров практически не зависит от соотношения [мономер]/[инициатор] (см. табл. 1). Все это указывает на интенсивное протекание реакции передачи цепи на мономер при полимеризации 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)-этил)карбазола в присутствии иницирующей системы ИБЭА/ $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$. С другой стороны, полученные полимеры характеризуются очень узким ММР, а гель-хроматограммы мономодальны (рис. 2), что свидетельствует о полном подавлении передачи растущей цепи на полимер.

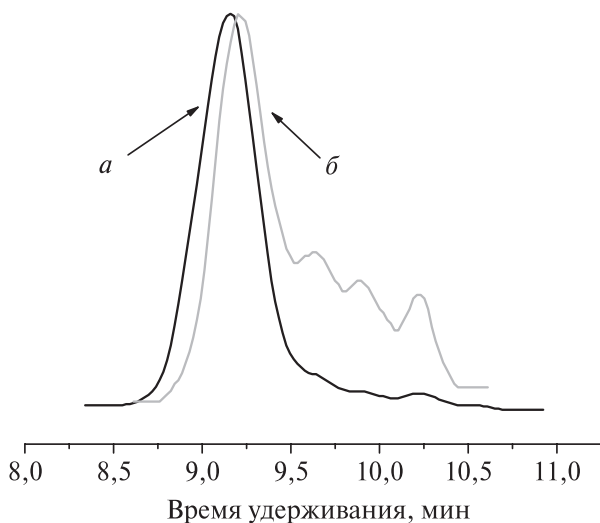


Рис. 2. Гель-хроматограммы полиБВЭК, синтезированного в присутствии ИБЭА/ $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ /ДО в CH_2Cl_2 при 0°C :
а – опыт 1 в табл. 1; б – опыт 1 в табл. 2

Таблица 2

Катионная полимеризация БВЭК на иницирующей системе ИБЭА/ $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ при различных концентрациях ДО

№ опыта	БВЭК, моль/дм ³	ДО, моль/дм ³	[ДО]/ [$\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$]	T , °C	Конв., %	M_n , г/моль	M_w/M_n
1	0,2	0,4	20	2,0	43	—	—
				8,4	51	1280	1,22
2	0,2	1,2	60	2,0	24	—	—
				8,0	33	1680	1,11
3	0,4	1,2	30	1,0	62	2270	1,14
				3,5	80	1870	1,22

Примечание. $T = 0^\circ\text{C}$; растворитель – CH_2Cl_2 ; [мономер]/[инициатор] = 50.

Влияние концентрации диоксана. В работах [20, 21] было исследовано влияние ряда различных по природе и структуре донорных компонентов на процесс катионной полимеризации виниловых эфиров, изобутилена и стирола. Авторы придерживаются мнения, что основная функция электронодонора в этих системах – стабилизация активных центров полимеризации путем сольватации за счет слабого нуклеофильного взаимодействия. Это приводит к уменьшению скорости полимеризации и подавлению побочных реакций. Поэтому изучено влияние концентрации ДО на процесс полимеризации. Согласно данным табл. 2 увеличение концентрации ДО приводит к снижению скорости полимеризации.

С другой стороны, молекулярная масса полимеров увеличивается, а полидисперсность снижается с повышением концентрации донорного компонента (табл. 2, опыты 1 и 2). Более того, при недостатке электронодонора в системе ($[DO]/[Et_{1,5}AlCl_{1,5}] = 20$) на гель-хроматограммах синтезированных полимеров появляются несколько максимумов в области низких молекулярных масс (см. рис. 2), что свидетельствует о протекании интенсивной передачи цепи на мономер. Следует отметить, что повышение концентрации мономера способствует существенному увеличению конверсии мономера, а также некоторому повышению среднечисловой молекулярной массы полимера (см. табл. 2, опыт 3).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об участии электронодонорного соединения [ДО] в стабилизации активных центров, способствующей подавлению побочных процессов и, соответственно, увеличению молекулярной массы полимера, а также снижению его полидисперсности.

Анализ полученного полимера. Строение полиБВЭК, синтезированного в присутствии иницирующей системы ИБЭА/ $Et_{1,5}AlCl_{1,5}$ /ДО в CH_2Cl_2 , было исследовано методом спектроскопии ЯМР 1H (рис. 3).

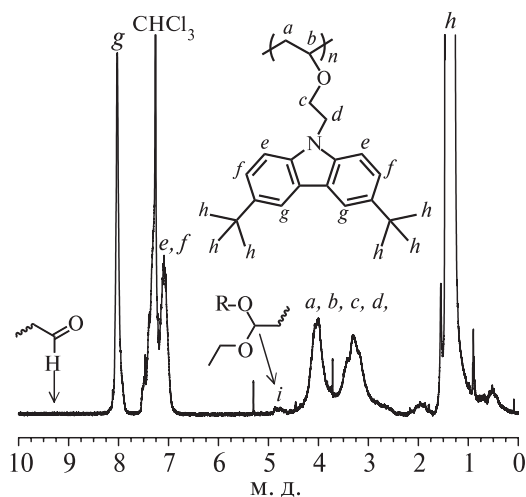


Рис. 3. Спектр ЯМР 1H полиБВЭК (см. табл. 2, опыт 3):
R – 2-(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол)этил-1

Характеристические сигналы протонов основной цепи полиБВЭК появляются при 1,0–1,6 м. д. (*h*), 1,7–4,5 м. д. (*a, b, c, d*), 6,9–7,6 м. д. (*e, f*) и 7,8–8,2 м. д. (*g*). Сигнал в области 4,5–5,0 м. д. (*i*) соответствует метиновым протонам концевой ацетальной группы, образованной в результате дезактивации реакции полимеризации этанолом [22, 23]. Среднечисловая молекулярная масса полиБВЭК, рассчитанная как отношение интегральных интенсивностей ароматических протонов *g* (7,8–8,2 м. д.) к метиновым протонам концевой ацетальной группы (при 4,5–5,0 м. д.), составила 4540 г/моль. Это значение существенно выше, чем M_n , полученная методом гель-проникающей хроматографии ($M_n = 1870$ г/моль). Наблюдаемое различие в среднечисловых молекулярных массах, определенных методом ЯМР ^1H спектроскопии и гель-проникающей хроматографии, может быть объяснено либо образованием других концевых групп (обрыв цепи на примесях протонодонорных соединений), либо заниженными значениями M_n из-за различия гидродинамических объемов макромолекул полиБВЭК и полистирола (используется для калибровки прибора).

Отсутствие в ЯМР ^1H сигнала в области 9,0–9,5 м. д., который соответствует альдегидному протону, указывает на отсутствие обрыва цепи через воду. С другой стороны, на основании данных ЯМР ^1H спектроскопии невозможно сделать однозначный вывод о протекании других побочных реакций, приводящих к снижению M_n (например, передача цепи на мономер) из-за перекрывания сигналов протонов основной цепи и концевых групп. Поэтому необходимо более подробное исследование структуры полимера методами двухмерной ЯМР спектроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании катионной полимеризация 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола найдено, что иницирующая система 1-(изобутокс)этилацетат/этилалюминийсесквихлорид/диоксан позволяет получать олигомеры ($M_n \leq 1800$ г/моль) с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1,14$) на основе БВЭК с высоким выходом (до 80 %) при соотношениях [мономер]/[инициатор] = 100 и $[\text{ДО}]/[\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}] = 60$ при 0 °С в CH_2Cl_2 . Строение основной цепи полимера подтверждено методом ЯМР ^1H спектроскопии, а доминирующей концевой группой является ацетальная группа, образующаяся при взаимодействии растущих макрокатионов с этиловым спиртом в процессе дезактивации катализатора. Главное преимущество предложенной иницирующей системы — полное подавление реакции передачи цепи на полимер, о чем свидетельствует отсутствие высокомолекулярной фракции в составе синтезированных полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Grazulevicius J. V., Stroehriegl P., Pielichowski J., Pielichowski K.* Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* 2003. Vol. 28, № 9. P. 1297–1353.
2. *Nakabayashi K., Mori H.* Novel complex polymers with carbazole functionality by controlled radical polymerization // *Int. J. Polym. Sci.* 2012. Vol. 2012. P. 1–18.
3. *Hu C. J., Oshima R., Sato S., Seno M.* Synthesis and photoinduced discharge characteristics of polyacrylates with pendant carbazole group // *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* 1988. Vol. 26, № 10. P. 441–446.
4. *Keyanpour-Rad M., Ledwith A., Hallam A.* [et al.]. Some photophysical properties of five new carbazole-containing methacrylate polymers // *Macromolecules.* 1978. Vol. 11, № 6. P. 1114–1118.
5. *Du F. S., Li Z. C., Hong W.* [et al.]. Vinyl monomers bearing chromophore moieties and their polymers. XI. Synthesis and photochemical behavior of carbazole-containing methacrylic monomers and their polymers // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000. Vol. 38, № 4. P. 679–688.
6. *Barik S., Valiyaveetil S.* Synthesis and self-assembly of copolymers with pendant electroactive units // *Macromolecules.* 2008. Vol. 41, № 17. P. 6376–6386.
7. *Kanbara T., Yokokawa Y., Hasegawa K.* Palladium-catalyzed modification of poly(*p*-bromostyrene) with carbazole and related heteroarenes containing an N–H bond and their properties // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2000. Vol. 38, № 1. P. 28–34.
8. *Cho Y. S., Kim S. W., Ihn C. S., Lee J. S.* Anionic polymerization of 4-(9-carbazolyl)methylstyrene // *Polymer.* 2001. Vol. 42. P. 7611–7616.
9. *Andruleviciute V., Lazauskaite R., Grazulevicius J. V., Stanisauskaite A.* Cationic photopolymerization of carbazolyl- and phenothiazinyl-containing thiiranes // *J. Photochem. Photobiol. A: Photochem.* 2002. Vol. 147, № 1. P. 63–69.
10. *Buika G., Grazulevicius J. V.* Polymerization of 9-(2,3-epoxypropyl)carbazole with complexes of potassium compounds and 18-crown-6 // *Eur. Polym. J.* 1993. Vol. 29, № 11. P. 1489–1493.
11. *Vaitusionak A. A., Vasilenko I. V., Jatautiene E.* [et al.]. Organocatalytic controlled anionic ring-opening polymerization of carbazole-containing thiiranes // *Eur. Pol. J.* 2019. Vol. 117. P. 179–187.
12. *Stanislovaityte E., Simokaitiene J., Raisys S.* [et al.]. Carbazole based polymers as hosts for blue iridium emitters: synthesis, photophysics and high efficiency PLEDs // *J. Mater. Chem.* 2013. Vol. 1, № 48. P. 8209–8221.
13. *Vasilenko I. V., Vaitusionak A. A., Sutaite J.* [et al.]. Simultaneous step-growth and chain-growth cationic polymerization of styrenic monomers bearing carbazolyl groups // *Polymer.* 2017. Vol. 129. P. 83–91.
14. *Okamoto K., Itaya A., Kusabayashi S.* Photoconductivity of poly(N-vinylcarbazole). VI. Photoconductivity of poly(β -N-carbazolylethyl vinyl ether) // *Polym. J.* 1975. Vol. 7, № 6. P. 622–628.
15. *Turner S. R., Pai D. M.* Synthesis and electronic transport properties of polymers and copolymers of β -N-carbazolylethyl vinyl ether // *Macromolecules.* 1979. Vol. 12, № 1. P. 1–4.
16. *Haque S. A., Uryu T., Ohkawa H.* Synthesis and characterization of photoconductive polymers. 1. Synthesis of poly[2-(9-carbazolyl)ethyl vinyl ether], poly[2-(9-carbazolyl)ethyl

1-propenyl ether], and their various copolymers with ethyl vinyl ether // *Makromol. Chem.* 1987. Vol. 188, № 11. P. 2523–2533.

17. *Shinke Y., Kanazawa A., Kanaoka S., Aoshima S.* Precise synthesis of pH-responsive copolymers with naphthoic acid side groups via living cationic polymerization // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2013. Vol. 51, № 24. P. 5239–5247.

18. *Gandini A., Plesch P. H.* Spectroscopic studies on carbonium ions derived from aromatic olefins. Part II. Acenaphthylene, N-vinylcarbazole and tetraphenylethylene // *J. Chem. Soc. Part B.* 1966. № 0. P. 7–10.

19. *Тихонов В. М.* Аналитическая химия алюминия. М. : Наука, 1971. С. 265.

20. *Kaszas G., Puskas J. E., Chen C. C., Kennedy J. P.* Electron pair donors in carbocationic polymerization. 2. Mechanism of living carbocationic polymerizations and the role of in situ and external electron pair donors // *Macromolecules.* 1990. Vol. 23, № 17. P. 3909–3915.

21. *Kishimoto Y., Aoshima S., Higashiruma T.* Living cationic polymerization of vinyl monomers by organoaluminum halides. 4. Polymerization of isobutyl vinyl ether by ethylaluminum dichloride (EtAlCl_2) in the presence of ether additives // *Macromolecules.* 1989. Vol. 22, № 10. P. 3871–3877.

22. *Katayama H., Kamigaito M., Sawamoto M.* MALDI-TOF-MS analysis of living cationic polymerization of vinyl ethers. II. Living nature of growing end and side reactions // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2001. Vol. 39, № 8. P. 1249–1257.

23. *Radchenko A. V., Kostjuk S. V., Ganachaud F.* Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether in aqueous media: physical chemistry tricks to fight against thermal runaway // *Polym. Chem.* 2013. Vol. 4, № 6. P. 1883–1892.

Поступила в редакцию 13.09.2019

УДК 547.791.1; 544.431; 544.18

ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, Е. Г. РАГОЙЖА,
М. Е. ГЕРАСИМЕНКО, А. В. ЗУРАЕВ, О. А. ИВАШКЕВИЧ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ [3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕЖДУ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ И МЕТИЛАЗИДОМ

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Недавно нами установлено, что продукт термоллиза поли-5-винилтетразолата меди(II) является эффективным катализатором процесса [3+2] циклоприсоединения $R-N_3$ к фенилацетилену в водной среде. В работе в рамках теории функционала плотности исследован механизм данной реакции. Для этого предложена и обоснована модель теоретического исследования механизма реакции, предполагающая использование кластера Cu_3^+ в качестве частицы, моделирующей катализатор. Построены сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции для случая катализа катионным и нейтральным трехатомными кластерами меди. Показано, что наличие положительного заряда на частицах меди приводит к существенному снижению энергии активации процесса [3+2] циклоприсоединения. Объяснена высокая каталитическая активность продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата меди(II) в реакциях [3+2] циклоприсоединения между $R-N_3$ и фенилацетиленом.

Recently, we have shown that the thermolysis product of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate is an effective catalyst of [3+2] cycloaddition of $R-N_3$ to phenylacetylene in an aqueous medium. At the present work, a mechanism of this reaction has been studied within density functional theory. For theoretical study of the reaction mechanism, the model involving the use of Cu_3^+ cluster as a particle simulating the catalyst has been proposed and justified. Energy profiles of generic pathways have been calculated for the cases of catalysis by cationic and neutral triatomic copper clusters. It has been shown that the presence of a positive charge on copper particles leads to a significant decrease of the activation energy of the [3+2] cycloaddition process. High catalytic activity of the thermolysis product of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate in the [3+2] cycloaddition reactions between $R-N_3$ and phenylacetylene has been explained.

Ключевые слова: теория функционала плотности; CuAAC; реакция Хьюсгена; механизм реакции; кластеры меди.

Keywords: density functional theory; CuAAC; Huisgen reaction; reaction mechanism; copper clusters.

Реакция [3+2] циклоприсоединения между алкинами и азидами широко используется для получения 1*H*-1,2,3-триазолов. Протекание данной реакции без участия катализатора подробно исследовано Хьюсгеном [1]. Однако

наиболее широкое применение получила каталитическая реакция [3+2] циклоприсоединения с использованием катализаторов на основе меди(I) [2, 3] (copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition или CuAAC). В этом случае реакция протекает при комнатной температуре с образованием 1,4-дизамещенных-1*H*-1,2,3-триазолов. В работах [4, 5] механизм реакции CuAAC изучался с применением методов квантово-химических расчетов. В этих работах показано, что на первой стадии реакции образуется ацетиленид меди(I). В работе [5] указывается, что реакция CuAAC имеет второй порядок по Cu(I), и в связи с этим впервые предложен механизм «биядерного катализа» и проведены квантово-химические расчеты сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для указанной реакции. В настоящее время механизм «биядерного катализа» для процесса CuAAC является общепринятым.

В предыдущих исследованиях было показано, что продукт термоллиза поли-5-винилтетразолата меди(II) является эффективным катализатором [3+2] циклоприсоединения между R–N₃ и фенилацетиленом в водной среде [6]. На основании данных ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов установлено, что продукт термоллиза представляет собой наночастицы меди в полимерной матрице, состоящей в основном из *цис*-полицианоацетилена [7].

Цель данной работы – исследование механизма реакции [3+2] циклоприсоединения между R–N₃ и фенилацетиленом, катализируемой наночастицами меди в матрице *цис*-полицианоацетилена.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием функционала M06L [8] в сочетании с базисными наборами LANL2TZ [9] для атомов меди и 6-31 + G(*d*, *p*) [10] для остальных атомов. Для всех рассмотренных структур осуществлена полная оптимизация геометрических параметров с последующим расчетом силовых постоянных для установления типа найденной стационарной точки. Для оптимизации геометрических параметров переходных состояний использовали метод QST2 [11]. Водную среду моделировали в рамках континуумной модели PCM [12]. Энергию Гиббса рассчитывали при температуре 298,15 К. Все расчеты проводили с применением пакета программ *Gaussian 09* [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как упоминалось ранее, на первой стадии процесса CuAAC образуется ацетиленид меди(I). Причем в работе [4] показано, что образование ацетиленида является ключевым фактором ускорения реакции, так как альтернативный путь реакции (без диссоциации алкина по связи H–C≡) характеризуется значительно большим значением энергии активации. Очевидно, что в случае гетерогенного катализа наночастицами меди образование ацетиленида возможно, только если частицы меди имеют положительный заряд. Исходя из

этого сделано предположение, что каталитическая активность продукта термолиты поли-5-винилтетразолата меди(II) объясняется тем, что наночастицы меди в составе полимерной матрицы имеют положительный заряд, возникающий вследствие переноса электронов с частиц меди на свободные орбитали *цис*-полицианоацетилена.

Для подтверждения сделанного предположения мы сопоставили значения вертикальных потенциалов ионизации (IP_v) частиц меди различного размера с энергией низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) *цис*-полицианоацетилена.

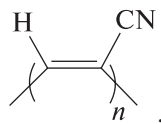
В таблице приведены экспериментальные значения вертикальных потенциалов ионизации малых кластеров меди.

**Экспериментальные значения вертикальных потенциалов
ионизации кластеров меди [13]**

Формула частицы меди	IP_v , эВ
Cu	7,724
Cu ₂	$7,9042 \pm 0,0006$
Cu ₃	$5,80 \pm 0,04$
Cu ₄	$7,15 \pm 0,75$
Cu ₅	$6,3 \pm 0,1$
Cu ₆	$7,15 \pm 0,75$
Cu ₇	$6,1 \pm 0,05$
Cu ₈	от 6,42 до 7,90
Cu ₉	$5,35 \pm 0,05$
Cu ₁₀	$6,1 \pm 0,05$

Как видно из данных таблицы, вертикальные потенциалы ионизации кластеров меди изменяются немонотонно с увеличением размера кластера. Такое немонотонное изменение объясняется сравнительно большей устойчивостью кластеров с четным числом электронов [14]. Тем не менее с увеличением количества атомов в частице меди наблюдается постепенное уменьшение величины IP_v . Так, для кластеров Cu₂ и Cu₉ потенциалы ионизации составляют 7,90 и 5,35 эВ соответственно, а работа выхода электрона для меди равна 4,4 эВ [13].

Методом B3LYP/6-311 + G(d, p) [15] нами была рассчитана энергия НСМО структур, моделирующих *цис*-полицианоацетилен:



где $n = 8$ и 16 .

Оптимизированные модельные структуры *цис*-полицианоацетилена, содержащие 8 и 16 мономерных звеньев, представлены на рис. 1.

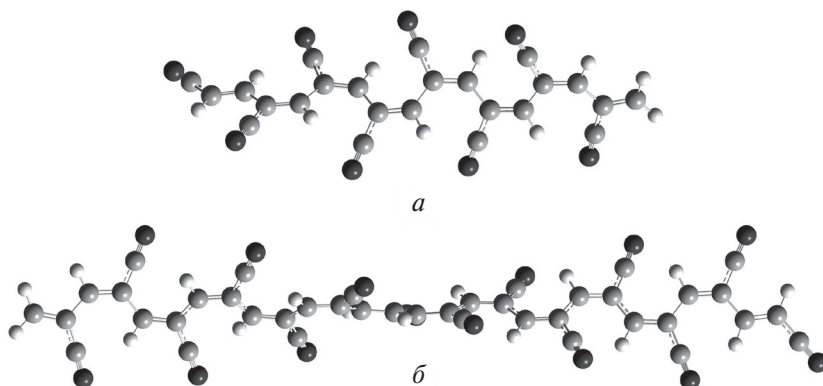


Рис. 1. Оптимизированные методом B3LYP/6-311 + G(d, p) модельные структуры *цис*-полицианоацетилена, содержащие 8 (а) и 16 (б) мономерных звеньев

Согласно проведенным расчетам, для структуры, содержащей 8 мономерных звеньев, энергия НСМО составила $-5,0$ эВ, а для структуры, содержащей 16 мономерных звеньев, энергия НСМО равна $-5,5$ эВ. Следовательно, энергия сродства к электрону *цис*-полицианоацетилена должна составлять более $5,5$ эВ, что превышает энергию ионизации даже небольших кластеров меди. Таким образом, частицы меди в матрице *цис*-полицианоацетилена должны иметь положительный заряд.

Для исследования механизма реакции [3+2] циклоприсоединения, катализируемой наночастицами меди в матрице *цис*-полицианоацетилена, были проведены расчеты сечения ППЭ вдоль пути реакции между фенилацетиленом и метилазидом и результаты расчетов сопоставлены с данными проведенных ранее расчетов для процесса CuAAC [5]. В качестве частицы, моделирующей катализатор, использовался кластер Cu_3^+ . Для сравнения каталитической активности положительно заряженных и нейтральных частиц меди были проведены расчеты аналогичного сечения ППЭ для случая, когда в роли катализатора выступает частица Cu_3 . Выбор трехатомного кластера меди в качестве модельной частицы обусловлен следующими причинами:

1. Кластер Cu_3^+ имеет небольшой размер, что позволяет провести расчеты сечения ППЭ с использованием высокого уровня теории.

2. Кластеры металлов IA- и IB-групп с количеством *ns*-электронов 2, 8, 18 и т. д. обладают повышенной устойчивостью подобно атомам инертных газов [14, 16], поэтому можно предположить, что свойства кластера Cu_3^+ более схожи со свойствами положительно заряженных наночастиц меди, чем ряда кластеров большего размера (Cu_4^+ , Cu_5^+ и др.).

3. Катионный и нейтральный трехатомные кластеры меди имеют сходные геометрические параметры.

Рассчитанные сечения ППЭ вдоль координаты реакции между фенилацетиленом и метилазидом, катализируемой катионным и нейтральным трехатомными кластерами меди, представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Там же приведены рассчитанные относительные энергии Гиббса структур, соответствующих стационарным точкам на ППЭ.

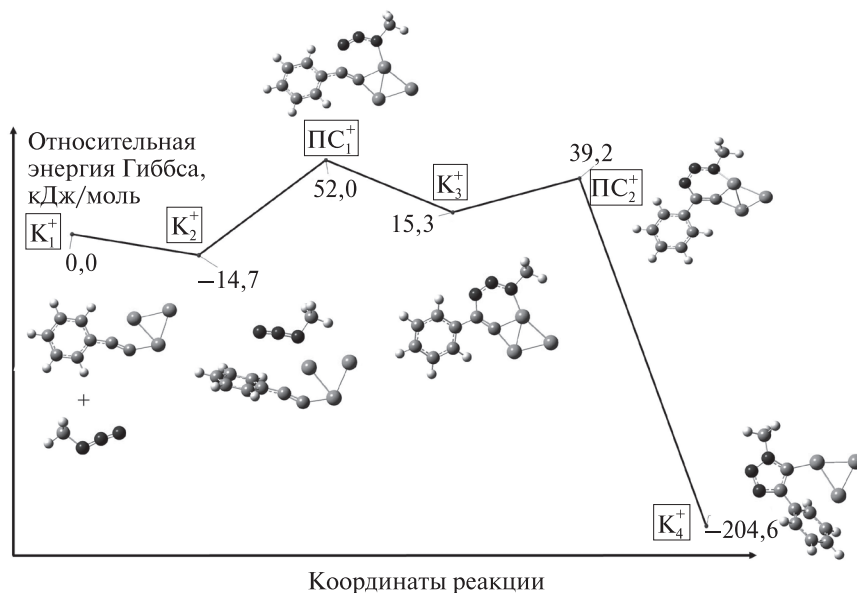


Рис. 2. Сечение ППЭ вдоль координаты реакции циклоприсоединения фенилацетилена к метилазиду, катализируемой Cu_3^+

Как видно из рис. 2 и 3, в случае катализа как катионом меди, так и нейтральной частицей этого металла наибольшей энергией активации характеризуется стадия $K_2 \rightarrow K_3$, проходящая через переходное состояние PC_1 . Так, в случае катализа Cu_3^+ рассчитанное значение энергии активации указанной стадии составляет 66,7 кДж/моль (см. рис. 2), что почти в два раза меньше энергии активации некаталитического процесса [4]. В случае катализа нейтральным кластером рассчитанное значение энергии активации соответствующей стадии на 15,3 кДж/моль больше, чем для Cu_3^+ , и составляет 82,0 кДж/моль (см. рис. 3). Стадия $K_3 \rightarrow K_4$, согласно проведенным расчетам, характеризуется меньшим значением энергии активации. В случае катализа Cu_3^+ рассчитанное значение энергии активации данной стадии составляет 23,9 кДж/моль (см. рис. 2), а в случае Cu_3 – 65,2 кДж/моль (см. рис. 3). Таким образом, согласно проведенным расчетам, наличие положительного заряда на частицах меди приводит к существенному снижению энергии активации процесса [3+2] циклоприсоединения. Следует также отметить, что рассчитанный суммарный тепловой эффект для случая катализа катионным кластером меди почти на 34 кДж/моль больше, чем в случае нейтрального

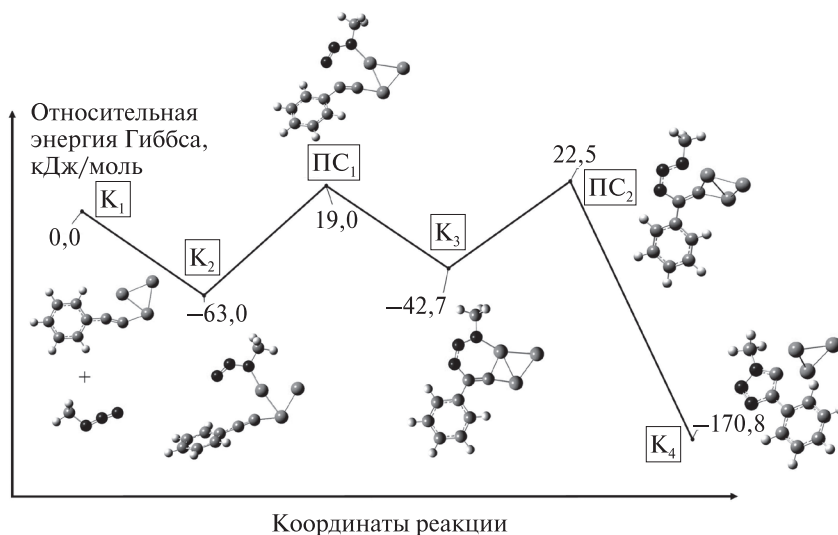


Рис. 3. Сечение ППЭ вдоль координаты реакции циклоприсоединения фенилацетилена к метилазиду, катализируемой Cu_3

кластера (см. рис. 2 и 3). Полученные данные позволяют объяснить высокую каталитическую активность продукта термолиты поли-5-винилтетразолата меди(II) в реакциях [3+2] циклоприсоединения между $\text{R}-\text{N}_3$ и $\text{R}'-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Результаты наших расчетов согласуются с данными работы [5], в которой показано, что для процесса «биядерного катализа» CuAAC первая стадия также характеризуется наибольшим значением энергии активации. Тем не менее рассчитанное в работе [5] значение энергии активации соответствующей стадии процесса CuAAC несколько ниже, чем полученное нами для катализа Cu_3^+ , и составляет 46 кДж/моль. Следует отметить, что в проведенных расчетах не учитывалась возможность участия в каталитическом процессе полимерной матрицы и растворителя (вода) на химическом уровне. Учет такого взаимодействия может привести к еще большему снижению энергии активации процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании сопоставления значений потенциалов ионизации кластеров меди с рассчитанными значениями энергии НСМО модельных структур *цис*-полицианоацетилена показано, что наночастицы меди в матрице *цис*-полицианоацетилена должны иметь положительный заряд. Предложена и обоснована модель для теоретического исследования механизма реакции [3+2] циклоприсоединения между фенилацетиленом и метилазидом, предполагающая использование кластеров Cu_3^+ в качестве частиц, моделирующих катализатор.

Методами DFT проведены расчеты геометрических и энергетических характеристик интермедиатов и переходных состояний указанной реакции для случая катализа катионным и нейтральным трехатомными кластерами меди в

водной среде. Построены соответствующие сечения ППЭ вдоль координаты реакции. Показано, что наибольшим значением энергии активации характеризуется стадия $K_2 \rightarrow K_3$ (см. рис. 2 и 3), что согласуется с результатами работы [5]. Объяснена высокая каталитическая активность продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата меди(II) в реакциях [3+2] циклоприсоединения между $R-N_3$ и фенилацетиленом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Huisgen R. Kinetics and mechanism of 1,3-dipolar cycloadditions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1963. Vol. 2. P. 633–645.
2. Singh M. S., Chowdhury S., Koley S. Advances of azide-alkyne cycloaddition-click chemistry over the recent decade // *Tetrahedron*. 2016. Vol. 72. P. 5257–5283.
3. Hein E. J., Fokin V. V. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylides // *Chem. Soci. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 1302–1315.
4. Himo F., Lovell T., Hilgraf R. [et al.]. Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 210–216.
5. Özkılıç Y., Tüzün N. S. A DFT study on the binuclear CuAAC reaction: mechanism in light of new experiments // *Organometallics*. 2016. Vol. 35. P. 2589–2599.
6. Zuraev A. V., Grigoriev Y. V., Budevich V. A., Ivashkevich O. A. Copper-polymer nanocomposite: an efficient catalyst for green Huisgen click synthesis // *Tetrahedron Letters*. 2018. Vol. 59. P. 1583–1586.
7. Матулис Виталий Э., Рагойжа Е. Г., Зураев А. В., Ивашкевич О. А. Исследование строения поли-5-винилтетразолата меди(II) и продукта его термоллиза методами DFT и ИК-спектроскопии // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2018. Вып. 14. С. 104–112.*
8. Zhao Y., Truhlar D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125. P. 194101–194118.
9. Roy L. E., Hay P. J., Martin R. L. Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials // *J. Chem. Theory Comput.* 2008. Vol. 4. P. 1029–1031.
10. Frisch M. J., Pople J. A., Binkley J. S. Self-consistent molecular orbital methods. 25. Supplementary functions for gaussian basis sets // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80. P. 3265–3269.
11. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. [et al.]. Gaussian 09, revision D01, 2016; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009. See also <http://www.gaussian.com>.
12. Tomasi J., Mennucci B., Cammi, R. Quantum mechanical continuum solvation models // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105. P. 2999–3093.
13. Jug K., Zimmermann B., Calaminici P., Köster A. M. Structure and stability of small copper clusters // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. P. 4497–4507.
14. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A. Comparative DFT study of electronic structure and geometry of copper and silver clusters: interaction with NO molecule // *Computational Materials Science*. 2006. Vol. 35. P. 268–271.
15. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 5648–5652.
16. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S. DFT study of electronic structure and geometry of neutral and anionic silver clusters // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2003. Vol. 664–665C. P. 291–308.

УДК 541.49+546.562

К. А. НАБЕБИНА^{1,2}, Н. В. ЛОГИНОВА^{1,2}, Т. В. КОВАЛЬЧУК-РАБЧИНСКАЯ¹,
Г. А. КСЕНДЗОВА², Н. П. ОСИПОВИЧ²

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА РЕДОКС-AКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛА

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь²НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Методом потенциометрии изучено комплексообразование ионов Ni(II) с производными *орто*- и *мета*-дигидроксibenзолов и определены константы устойчивости комплексов в водно-тетрагидрофурановом растворе ($\lg \beta = 15\div 18$). Разработана методика синтеза комплексов Ni(II), проведен элементный анализ и установлена их общая формула NiL_2 . Показано, что комплексы Ni(II) имеют аморфную структуру, устойчивы при нагревании до 150 ± 10 °C, являются неэлектролитами, обладают высокой липофильностью ($\lg P_{ow} = 2,19\div 4,50$) и имеют искаженные плоскоквадратные полиэдры $[NiO_2N_2]$.

By potentiometric titration method the complexation of Ni(II) ions with *ortho*- and *meta*-dihydroxybenzene derivatives was investigated, and stability constants in water-tetrahydrofuran media ($\lg \beta = 15\div 18$) were determined. Novel synthetic approach was developed to obtain Ni(II) complexes with a general NiL_2 formula. The complexes are amorphous, thermally stable up to 150 ± 10 °C, highly lipophilic ($\lg P_{ow} = 2.19\div 4.50$) and nonelectrolytes. $[NiO_2N_2]$ polyhedrons in the complexes are distorted square-planar.

Ключевые слова: комплексы никеля(II); циклоаминометильные производные дигидроксibenзола; спектроскопия в УФ и видимой области; термогравиметрия; молярная электропроводность; липофильность.

Keywords: nickel(II) complexes; cycloaminomethyl dihydroxybenzene derivatives; UV-vis spectroscopy; thermogravimetric analysis; molar conductivity; lipophilicity.

Молекулы многих биоактивных веществ (гормонов, витаминов, флавоноидов и др.) включают дигидроксibenзольный структурный фрагмент [1, 2]. Благодаря двум гидроксильным группам, связанным с ароматической системой, дигидроксibenзолы способны участвовать в радикальных и редокс-процессах и таким образом реализовывать широкий спектр биологической активности — фермент-ингибирующей [1], антиоксидантной [2], антимикробной [3], противоопухолевой [4] и др. Реакционная способность дигидроксibenзолов в процессах, протекающих по радикальному механизму, зависит от взаимного расположения гидроксильных групп (*орто*-, *мета*- или *пара*-изомерии) [1].

В частности, возможность образования хинонной формы является ключевым фактором реакционной способности *орто*- и *пара*-дигидроксибензолов в процессах восстановления цитохрома *c*, в то время как *мета*-производные такую активность не проявляют [5]. Для расширения спектра фармакологического действия производных дигидроксибензола проводят реакцию аминометилирования с участием циклических аминов (пиперидина, *N*-метилпиперазина, морфолина и др.), многие из которых обладают собственной биоактивностью (антибактериальной, противотуберкулезной, антигипертензивной [6], противопротозойной [7]). Уменьшение токсичности [8], а также направленное изменение физико-химических характеристик и биологической активности производных дигидроксибензола могут быть обеспечены путем комплексообразования с ионами эссенциальных металлов, в частности с ионом Ni(II) [9]. Ионы Ni(II), участвуя в гидролитических или редокс-процессах, играют ключевую роль в функционировании многих ферментов (уреазы, СО-дегидрогеназы, ацетил-СоА синтетазы, S-метилкоэнзим М редуктазы, супероксиддисмутазы и др.) [10]. Ранее нами показано, что комплексы Ni(II) с некоторыми циклоаминометильными производными дигидроксибензола проявляют высокую антимикробную активность, сопоставимую с действием стандартных антибиотиков, а также способны эффективно ингибировать уреазу [11]. В связи с этим вышеуказанные соединения перспективны как новые антиинфекционные агенты.

Общеизвестно [12], что биоактивность комплексных соединений существенно зависит от состава и формы их координационных полиэдров. Поэтому цель данной работы заключалась в установлении на основе результатов преформуляционных исследований соответствия физико-химических и структурных характеристик комплексов Ni(II) с производными *орто*- и *мета*-дигидроксибензола требованиям, предъявляемым к биоактивным веществам, перспективным для дальнейшей фармацевтической разработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза комплексных соединений Ni(II) использовали производные *орто*- (HL^I-HL^V) и *мета*-дигидроксибензола ($HL^{VI}-HL^X$) (рис. 1). Синтез проводили в инертной атмосфере (Ar), добавляя к раствору лиганда в диэтиловом эфире раствор соли Ni(II) в метаноле в отношении 2 : 1 по ранее разработанной нами методике [13]. Комплексообразование лигандов с ионами Ni(II) изучали методом потенциометрического титрования в среде вода — тетрагидрофуран (3 : 7) при постоянной ионной силе (0,1 М раствор KNO_3) в инертной атмосфере с использованием иономера И-160МП; данные эксперимента обрабатывали по методу Бьеррума в программе MathCad [14].

Элементный анализ комплексов проводили по методике [15]; их рентгенофазовый анализ — на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK_α -излучение). Для расчета молярной электропроводности сопротивление раствора комплекса Ni(II)

Формула	Обозначение	Состав R	Название
	HL ^I	R = нет	2-тетрагидро-1Н-1-пирролидинометил-4,6-ди- <i>трет</i> -бутил-1,3-дигидроксibenзол
	HL ^{II}	R = CH ₂	2-пиперидинометил-4,6-ди- <i>трет</i> -бутил-1,3-дигидроксibenзол
	HL ^{III}	R = (CH ₂) ₂	2-(1-азепанилметил)-4,6-ди- <i>трет</i> -бутил-1,3-дигидроксibenзол
	HL ^{IV}	R = O	2-морфолинометил-4,6-ди- <i>трет</i> -бутил-1,3-дигидроксibenзол
	HL ^V	R = NCH ₃	2-(4-метилпиперазинометил)-4,6-ди- <i>трет</i> -бутил-1,3-дигидроксibenзол
	HL ^{VI}	R = нет	3-тетрагидро-1Н-1-пирролидинометил-5-тритил-1,2-дигидроксibenзол
	HL ^{VII}	R = CH ₂	3-пиперидинометил-5-тритил-1,2-дигидроксibenзол
	HL ^{VIII}	R = (CH ₂) ₂	3-(1-азепанилметил)-5-тритил-1,2-дигидроксibenзол
	HL ^{IX}	R = O	3-морфолинометил-5-тритил-1,2-дигидроксibenзол
	HL ^X	R = NCH ₃	3-(4-метилпиперазинометил)-5-тритил-1,2-дигидроксibenзол

Рис. 1. Циклоаминометильные производные *орто*- и *мета*-дигидроксibenзола

(10⁻³ моль/дм³) в ацетонитриле измеряли при 20 °С с использованием платиновых электродов и измерителя импеданса TESLA BMS91 [16]. Термогравиметрический анализ комплексов проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 в атмосфере азота. ИК-спектры порошков синтезированных соединений регистрировали на приборе FT-IR «Nicolet 380»

фирмы «Thermo Electron Corporation» с использованием «Smart Performer» в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Оптические спектры поглощения растворов соединений в ацетонитриле (10^{-4} моль/дм³) записывали на спектрофотометре SPECORD S600 в диапазоне длин волн $200\text{--}800\text{ нм}$. Спектры ЭПР образцов регистрировали на приборе Varian E-112 (X-диапазон; 9,3 ГГц) при температуре 77 К с использованием в качестве стандартов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильного свободного радикала и иона Mn^{2+} в решетке MgO. Коэффициент распределения (P_{ow}) лигандов и комплексов в воде и октаноле-1 определяли по стандартной методике [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По разработанной нами методике были синтезированы десять новых комплексных соединений Ni(II) с производными *орто*- и *мета*-дигидроксибензола. Согласно данным рентгенофазового анализа комплексы имеют аморфную структуру, на что указывает гало на рентгенограмме с угловой шириной в интервале $2\theta = 10\div 20^\circ$. Сведения об элементном составе комплексных соединений общей формулы NiL_2 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав комплексов Ni(II) с производными дигидроксибензола

Комплекс	Брутто-формула	Элементное содержание (рассчитанное / найденное, %)			
		C	H	N	Ni
$\text{Ni(L}^{\text{I}})_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	68,47 / 69,57	9,01 / 9,15	4,2 / 4,27	8,71 / 8,85
$\text{Ni(L}^{\text{II}})_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	69,16 / 68,66	9,22 / 9,15	4,03 / 4,00	8,36 / 8,30
$\text{Ni(L}^{\text{III}})_2$	$\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	69,81 / 67,81	9,42 / 9,13	3,88 / 3,78	8,03 / 7,80
$\text{Ni(L}^{\text{IV}})_2$	$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ni}$	65,33 / 64,78	8,6 / 8,53	4,01 / 3,98	8,31 / 8,24
$\text{Ni(L}^{\text{V}})_2$	$\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$	66,3 / 62,33	9,12 / 8,57	7,73 / 7,27	8,01 / 7,53
$\text{Ni(L}^{\text{VI}})_2$	$\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	77,75 / 75,02	6,05 / 5,84	3,02 / 2,91	6,26 / 6,04
$\text{Ni(L}^{\text{VII}})_2$	$\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	77,99 / 76,96	6,29 / 6,22	2,94 / 2,90	6,08 / 6,00
$\text{Ni(L}^{\text{VIII}})_2$	$\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}$	78,21 / 72,78	6,52 / 6,07	2,85 / 2,65	5,91 / 5,50
$\text{Ni(L}^{\text{IX}})_2$	$\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ni}$	74,38 / 71,40	6,82 / 6,55	2,89 / 2,77	5,99 / 5,750
$\text{Ni(L}^{\text{X}})_2$	$\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$	75,61 / 73,17	6,3 / 6,10	5,69 / 5,51	5,89 / 5,70

Величины молярной электропроводности комплексов Ni(II), измеренной в ацетонитриле ($\Lambda_{\text{M}} \leq 80\text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), характеризуют их как соединения неэлектролитного (внутрикомплексного) типа [18]. Методом потенциоме-

трического титрования установлено, что ионы Ni(II) с производными *орто*- и *мета*-дигидроксibenзола образуют в водно-органической среде комплексы, в которых мольное отношение компонентов равно $M(II) : L = 1 : 2$, а их общие константы устойчивости находятся в интервале $\lg \beta = 15 \div 18$.

Для оценки способности комплексов металлов к трансмембранному переносу сопоставляли величину коэффициента распределения вещества в двухфазной водно-органической системе [17, 19]: $P_{ow} = C_{орг}/C_{водн}$, где $C_{орг}$ и $C_{водн}$ — равновесные концентрации распределяемого вещества в органической и водной фазах системы. Установлено, что величины коэффициентов распределения для комплексов Ni(II) в системе октанол — вода изменяются немонотонно. Наиболее липофильными являются комплексы циклоаминометильных производных *мета*-дигидроксibenзолов с пиперидиновым ($Ni(L^{II})_2$), азепановым ($Ni(L^{III})_2$) и метилпиперазиновым ($Ni(L^V)_2$) заместителями: $\lg P_{ow} = 4,00 \div 4,50$. Далее следуют комплексы с производными *орто*-дигидроксibenзолов $Ni(L^VI)_2 - Ni(L^X)_2$: $\lg P_{ow} = 2,99 \div 3,29$. Наименьшей гидрофобностью обладают комплексы Ni(II) с производными *мета*-дигидроксibenзолов, содержащими пирролидиновый $Ni(L^I)_2$ и морфолиновый $Ni(L^V)_2$ фрагменты: $\lg P_{ow} = 2,19 \div 2,55$.

Согласно данным термогравиметрии комплексы Ni(II) устойчивы к нагреванию вплоть до 150 ± 10 °C; их разложение при более высокой температуре сопровождается деструкцией лигандов в температурном интервале 200–800 °C и образованием конечного продукта — оксида Ni(II) (по данным рентгенофазового анализа) [20].

Состав координационных полиэдров комплексов Ni(II) с производными дигидроксibenзола был установлен методом ИК-спектроскопии. Согласно полученным данным частоты валентных колебаний гидроксильных групп *мета*-дигидроксibenзолов ($HL^I - HL^V$) находятся в диапазоне 3465–4345 см^{-1} (табл. 2), характерном для OH-групп, участвующих в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей [21]. В комплексах $Ni(L^I)_2 - Ni(L^V)_2$ происходит гипсохромный сдвиг соответствующих частот колебаний, что указывает на участие лиганда в монодепротонированной форме в образовании координационной связи [22], что подтверждается сопутствующим низкочастотным смещением полос валентных колебаний связи C—O [23]. В спектрах лигандов $HL^I - HL^V$ в области 1359–1261 см^{-1} присутствуют полосы, относящиеся к валентным колебаниям связи C—N, а в спектрах комплексов происходит смещение их положения в низкочастотную область, указывающее на участие атома азота в формировании координационного полиэдра.

Появление в спектрах комплексов новых полос валентных колебаний связей Ni—O и Ni—N ($600 - 500$ см^{-1}) указывает на координационное взаимодействие ионов Ni(II) с атомами кислорода и азота лигандов [24].

Таблица 2

**Основные максимумы полос поглощения (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов Ni(II)
с производными *мета*-дигидроксибензола**

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Ni}-\text{O}),$ $\nu(\text{Ni}-\text{N})$
HL^{I}	3437 ср.	1592 ср., 1479 с.	1359 ср., 1345 ср., 1331 ср., 294 ср., 1263 ср.	1183 с., 1121 ср.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{I}})_2$	3299 ср.	1569 с., 1513 с., 1481 с.	1261 ср.	1169 сл., 1115 ср., 1091 ср.	573 сл., 537 сл., 524 сл.
HL^{II}	3457 ср.	1592 ср., 1477 с.	1313 ср., 1295 ср., 1257 ср.	1162 ср., 1154 ср., 1115 ср., 1075 ср.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{II}})_2$	3442 ср.	1591 ср., 1513 ср., 1477 с.	1313 ср., 1294 ср., 1257 ср.	1162 ср., 1154 ср., 1115 с., 1075 ср.	572 сл., 544 сл., 526 ср.
HL^{III}	3450 ср.	1592 ср., 1475 с.	1303 ср., 1266 ср.	1181 с., 1145 ср., 1069 с.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{III}})_2$	3454 ср.	1592 с., 1474 с.	1322 ср., 1302 ср.	1181 с., 1145 с., 1107 ср., 1068 ср.	576 сл., 526 ср., 517 сл.
HL^{IV}	3465 ср.	1593 ср., 1481 ср.	1305 ср., 1288 ср.	1154 с., 1127 сл., 1110 с., 1068 ср.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{IV}})_2$	3455 ср.	1593 с., 1480 ср.	1304 ср., 1287 ср., 1263 ср.	1184 сл., 1153 ср., 1110 сл., 1068 ср.	525 с., 503 ср.
HL^{V}	3345 ср.	1589 с., 1481 сл.	1335 с., 1302 ср., 1284 ср.	1178 с., 1148 с., 1136 с., 1092 ср., 1083 ср.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{V}})_2$	3300 ср.	1588 ср., 1511 ср., 1480 ср.	1262 ср.	1161 ср., 1139 ср., 1109 ср.	586 сл., 552 ср., 504 ср.

Основные максимумы полос поглощения (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов Ni(II) с производными *орто*-дигидроксибензолов представлены в табл. 3. Из них следует, что характер изменений положений полос поглощения в спектрах лигандов в результате комплексообразования такой же, как и в рассмотренных выше спектрах *мета*-производных.

Таблица 3

Основные максимумы полос поглощения (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов Ni(II) с производными *орто*-дигидроксибензола

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Ni}-\text{O}),$ $\nu(\text{Ni}-\text{N})$
HL^{VI}	3387 с.	1597 ср., 1481 ср.	1380 ср., 1353 ср., 1287 с.	1196 ср., 1183 ср., 1157 ср., 1132 ср.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{VI}})_2$	3333 ср.	1597 ср., 1481 ср.	1359 ср., 1316 сл., 1273 ср.	1198 ср., 1044 ср.	568 сл., 519 сл.
HL^{VII}	3414 с.	1594 ср., 1488 с.	1385 ср., 1309 с., 1275 ср.	1152 ср., 1118 ср.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{VII}})_2$	3445 ср.	1592 ср., 1486 с., 1474 с.	1366 с., 1356 с., 1296 ср., 1277 ср.	1149 ср., 1120 ср., 1112 ср., 1083 ср.	528 сл., 519 сл.
HL^{VIII}	3432 с.	1594 ср., 1487 с.	1393 сл., 1355 сл., 1331 ср., 1321 ср.	1156 ср., 1140 сл., 1120 ср., 1077 ср.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{VIII}})_2$	3418 ср.	1592 ср., 1557 ср., 1487 с., 1470 с.	1270 ср., 1265 ср.	1185 с., 1155 ср., 1120 ср., 1083 ср.	519 сл.
HL^{IX}	3536 с., 3431 с.	1595 ср., 1488 с.	1397 ср., 1362 сл., 1328 ср., 1263 с.	1187 ср., 1158 ср., 1114 сл., 1084 ср.	—
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{IX}})_2$	3460 ср.	1596 ср., 1533 сл., 1491 с.	1362 ср., 1340 сл., 1319 ср., 1274 с.	1163 ср., 1122 с., 1100 ср.	531 сл., 519 сл.
HL^{X}	3410 ср.	1595 ср., 1491 с.	1365 ср., 1331 ср., 1312 ср.	1186 ср., 1152 ср., 1125 ср.	—

Окончание табл. 3

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ар}}$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Ni}-\text{O}),$ $\nu(\text{Ni}-\text{N})$
$\text{Ni}(\text{L}^{\text{X}})_2$	3300 с.	1593 ср., 1489 с.	1346 ср., 1301 ср., 1282 ср.	1186 ср., 1152 ср., 1134 ср., 1123 ср., 1083 ср.	580 ср., 537 сл., 512 сл.

В спектрах ЭПР всех исследованных комплексов Ni(II) отсутствует характерный для феноксильных радикалов узкий синглетный сигнал с g -фактором 2,005–2,006 ($\Delta H < 7$) [25]. Таким образом, показано, что все лиганды участвуют в комплексообразовании в моноанионной форме и не изменяют свое редокс-состояние в составе комплексов при их выделении в твердую фазу. Общая формула комплексов представлена на рис. 2.

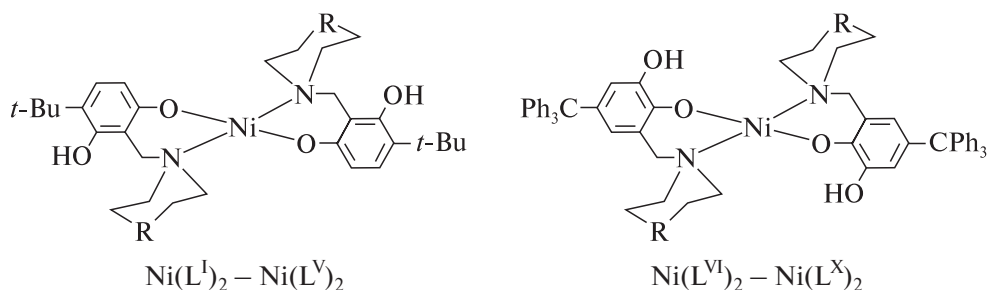


Рис. 2. Структуры комплексов Ni(II) с производными дигидроксибензола

Более высокая устойчивость циклоаминометильных производных дигидроксибензола к окислению по сравнению с незамещенным *орто*-дигидроксибензолом подтверждена результатами электрохимического исследования [26]. Отсутствие сигнала в спектрах ЭПР комплексов Ni(II) свидетельствует об их диамагнитном состоянии [27].

Электронные спектры поглощения комплексов Ni(II) включают переходы кристаллического поля ($d-d$) и переходы с переносом заряда с участием орбиталей лиганда и металла (ПЗЛМ), а также внутреннее поглощение лиганда (ВПЛ). Полосы ВПЛ в спектрах комплексов смещены из области 204–211 нм в область 225–230 нм для комплексов с производными *мета*-дигидроксибензола и из области 204–224 нм в область 229–232 нм для комплексов с производными *орто*-дигидроксибензола. В спектрах поглощения всех комплексов присутствуют полосы ПЗЛМ в области 320–330 нм, относящиеся к переходам $\text{N}(\sigma) \rightarrow \text{Ni}(\text{II})$, и 370–380 нм, относящиеся к переходам $\text{O}_{\text{phen}} \rightarrow \text{Ni}(\text{II})$. В спектрах поглощения комплексов Ni(II) с *орто*-дигидроксибензолами наблюдаются низкоинтенсивные полосы с $\lambda_{\text{max}} = 476$ нм, характерные для

$d-d$ переходов в комплексах с искаженным плоскоквадратным хромофором $[\text{NiO}_2\text{N}_2]$ [28], а в спектрах комплексов Ni(II) с *мета*-дигидроксibenзолами этим переходам соответствуют очень широкие размытые полосы (часто в форме «плеча»).

Тем не менее, с учетом данных литературы об особенностях спектров поглощения низкоспиновых комплексов Ni(II) с лигандами сильного поля (в том числе с фенольными производными), можно предположить, что форма их координационных полиэдров искаженная плоскоквадратная [18, 28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексообразование десяти пространственно экранированных циклоаминометильных производных дигидроксibenзола (*орто*- и *мета*-изомеров) с ионами Ni(II) в водно-органическом растворе изучено методом потенциометрии. Установлено образование комплексов с соотношением ион металла/лиганд 1 : 2, которые характеризуются общими константами устойчивости $\lg\beta = 15\div 18$. По разработанной методике выделено 10 новых комплексов, элементный состав которых соответствует общей формуле NiL_2 . Они являются внутрикомплексными соединениями (неэлектролитами) с бидентатным способом координации лигандов в моноанионной форме. Атомы азота и кислорода циклоаминометильной группы и гидроксильной группы при атоме С(2) бензольного кольца соответственно формируют координационный полиэдр $[\text{NiO}_2\text{N}_2]$ с искаженной плоскоквадратной геометрией; пространственно экранированная структура лигандов препятствует реализации высоких координационных чисел. Показано, что комплексы Ni(II) характеризуются высокой липофильностью ($\lg P_{ow} = 2,19\div 4,50$); они термически устойчивы до температуры 150 ± 10 °С, а их конечным продуктом термического разложения свыше 800 °С является оксид никеля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Saleem M. M., Wilson M. T. Kinetic studies on the reduction of cytochrome *c* // Biochem. J. 1982. Vol. 201. P. 433–444.
2. Lattanzio V. Bioactive Polyphenols: Their Role in Quality and Storability of Fruit and Vegetables // J. Appl. Bot. Food Qual. 2003. Vol. 77. P. 128–146.
3. Kocacaliskan I., Talan I., Terzi I. Antimicrobial Activity of Catechol and Pyrogallol as Allelochemicals // J. Biosci. 2006. Vol. 61. P. 639–642.
4. Pandeya S. N. Biological Activity of Mannich Bases // Indian Journal of Pharmaceutical Science. 2003. Vol. 65, № 3. P. 213–222.
5. Loginova N. V. Interaction of cytochrome *c* with redox-active dihydroxybenzene-containing antimicrobials: application to antioxidant characterization // Cytochrome *c* Roles and Therapeutic Implications. NY : Nova Science Publisher, 2019.
6. Huang X., Zhang A., Chen D. [et al.]. 4-Substituted 4-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)piperidine: Novel C7 moieties of fluoroquinolones as antibacterial agents // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2010. Vol. 20, № 9. P. 2859–2873.

7. Государственная фармакопея Союза Советских Социалистических Республик. 10-е изд. М. : Медицина, 1968.
8. *Дженкинс Г., Хартунг У.* Химия органических лекарственных препаратов. М. : Гос. изд-во иностр. лит., 1949.
9. *Loginova N. V.* Redox-active antimicrobial metal complexes with sterically hindered *o*-diphenol and *o*-aminophenol derivatives // *Biometals: molecular structures, binding properties.* Hauppauge, NY: Nova Science Publisher's, 2010.
10. *Fontecilla-Camps J. C.* Bioinorganic Chemistry Trace Element Evolution from Anaerobes to Aerobes. *Biological Nickel.* Springer, 1998.
11. *Набебина К. А.* Взаимодействие комплексов никеля(II) с основаниями Манниха и уреазы // Шестая республиканская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ – 2018». 2018. С. 192–193.
12. *Gielen M., Tiekink E. R. T.* *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine.* Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
13. *Горбацевич Г. И., Логинова Н.В., Набебина К. А.* [и др.]. Биоактивные комплексы Ni(II) с производными катехола // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 58–64.
14. *Гурский Д., Турбина Е.* MathCad для студентов и школьников. Популярный самоучитель. СПб. : Питер, 2005.
15. *Климова В. А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М. : Химия, 1975.
16. *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.
17. *Leo A., Hansch C., Elkins D.* Partition coefficients and their uses // *Chem. Rev.* 1971. Vol. 71, № 6. P. 525–616.
18. *Скопенко В. В., Григорьева В. В.* Координационная химия. Практикум. К. : Вища шк., 1984.
19. *Waring M. J.* Lipophilicity in drug discovery // *Expert Opin. Drug Discov.* 2010. Vol. 5, № 3. P. 235–248.
20. *Mohamed G. G.* Synthesis, spectroscopic and thermal characterization of sulphiride complexes of iron, manganese, copper, cobalt, nickel, and zinc salts. Antibacterial and antifungal activity // *Spectrochim. Acta.* 2010. Vol. 76. P. 341–347.
21. *Тарасевич Б. Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М. : МГУ, 2012.
22. *Спицын В. И., Мартыненко Л. И.* Координационная химия редкоземельных элементов. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979.
23. *Шабаров Ю. С.* Органическая химия : учебник. 5-е изд, стер. СПб. : Лань, 2011.
24. *Алиева Ш. Н., Керимова А. М., Абдуллаев Р. Б.* [и др.]. Инфракрасные спектры диффузного отражения микропорошков $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ -ферритов // ФТТ. 2017. Т. 59, № 3. С. 528–533.
25. *Shultz D. A.* Preparation and characterization of a bis-semiquinone: a bidentate dianion biradical // *J. Org. Chem.* 1995. Vol. 60. P. 3578–3579.
26. *Loginova N. V.* Functionalized Phenolic Derivatives and Their Metal Complexes as Novel Antimycobacterial and Anticandidal Agents // *Advances in Medicine and Biology.* 2019. Vol. 151. P. 1–60.
27. *Керрингтон А.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М. : Мир, 1970.
28. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М. : Мир, 1987.

УДК 544.6.076.328.3

FAISAL ABDULA SALIH^{1,2}, N. YU. BALASHEVICH¹,
A. D. NOVAKOVSKII^{1,3}, V. V. EGOROV^{1,3}

A VERAPAMIL-SELECTIVE ELECTRODE: PECULIARITIES OF FUNCTIONING AND POSSIBILITIES OF APPLICATION IN PHARMACEUTICAL ANALYSIS

¹*Belarusian State University, Chemistry Department, Minsk, Belarus*

²*Technical College of Health, Sulaimani Polytechnic University, Sulamani, Kurdistan, Iraq*

³*Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Minsk, Belarus*

Определены важнейшие аналитические характеристики верапамил-селективных электродов с пластифицированными поливинилхлоридными мембранами, содержащими тетракис-(4-хлорфенил)борат в качестве катионообменника. Обнаружено, что влияние pH на потенциал верапамил-селективных электродов начинается в гораздо более кислых средах, чем этого можно было бы ожидать, исходя из протолитического равновесия между катионной и молекулярной формами верапамила в водном растворе, и дано объяснение этого эффекта. По совокупности характеристик наилучшим оказался электрод с мембраной, пластифицированной орто-нитрофенилоктиловым эфиром: близкий к Нернстовскому (58,7 мВ/декада) наклон электродной функции в диапазоне концентраций ($1,0 \cdot 10^{-2}$ – $2,2 \cdot 10^{-6}$) М, нижний предел обнаружения $2,2 \cdot 10^{-7}$ М, стандартное среднеквадратическое отклонение потенциала 0,15 мВ в $1,0 \cdot 10^{-4}$ М растворе и 0,22 мВ в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе и очень хорошая селективность относительно неорганических и большинства органических катионов, исключая самые гидрофобные. Стандартное среднеквадратическое отклонение результатов определения верапамила в модельном растворе составило 1,0 %, смещение среднего значения – 0,96 %.

The most important analytical characteristics of verapamil-selective electrodes with plasticized polyvinyl chloride membranes containing tetrakis-(4-chlorophenyl) borate as a cation exchange were determined. It was found that the effect of pH on the potential of verapamil-selective electrodes begins in much more acidic media than it could be expected on the basis of the protolytic equilibrium between the cationic and molecular forms of verapamil in aqueous solutions, and an explanation of the observed effect is proposed. In terms of all characteristics, the electrode with the membrane plasticized with ortho-nitrophenyl octyl ether turned out to be the best. The electrode exhibits a response slope equal to 58.7 mV/decade in the concentration range of ($1.0 \cdot 10^{-2}$ – $2.2 \cdot 10^{-6}$) M and very good selectivity with respect to inorganic and most organic cations, excluding the most hydrophobic ones. The lower detection limit is $2.2 \cdot 10^{-7}$ M, the standard deviation of the potential is 0.15 mV in $1.0 \cdot 10^{-4}$ M solution and 0.22 mV in $1.0 \cdot 10^{-3}$ M one. The standard deviation of the results of the determination of verapamil in the model solution was 1.0 %, the average value of bias was 0.96 %.

Ключевые слова: верапамил-селективный электрод; диссоциативная экстракция; коэффициенты селективности; рабочий диапазон pH; дрейф потенциала; численное моделирование.

Keywords: verapamil-selective electrode; dissociative extraction; selectivity coefficients; working pH range; potential drift; numerical simulation.

The prospect of using ion-selective electrodes (ISEs) in pharmaceutical analysis, on one hand is due to obvious advantages of the potentiometric method such as low cost of equipment, the absence of toxic organic solvents, simplicity of sample preparation, high selectivity, sensitivity, ease of automation, the ability to work in turbid and colored media, etc. On the other hand it is due to the existence of a large number of objects of analysis, since physiologically active acids, bases and their salts used as active substances of various drugs form ions in aqueous solutions, that can be easily determined using ISEs. One more important factor that determines the prospects of using ISEs in pharmaceutical analysis is the strict determination of the qualitative composition of the objects of analysis, which allows one to evaluate in advance the possible influence of the accompanying components on the results of analysis and to exclude the possibility of gross blunders that are possible when analyzing objects of unknown composition, for example environmental ones, thus ensuring high reliability of the results. Thousands of articles are devoted to the use of ISEs in pharmaceutical analysis, which are partially generalized in reviews and monographs [1–10]. The method of potentiometric analysis using ISEs is included in the State Pharmacopoeia of leading countries as an official one, including the State Pharmacopoeia of the Republic of Belarus [11]. The use of ISEs for the determination of highly lipophilic organic cations and anions is especially attractive because a high affinity of these ions to the phase of the plasticized polymeric membrane automatically provides a low detection limit and sufficient selectivity against more hydrophilic ingredients present in the composition of the analyzed dosage forms [12]. In addition, there are quite wide possibilities for controlling the selectivity of such electrodes by varying the nature of the plasticizer [13–15]. However, we recently discovered that ISEs reversible to highly lipophilic organic ions, in some cases, are characterized by much higher values of the lower detection limit (LDL) than it could be expected from their lipophilicity, and relatively low stability of the potential [16]. These features of the functioning of such ISEs are usually explained by memory effects, however, the causes of these effects have not been studied enough. In this work, we studied the effect of membrane composition on the analytical characteristics of ISEs for the determination of verapamil, a highly lipophilic physiologically active amine (PAA), which is an active substance of a number of cardiotropic dosage forms, the reasons of potential instability are established, and the algorithm for application in the analysis that ensures reproducibility and correctness of measurement results is proposed.

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL SIMULATION

Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)-borate (KTpClPB), 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE), tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), dibutyl phthalate (DBP), dibutyl sebacate (DBS) and high molecular weight poly(vinyl chloride) (PVC) were of Selectophore grade (Fluka, Buchs, Switzerland). Verapamil substance was obtained from Republic Unitary Enterprise "Center for expertise and testing in health care" (Minsk, Belarus). Tetrahydrofuran (THF) was from Vekton (St. Petersburg, Russia). All salts, alkalis and acids used for the preparation of solutions were purchased from Reakhim and were of puriss or purum grade. Verapamil structure is presented in the figure below (Fig. 1):

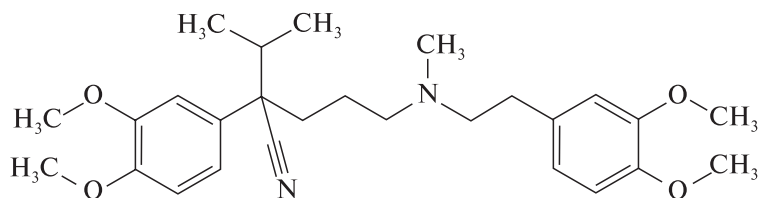


Fig. 1. Verapamil structure

The membrane cocktails were prepared by dissolving appropriate amounts of PVC, plasticizer and ion-exchanger in the freshly distilled THF. After the cocktails were stirred for 2 h, they were poured into the glass ring fixed on the glass plate. THF was evaporated overnight yielding parent membranes of about 400 μm thickness. Disks of 11 mm diameter were cut from the parent membranes and glued to the PVC tubes with a THF/PVC composition. Concentrations of the components in the membrane were as follows: PVC (32.8 wt. %), NPOE (66.6 wt. %) and KTpClPB (0.6 wt. % or approximately 0.01 M). The inner filling solution ($1.0 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ KCl and $1.0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ verapamil hydrochloride) was introduced and the electrodes were conditioned overnight.

Potentiometric measurements were carried out at $22 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ using 8-channel pH-meter-ionometer Ecotest-120 (from Econix, Moscow, Russia) connected to PC with automatic recording of EMF values. The saturated Ag/AgCl electrode EVL-1M3 (Gomel Plant of Measuring Equipment, Gomel, Belarus) was used as a reference electrode. For pH measurements glass electrode ESL-43-07 was used. The Ag/AgCl inner reference electrode was dipped into the inner reference solution. A constant rate of stirring was maintained with an IKA RST basic stirrer. The scheme of the used electrochemical cell is presented in Fig. 2.



Fig. 2. The sheme of the electrochemical cell

To study $E - \text{pH}$ dependence for verapamil-selective electrodes, a series of solutions of the universal Britton-Robinson buffer mixture [17] with different pH values was prepared against the background of a constant concentration of verapamil ($4.5 \cdot 10^{-4}$ M). The slope of the ISE response was determined as the tangent of the angle which shows the linear dependence of the potential on the decimal logarithm of the verapamil activity. The linear range of the ISE response was defined as the range of verapamil activities, within which the deviation of the measured EMF values from the linear dependence of $E - \lg a_i$ does not exceed 2 mV. The value of the lower detection limit was determined as the activity of verapamil, corresponding to a deviation of the experimentally determined potential value from the extrapolated linear portion of the electrode response by $RT/F \ln 2$ [18]. The unbiased selectivity coefficients were determined using the modified separate solution method (MSSM) [19]. In all cases, the selectivity coefficients were determined at various concentrations of foreign ions, which differ by an order of magnitude (1 M and 0.1 M in the case of metal ions, 0.1 M and 0.01 M for hydrophilic ammonium cations and 0.01 M and 0.001 M for highly hydrophobic ones).

Numerical simulations were performed within the framework of so-called interface equilibria-triggered dynamic diffusion model (IET model) which proved its effectiveness both in relation to electrodes with "pure" ion exchange membranes and for electrodes with neutral carrier-based membranes [20, 21]. The mathematical model for numerical simulation of the response of electrodes reversible to physiologically active amines is described in detail in the article [16]. All modeling parameters corresponded to those are presented in [16]. The partition coefficient of verapamil equal to $6 \cdot 10^4$ was estimated basing on the experimentally found value of the partition coefficient of amiodarone and the values of the corresponding selectivity coefficients.

RESULTS AND DISCUSSION

Slope of electrode response, linear operation range, lower detection limit. Figure 3 shows a typical dependence of the potential of verapamil-SE on the logarithm of verapamil concentration in the sample solution. It is seen that the response of the electrode is linear in a wide range of concentrations and the electrode is characterized by a low value of LDL. The values of the slope of the electrode response (S), the linear operation range, and LDL of the studied electrodes obtained from the $E - \lg a$ dependences are presented in Table 1.

From the obtained data it follows that response slopes in solutions of verapamil hydrochloride are close to Nernstian for electrodes studied and all the electrodes are characterized by low LDL values and a wide linear operation range. One can see that the use of 10^{-3} M phosphoric acid instead of distilled water as a diluent practically does not affect the values of the determined analytical parameters of the studied electrodes, with the exception of the electrode with a membrane plasticized with TEHP, for which a significant deterioration of all parameters is observed. The last effect is probably caused by high affinity of a hydrogen ion to TEHP because this plasticizer is a strong Lewis base [22].

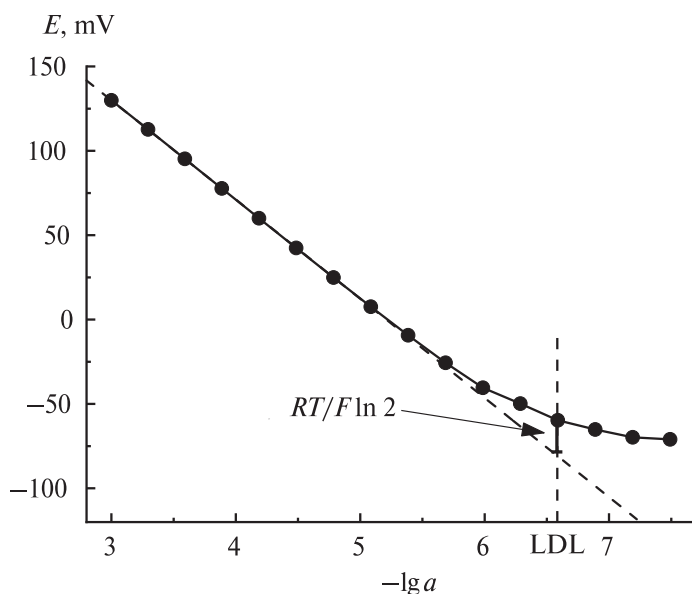


Fig. 3. The response of the verapamil-selective electrode (NPOE) obtained with two-fold dilution of 10^{-3} M solution of verapamil with phosphoric acid (10^{-3} M)

Table 1

The main analytical characteristics of the verapamil-selective electrode

Diluent	Parameter	Plasticizer			
		NPOE	TEHP	DBS	DBP
Distilled water	S , (mV/decade)	58.7	58.1	57.8	57.7
	LDL, (M)	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$8.1 \cdot 10^{-7}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$
	Linear range C , (M)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ – $2.2 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ – $4.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ – $4.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ – $3.5 \cdot 10^{-6}$
10^{-3} M H_3PO_4	S , (mV/decade)	58.1	54.2	58.0	57.8
	LDL, (M)	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$7.6 \cdot 10^{-7}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$
	Linear range C , (M)	$1.0 \cdot 10^{-3}$ – $2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ – $5.6 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ – $4.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ – $7.1 \cdot 10^{-6}$

Working pH range. The dependence of the potential of verapamil-SE in its $4.5 \cdot 10^{-4}$ M solution on pH is presented in the Fig. 4. It is seen that a decrease in potential begins at much less pH values that it could be expected proceeding from the value of pK_a of verapamil equal to 8.9 [23].

As a result, the protolytic equilibrium is shifted to the right and the concentration of the cationic form of verapamil in the near-electrode layer of the solution decreases much more than it follows from the protolytic equilibrium constant:

$$C'_{VerH} = \frac{C_{Ver}^{tot}}{1 + \frac{K_a}{a_{H^+}} \left(1 + P \frac{\bar{\delta}}{\delta} \right)}, \quad (2)$$

where $\bar{\delta}$ and δ are the thicknesses of the near-boundary layers of the membrane and solution, respectively, to which instantaneous local equilibrium extends.

In this case, the concentration gradients of the molecular and protonated forms of verapamil in the diffusion layer of the sample solution, as well as the concentration gradient of the verapamil molecular form in the membrane arise, which are responsible for the delivery of new portions of verapamil from the bulk solution to the interface and for the removal of the extracted verapamil from the near-boundary layer of the membrane to the bulk membrane, respectively. Thus, the concentration of the cationic form of verapamil in the near-electrode layer of the solution, which is responsible for the boundary potential, is controlled by diffusion processes in both phases.

A more detailed study of the dependence of the potential of verapamil-SE on the pH values shows that with an increase in pH there is a change in the dynamics of the response of the electrode (Fig. 6). In the region of low pH values (from 2.1 to 4.7) a potential close to the constant value is achieved within tens of seconds (the difference in the potential values measured after 1 minute and after 5 minutes does not exceed 0.5 mV), while at higher pH values there is a prolonged drift of potential.

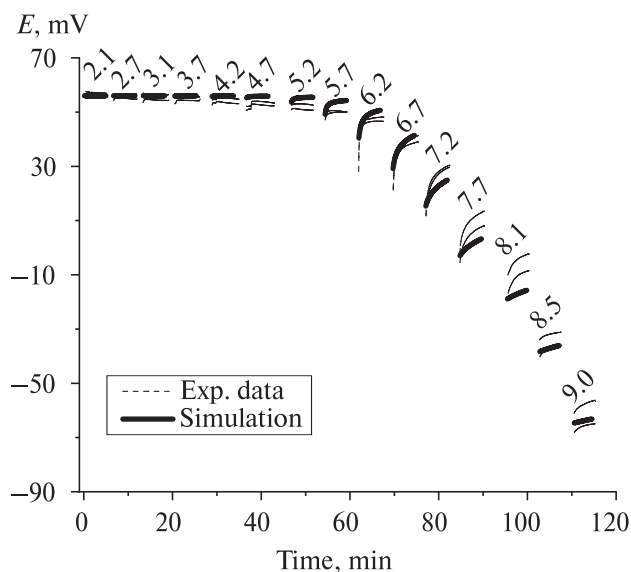


Fig. 6. The dependence of the potential of verapamil-selective electrode on time at different pH of the verapamil solution

This is because the diffusion processes that control the value of the boundary potential under the conditions of dissociative extraction are not stationary. Indeed, under conditions of a stirring solution, the thickness of the aqueous diffusion layer is determined solely by the rate of stirring and does not depend on time. Moreover, a linear concentration profile is established very quickly (within 1 second) in the aqueous diffusion layer [24]. At the same time, in the membrane phase the thickness of the diffusion layer gradually expands and in the limit (after several hours or days, depending on the thickness of the membrane and the value of diffusion coefficients in the membrane phase) reaches the thickness of the membrane [24, 25]. Even more time is required for the linear concentration profile to be established in the membrane phase [24, 25]. In accordance with the foregoing, the concentration of the cationic form of verapamil in the near-electrode layer of the solution should depend on time, which accounts for the observed potential drift. In this case, the greatest decrease in potential when the electrode is immersed in a solution with a higher pH value is observed at the initial time, when the concentration of the molecular form of verapamil in the near-boundary layer of the membrane is low and extraction from the sample solution proceeds most intensively. As the diffusion layer in the membrane phase expands, the concentration gradient of the molecular form of verapamil in the membrane decreases, which causes a slowdown in the removal of the extracted verapamil from the interface to the bulk membrane and consequently to a decrease in the intensity of the extraction process. As a result, the potential increases with an increase in the measuring time, however, it remains much lower than the limiting value achieved in the absence of the extraction. The validity of the above considerations is confirmed by good agreement between experimental data and the results of numerical simulations (see Fig. 6) performed in the framework of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model, based on separate and successive taking into account changes in the concentration of components in the diffusion layers of the membrane and solution as a result of the establishing of local equilibria at the interface, and diffusion in both the aqueous and the membrane phases [20].

It was also found that the regeneration of the electrode is very difficult after its contact with verapamil solutions at pH values > 5 that do not exclude the occurrence of dissociative extraction. In particular, even after several days of washing the electrode at pH 3, rather strong potential drift (of the order of 1 mV/min) is observed, which can be explained by the re-extraction of verapamil from the membrane into the near-electrode layer of the solution. Therefore, to ensure stable potential values, it is necessary to avoid contact of the electrode with verapamil solutions at pH > 5 .

Selectivity coefficients. Table 2 shows the average values of the selectivity coefficients of the studied verapamil-selective electrodes against a number of inorganic and organic cations, determined at concentrations of foreign ions that differ by an order of magnitude. From the above data it is seen that the obtained experimental data are characterized by fairly good accuracy. The only exception is the selectivity coefficient of the electrode with the membrane plasticized with NPOE against lithium ion, for which only one approximate value estimated at the higher concentration of this ion (1 M) is given.

Table 2

The average values of the logarithms of the verapamil-SE selectivity coefficients with respect to the PAA cations

Plasticizer	NPOE	DBP	DBS	TEHP
Cations	$\langle \lg K_{i,j}^{Pot} \rangle$			
Li^+	~ -10	-7.1 ± 0.1	-5.9 ± 0.1	-3.41 ± 0.08
Na^+	-9.03 ± 0.07	-6.36 ± 0.03	-5.53 ± 0.02	-4.23 ± 0.03
K^+	-7.31 ± 0.01	-5.86 ± 0.02	-5.06 ± 0.01	-4.96 ± 0.03
Ca^{2+}	-9.0 ± 0.2	-7.2 ± 0.2	-6.7 ± 0.2	-5.38 ± 0.04
¹ Rimantadine*	-2.54 ± 0.02	-1.60 ± 0.03	-1.05 ± 0.01	0.30 ± 0.02
² Diethylamin	-4.61 ± 0.02	-4.24 ± 0.02	-3.78 ± 0.02	-2.77 ± 0.01
² Salsolidine	-3.52 ± 0.05	-2.95 ± 0.04	-2.59 ± 0.01	-1.70 ± 0.07
² Dibasol	-1.16 ± 0.03	-0.49 ± 0.01	0.11 ± 0.03	1.16 ± 0.03
³ Triethylamine	-3.26 ± 0.01	-3.48 ± 0.01	-3.20 ± 0.01	-3.09 ± 0.01
³ Quinine	-1.78 ± 0.04	-1.21 ± 0.04	-0.86 ± 0.03	-0.09 ± 0.01
³ Dimedrol	-0.25 ± 0.02	-0.12 ± 0.05	-0.01 ± 0.05	-0.05 ± 0.05
⁴ Tetraethylammonium	-1.97 ± 0.02	-2.76 ± 0.01	-2.80 ± 0.01	-3.89 ± 0.01
⁴ Tetrabutylammonium	1.87 ± 0.02	0.91 ± 0.02	1.02 ± 0.01	0.15 ± 0.01

* The superscript indicates the degree of substitution of the salt-forming nitrogen atom.

It can be seen that when TEHP is replaced by NPOE, a very strong decrease in the selectivity coefficients with respect to metal ions occurs. The greatest effect is achieved in case of most hydrophilic Li^+ cation which is due to a decrease in the solvating ability of NPOE, compared with TEHP, to Lewis acids. It is interesting that a series of selectivity with respect to alkali metal cations is completely reversed: for ISE with a membrane plasticized with NPOE, the maximum interfering effect is exerted by potassium ions and the minimum by lithium ions, while for ISE with a membrane plasticized with TEHP, the opposite sequence is observed. The ability of DBP and DBS to solvate Lewis acids is intermediate between NPOE and TEHP, and the selectivity coefficients change accordingly. The effect of the nature of the plasticizer on the selectivity of verapamil-SE for cations of physiologically active and aliphatic amines directly depends on the degree of substitution of the nitrogen atom in the corresponding amine. It is seen that the replacement of TEHP by NPOE causes a sharp decrease in the selectivity coefficients against the primary amine cation, rimantadine (by almost 3 decimal orders). In case of secondary amine cations (diethylamine, salsolidine, dibazole) corresponding change in the selectivity coefficients is about 2 decimal orders. With respect to the cations of

triethylamine and dimedrol, which, like verapamil, are tertiary amines, the effect of the nature of the plasticizer on the value of the selectivity coefficients is insignificant, while the selectivity coefficients against the quaternary ammonium cations of tetraethylammonium and tetrabutylammonium increase by about 2 orders of magnitude when TEHP as a membrane plasticizer is replaced by NPOE. A significant increase in the selectivity coefficient against quinine (tertiary amine) for the electrode with the membrane plasticized with TEHP is explained by the formation of a hydrogen bonds between hydrogen atom of hydroxyl group of quinine and phosphoryl oxygen atom of TEHP. In general, the influence of a nature of the plasticizer on the selectivity of verapamil-SE against amine cations with various degrees of substitution of nitrogen atom is consistent with previously established regularities [12, 15, 26] and is explained by the fact that the ability of ammonium cations to be solvated with highly basic solvents (which is TEHP) is most pronounced for amine cations with a lesser degree of substitution.

Reproducibility of potential and carrying out measurements when potential drift takes place. From Table 3 it is seen that a properly conditioned verapamil-selective electrode has a very good reproducibility of potential in solutions of verapamil of various concentrations. Before carrying out measurements, the electrode with a freshly prepared membrane was conditioned for 2 days in a 10^{-3} M solution of verapamil prepared against a background of 10^{-3} M phosphoric acid. Then the electrode potentials were alternately measured in verapamil solutions with a concentration of 10^{-4} M and 10^{-3} M. Before each measurement, the electrode was washed to the same fixed potential value with a solution of 10^{-5} M verapamil hydrochloride. Washing to a preset potential allows one to create the so-called “start line”, the same for all measurements, which improves reproducibility. The potential value was recorded exactly after 2 min. Electrodes with membranes plasticized with other plasticizers are characterized by somewhat worse reproducibility of potential.

Table 3

The reproducibility of the potential of verapamil-SE with a membrane plasticized with NFOE

^a <i>E</i> , mV (<i>C</i> = 10^{-4} M)	54.7	54.7	54.4	54.7	54.5	54.4	54.3	54.6	54.5	54.4
^b <i>E</i> , mV (<i>C</i> = 10^{-3} M)	111.3	111.2	111.0	111.1	111.0	110.8	110.7	110.9	110.8	110.6
^c ΔE , mV	56.6	56.5	56.6	56.4	56.5	56.4	56.4	56.3	56.3	56.2

Footnote. Standard deviations were as follows: a) 0.15 mV; b) 0.22 mV; c) 0.13 mV.

It should be noted that such good reproducibility of the potential is observed only for electrodes that were not previously in contact with verapamil solutions at pH above 6. For electrodes that were in such a contact (when studying the *E* – pH dependence), a rather strong potential drift (of the order of 0.5–1.0 mV per minute) was observed. Nevertheless, even these electrodes are suitable for practical

measurements with the following algorithm: sequential measurement of the potential in a standard solution, then in the sample one and again in a standard one. Each measurement is preceded by washing to a preset potential value. The concentration of verapamil in the sample solution is calculated by the formula

$$C_x = C_{st} \cdot 10^{\frac{E_x - E_{st}}{S}}, \quad (3)$$

where C_x is the concentration in the sample solution; C_{st} is the concentration in the standard solution; E_x is the potential in the analyzed solution; E_{st} is the average of two successively measured potentials in the standard solution. The standard deviation of the verapamil determination in the model solution with the concentration of 46.2 mg/dm³, calculated from the results of 10 measurements, is 1.0 %, the deviation of the determined value from the nominal concentration is 0.96 %. The obtained accuracy characteristics thoroughly satisfy the requirements for the accuracy of pharmacopoeial methods (2 % RE).

CONCLUSIONS

It was found that over the entire set of characteristics of studied electrodes an electrode with a membrane plasticized with NPOE is the best. For the first time, the effect of pH on the potential of verapamil-SE caused by the partition of the molecular form of verapamil between phases of the solution and the membrane was studied in real time. It was established that when performing measurements in solutions with insufficiently low pH values, a drift of potential is observed. This effect is explained by the partition of the molecular form of verapamil between the sample solution and the membrane and its subsequent re-extraction into the aqueous solution.

Therefore, the most important condition for good operation of the electrode can be formulated as follows: no contact of the electrode with verapamil-containing solutions at a pH that does not guarantee the absence of verapamil extraction into the membrane. If such contact nevertheless occurred, the algorithm with alternating potential measurement in standard and sample solutions under strictly fixed measurement time conditions in each solution makes it possible to almost completely eliminate the influence of the potential drift on the determination results.

REFERENCES

1. *Baiulescu G. E., Coshofrec V. V.* Applications of ion-selective membrane electrodes in organic analysis. New York : Halsted, 1977.
2. *Cosofret V. V.* Analytical control of drug-type substances with membrane electrodes // *Ion-Sel. Electrode Rev.* 1981. Vol. 2, № 2. P. 159–218.
3. *Cosofret V. V., Buck R. P.* Drug-type substances analysis with membrane electrodes // *Ion-Sel. Electrode Rev.* 1984. Vol. 6, № 1. P. 59–121.
4. *Cosofret V. V., Buck R. P.* Pharmaceutical applications of membrane sensors. Boca Raton, Fl: CRC, 1992.

5. *Stefan R. I., Baulescu G. E., Aboul-Enein H. Y.* Ion-selective membrane electrodes in pharmaceutical analysis // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1997. Vol. 27, № 4. P. 307–321.
6. *Stefan R. I., van Staden J. F., Aboul-Enein H. Y.* Electrochemical sensors in bioanalysis. New York : Marcel Dekker Inc., 2001.
7. *Kharitonov V. S.* Ion-selective electrodes in medicinal drug determination // *Russ. Chem. Rev.* 2007. Vol. 76, № 4. P. 361–395.
8. *Gupta V. K., Nayak A., Agarwal S., Singhal B.* Recent advances on potentiometric membrane sensors for pharmaceutical analysis // *Comb. Chem. High Throughput Screening.* 2011. Vol. 14, № 4. P. 284–302.
9. *Lenik J.* Application of PVC in construction of ion-selective electrodes for pharmaceutical analysis: a review of polymer electrodes for nonsteroidal, anti-inflammatory drugs // *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies: Processing and Applications.* 2015. Vol. 2. P. 195–227.
10. *Mohamed H. M.* Screen-printed disposable electrodes: pharmaceutical applications and recent developments // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2016. Vol. 82. P. 1–11.
11. State pharmacopoeia of the Republic of Belarus, Sheryakov A. A., Ed., Vol. 3: Quality control of pharmaceutical substances. Minsk : Minskij gosudarstvennyj PTK poligrafii im. V. Horuzhej, 2009.
12. *Egorov V. V., Bolotin A. A.* Ion-selective electrodes for determination of organic ammonium ions: ways for selectivity control // *Talanta.* 2006. Vol. 79. P. 1107–1116.
13. *Katsu T., Ido K., Kataoka K.* Poly(vinyl chloride) membrane electrode for a stimulant, phentermine, using tris(2-ethylhexyl) phosphate as a solvent mediator // *Sens. Actuators, B.* 2002. Vol. 81, № 2–3. P. 267–272.
14. *Katsu T., Hirodo H.* Serotonin-selective membrane electrode made using the solvent mediator, S,S,S-tris(2-ethylhexyl)phosphorotrithioate // *Sens. Lett.* 2003. Vol. 1, № 1. P. 99–101.
15. *Egorov V. V., Bolotin A. A.* Effect of membrane composition on the selectivity of electrodes selective for alkylammonium ions with different degrees of substitution // *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61, № 3. P. 279–283.
16. *Novakovskii A. D., Egorov V. V.* Vlijanie neobmennyh jekstrakcionnyh processov na nizhnij predel obnaruzhenija amiodaron-selektivnogo jelektroda // *Analiticheskaja himija: novye razrabotki v ionometrii, jekstrakcii i medicinskoj laboratornoj diagnostike : sb. st. / Belarus : BSU ; redkol.: V. V. Egorov, A. L. Gulevich.* Minsk, 2018. P. 56–62. (in Rus.)
17. *Britton H. T. K., Robinson. R. A.* Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal // *J. Chem. Soc.* 1931. P. 1456–1462.
18. *Sokalski T., Zwickl T., Bakker E., Pretsch E.* Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes // *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. P. 1204–1209.
19. *Bakker E.* Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes // *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69, № 6. P. 1061–1069.
20. *Egorov V. V., Novakovskii A. D., Zdrachek, E. A.* An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems // *Anal. Chem.* 2018. Vol. 90. P. 1309–1316.
21. *Egorov V. V., Novakovskii A. D.* Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response // *Anal. Chim. Acta.* 2018. Vol. 1043. P. 20–27.

22. Progress in physical organic chemistry / S. G. Cohen, Jr. A. Streitwieser, R. W. Taft, Eds., New York : Interscience, 1963.

23. Hasegawa J., Fujita T., Hayashi Y. [et al.]. pKa determination of verapamil by liquid-liquid partition // J. Pharm. Sci. 1984. Vol. 73, № 4. P. 442–445.

24. Egorov V. V., Novakovskii, A. D., Zdrachek, E. A. A simple dynamic diffusion model of the response of highly selective electrodes: the effect of simulation parameters and boundary conditions on the results of calculations // Russ. J. Electrochem. 2018. Vol. 54. P. 381–390.

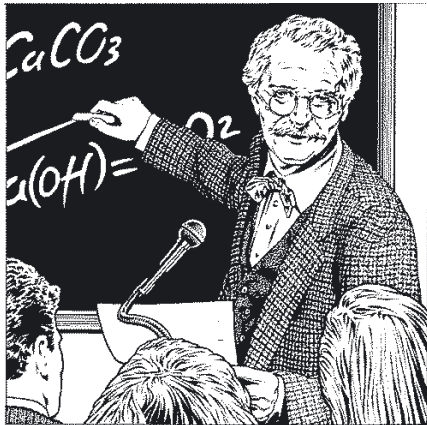
25. Egorov V. V., Novakovskii A. D., Zdrachek E. A. Modeling of the effect of diffusion processes on the response of ion-selective electrodes by the finite difference technique: comparison of theory with experiment and critical evaluation // J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. P. 793–802.

26. Egorov V. V., Astapovich R. I., Bolotin A. A. [et al.]. The influence of the plasticizer nature on the selectivity of ion-selective electrodes to physiologically active amine cations: Regularities and abnormalities // J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. P. 404–413.

Поступила в редакцию 02.09.2019

III

ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ



УДК 54:378

Е. И. ВАСИЛЕВСКАЯ, С. В. ВАЩЕНКО,
Н. Е. БОБОРИКО

**РЕЙТИНГОВАЯ ОЦЕНКА УЧЕБНЫХ
ДОСТИЖЕНИЙ СТУДЕНТОВ:
ОПЫТ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Обобщен опыт использования системы рейтинговой оценки для определения учебных достижений студентов, накопленный на химическом факультете Белорусского государственного университета. Приведен пример расчета рейтинга по дисциплине «Неорганическая химия». Результаты анализа успеваемости студентов химического факультета БГУ по этой дисциплине в 2014–2019 гг. показали, что использование рейтинговой системы дает объективную информацию о степени успешности обучения студентов. Установлено, что использование данной системы оценки мотивирует студентов к системной работе на протяжении всего семестра, позволяет более объективно и точно оценивать их знания, снижает психологическую напряженность в период подготовки к экзамену. Отмечена возможность осуществлять сквозное планирование учебной работы по дисциплине, корректировать скорость изучения отдельных тем, оперативно реагировать на вопросы, недостаточно понятные студентам.

The experience of using the rating system for assessing student academic achievements which is accumulated at the Faculty of Chemistry of the Belarusian State University, is summarized in the article. Calculation of rating for “Inorganic Chemistry” discipline is given as an example. The results of the analysis of academic performance of students in this discipline in 2014–2019 years have shown that the use of the rating system gives objective information about the degree of student learning success. It is established that the use of this system motivates students to work systematically throughout the semester, allows them to assess their knowledge more objectively and accurately, and reduces psychological tension during preparation for the exam. The ability is revealed to carry out end-to-end planning of academic work in the discipline, adjust the rate of studying individual topics, and respond promptly to questions that are not well understood by students.

Ключевые слова: качество образования; академические достижения студентов; рейтинговая система оценки; преподавание химии.

Keywords: quality of education; academic achievements of students; rating score system; chemistry teaching.

Переход к концепции образования на протяжении всей жизни и ориентация на потребителя, определяющего качество подготовки специалиста, требуют пересмотра не только содержания образования и способов его организации, но и оценки качества образования в целом и для каждого обучающегося в отдельности. В соответствии с документами Болонского процесса (Болонская декларация, 1999; Пражское коммюнике, 2001) сопоставление учебных программ и оценку результатов образовательного процесса предлагается осуществлять на уровне фиксируемых образовательными стандартами профессиональных компетенций и «стержневых» квалификаций. Для оценки академических достижений студентов в разных странах используются различные подходы: оценка, выраженная в буквах (например, от А до F); ранжированная оценка (например, от 1 до 10); оценка, выраженная в процентах, как отношение числа правильных ответов к общему числу ответов (например, от 20 до 100) [1–4].

Широкое распространение в учебном процессе получили рейтинговая система оценки успеваемости по отдельному предмету и оценка достижений студентов в целом. Рейтинговая система оценки знаний в той или иной форме применяется во многих университетах Европы и Америки, в странах Африки, где сохранились системы обучения бывших метрополий, в Российской Федерации, Беларуси. Обычно под рейтингом понимается «накопленная оценка» или «оценка, учитывающая предысторию». Следует подчеркнуть, что рейтинговая система оценки знаний – это не просто замена традиционной 10-балльной системы многобалльной, это другая форма организации учебной работы студентов и форм ее контроля. Система нацелена на активизацию самостоятельной работы и оценку этой деятельности на каждом этапе обучения.

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методологическая основа данного исследования – интегративный подход, позволяющий объединить результаты исследования многолетнего использования рейтинговой системы с целью повышения качества подготовки специалистов-химиков.

Для решения поставленных задач применялись следующие методы: анализ научно-методических публикаций по теме, изучение академических достижений студентов, опрос преподавателей и студентов для получения обратной связи об эффективности использования рейтинговой системы в учебном процессе по химии. Проанализированы результаты академических достижений студентов химического факультета БГУ в 2014–2019 гг. Проведено анке-

тирование преподавателей БГУ и ряда других учреждений высшего образования Беларуси, в котором в свободной форме предлагалось указать сильные и слабые стороны рейтингового подхода. В анкетировании принимали участие 20 преподавателей в 2009, 28 – в 2012 и 18 – в 2019 г. Их мнение по поводу достоинств и недостатков рейтинговой системы оценки академических достижений студентов приведены на рис. 1 и 2.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ИСПОЛЪЗУЕМОЙ РЕЙТИНГОВОЙ СИСТЕМЫ

С конца 1990-х гг. на химическом факультете БГУ разрабатывали, апробировали и внедряли систему рейтингового контроля учебных достижений студентов [5–9]. В ходе этой работы в учебных группах рассматривали и апробировали различные подходы к проверке учебных достижений студентов, заключающейся в текущем контроле и текущей аттестации. Текущий контроль осуществляли несколько раз в течение семестра в зависимости от объема изучаемой дисциплины. Формами текущего контроля были письменные контрольные работы, тесты, рефераты, эссе, коллоквиумы и др. Выставляли также кумулятивную оценку за работу на практических или лабораторных занятиях.

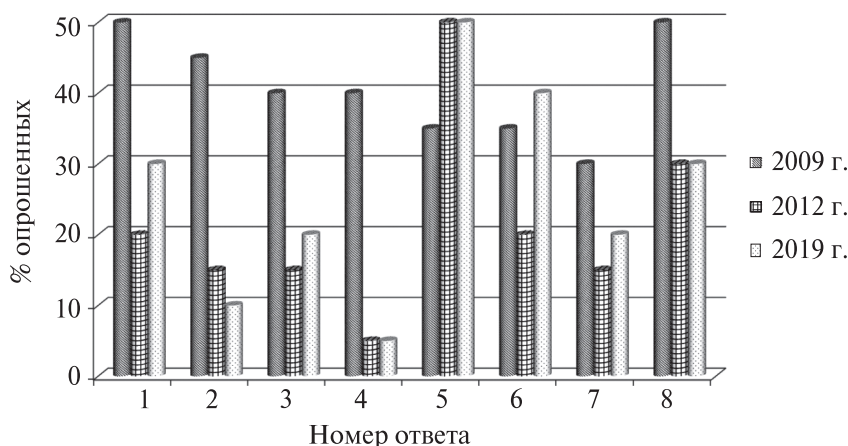


Рис. 1. Мнение преподавателей относительно достоинств использования рейтингового метода. Номера ответов: 1 – обеспечивает сквозное планирование учебной работы по дисциплине; 2 – повышает доверие студентов к итоговой оценке; 3 – способствует индивидуализации учебного процесса; 4 – исключает случайные оценки на экзамене; 5 – стимулирует регулярную работу студентов над изучаемым материалом; 6 – объективно ранжирует студентов по знаниям; 7 – повышает активность студентов; 8 – обеспечивает единый подход ко всем студентам

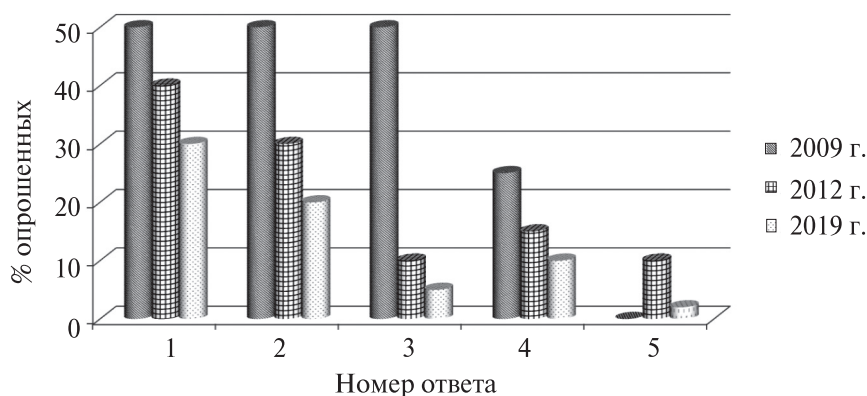


Рис. 2. Мнение преподавателей относительно недостатков использования рейтингового метода. Номера ответов: 1 – требует большой подготовительной работы преподавателя; 2 – необходимо четкое согласование деятельности коллектива преподавателей; 3 – не востребованность рейтинга; 4 – психологический дискомфорт для студентов с низким рейтингом; 5 – отсутствие нормативных документов

Следует отметить, что реализуемый на химическом факультете БГУ подход хорошо коррелирует с предложенной в работе [10] идеей «стандартизированной оценки» (standards-based grading – SBG). При использовании SBG вместо единой общей оценки содержание учебного предмета разбивается на ряд концепций, которые студенты должны освоить к концу курса. Преподаватели отслеживают успеваемость обучающихся, дают соответствующую обратную связь и адаптируют задания для реализации персональных учебных траекторий.

Одной из особенностей используемой на химическом факультете БГУ рейтинговой системы является возможность варьирования ее некоторых параметров. Этими параметрами являются: максимальное и зачетное число баллов по каждому контрольному мероприятию, их сроки. Значение этих параметров выбирает кафедра, обеспечивающая преподавание соответствующих дисциплин. Кафедра может также предусмотреть нормы штрафа за опоздание сдачи работы или невыполнение контрольного мероприятия в срок, а также возможность повышения рейтинга за счет необязательных контрольных мероприятий: участие в олимпиаде, написание и защита реферата и др. По конкретной дисциплине рейтинг можно вести в любой произвольной шкале, но итоговый выражается в процентах от максимального числа баллов (т. е. в 100-балльной шкале). Все «правила игры» студенту объявляются заранее, и они не меняются в течение семестра.

Например, по курсу «Неорганическая химия» в течение первого семестра принята такая система подсчета рейтинга студента:

- контрольная работа, завершающая тему, – 30 баллов. Количество заданий в работе определяется их сложностью, при этом каждое задание оценивается

от 3 до 10 баллов. В варианте работы может быть, например, три задания по 10 баллов или шесть заданий по 5 баллов. В каждом задании также осуществляется оценка в баллах отдельных действий. Всего в семестре пять контрольных работ, и максимальная сумма за их выполнение составляет 150 баллов;

- итоговая контрольная работа, которая проводится одновременно для студентов всего курса, оценивается в 30 баллов (шесть задач по 5 баллов);

- активное участие в практических занятиях по каждой теме позволяет студентам получить от 1 до 5 баллов (выступление по существу большинства вопросов). Всего восемь тем, максимальная сумма — 40 баллов;

- работа на семинарских занятиях оценивается интегрально в 50 баллов;

- коллоквиум по теме «*p*-Элементы VIIA и VIA групп», которая не рассматривается на семинарских занятиях, оценивается в 30 баллов;

- работа на лабораторном практикуме позволяет получить 50 баллов (невысокая оценка этого вида работы связана с отсутствием у студентов 1-го курса — вчерашних школьников — достаточных навыков работы в химической лаборатории).

Максимальное количество баллов за семестр равно 370.

Полученные баллы в конце семестра приводятся в 100-балльной шкале, т. е. выражаются в процентах от максимальной суммы баллов. Для допуска к экзамену необходимо набрать не менее 40 баллов по 100-балльной шкале.

Во втором семестре по этой же дисциплине подход к расчету баллов рейтинга меняется, возрастает значимость лабораторного практикума. Студенты выполняют индивидуальные задания по синтезу неорганических соединений с использованием известных методик (всего 8 синтезов, по 10 баллов каждый). В конце семестра выполняется зачетный синтез: студенты самостоятельно находят методику, обсуждают ее с преподавателем, выполняют синтез и изучают свойства полученного вещества (20 баллов). Лабораторный практикум оценивается в 100 баллов.

Контрольные работы в этом семестре оцениваются в 160 баллов, участие в практических занятиях (семинарах) — 20 баллов, сдача коллоквиумов — 40 баллов. Максимальное количество баллов за этот семестр равно 320. Студенты могут получить дополнительно 20 баллов за участие в научной студенческой конференции.

Итоговая (результатирующая) оценка по дисциплине является интегральным показателем, формируемым на основе рейтинговой оценки студента в семестре и текущей аттестации (экзамена). Вклад текущего рейтинга в итоговую оценку по дисциплине по решению кафедры может меняться в зависимости от специфики учебной дисциплины и составлять от 30 до 60 %.

Например, по курсу «Неорганическая химия» рейтинг за семестр входит в итоговую оценку с коэффициентом 0,3, а ответ на экзамене — с коэффициентом 0,7. Итоговая оценка по данной дисциплине в процентном содержании определяется:

$$И = 0,3 P + 0,7 Э,$$

где P – процентное содержание оценки текущего рейтинга; $Э$ – процентное содержание экзаменационной оценки.

На экзамене можно предусмотреть пакет дополнительных вопросов и заданий, за счет которых студент может повысить свой рейтинг. Важно отметить, что если студент за ответ на экзамене получает неудовлетворительную оценку, то текущий рейтинг (P) приравнивается к нулю и не учитывается в итоговой оценке. С нашей точки зрения, экзамен (зачет) в конце семестра является необходимым звеном в процессе обучения, которое не могут заменять контрольные мероприятия по отдельным модулям курса. Как правило, только готовясь к экзамену, студент начинает видеть дисциплину в целом.

В рамках рейтинговой системы экзамен и зачет сближаются по своей значимости, поскольку и в том и в другом случае знания студентов оцениваются количественно.

Следует отметить, что наряду с рейтингом студента по отдельному предмету могут также определяться:

- совокупный рейтинг, отражающий успеваемость студента по всем предметам, изучаемым в данном семестре;
- заключительный рейтинг за цикл родственных дисциплин, изучаемых в течение определенного периода;
- интегральный рейтинг, отражающий успеваемость студента в целом в течение какого-то периода или за все время обучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыт работы химического факультета БГУ показал, что использование рейтинговой системы оценки академических достижений студентов имеет ряд преимуществ. Во-первых, она учитывает текущую успеваемость студента и тем самым значительно активизирует его самостоятельную работу; во-вторых, более объективно и точно оценивает знания студента за счет использования многобалльной шкалы оценок; в-третьих, позволяет получать подробную информацию о выполнении каждым студентом графика самостоятельной работы.

Рассматриваемая система позволяет получать объективную информацию о степени успешности обучения студентов относительно предыдущих собственных достижений и относительно друг друга, помогает отслеживать развитие способностей и компетентностей каждого обучаемого. Уже по истечении двух-трех месяцев обучения формируются массивы студентов по прогностическому показателю: претендентов на высокие баллы и тех студентов, которые отстают от учебного плана и могут остаться неаттестованными. Ранний прогноз позволяет внести корректировку в дальнейшее обучение. Рейтинговая система стимулирует более интенсивную работу сильных студентов, вводя при этом элемент состязательности, с одной стороны, и способствует формированию большей уверенности на этапах итогового контроля у слабых студентов, регу-

лярно работавших на протяжении семестра, с другой стороны. В опросах студентов, проведенных в 2017–2019 гг., они отмечали, что информация о текущем рейтинге «мотивирует к системной работе на протяжении всего семестра»; позволяет «заранее выявить пробелы в своих знаниях», сопоставить собственные достижения и результаты с результатами коллег по академической группе, «снизить волнение и психологическую напряженность в период подготовки к экзамену»; «исключает элемент случайности на экзамене»; повышает объективность итоговой оценки.

В ходе данного исследования мы сравнили рейтинговую оценку (Р), оценку на экзамене (Э) и итоговую оценку (И) по дисциплине «Неорганическая химия» для группы студентов специальности «Химия лекарственных соединений» химического факультета БГУ, полученные ими весной 2017 г. Проведенный анализ показал, что у большей части студентов наблюдается хорошая корреляция текущей рейтинговой оценки и оценки, выставленной экзаменатором: разность этих оценок не превышает одного балла ($P - Э \leq 1$). У трех студентов из 25 экзаменационная оценка оказалась значительно ниже рейтинговой, однако наличие более высокой рейтинговой оценки позволило немного повысить итоговый балл.

Интересным оказывается сравнение рейтинговой оценки по неорганической химии в той же группе студентов (весна 2017 г.) с их средним баллом успеваемости по результатам пяти сданных впоследствии сессий (апрель 2019 г.). Средняя успеваемость лучше коррелирует с рейтинговой оценкой, отражающей работу студента в семестре, нежели с оценкой экзаменатора. Здесь можно отметить две возможные причины: субъективная требовательность конкретного экзаменатора, когда оценки по дисциплине оказываются чуть ниже средневзвешенной успеваемости, либо снижение волнения студентов на экзаменах к концу 3-го курса, что приводит к постепенному выравниванию их экзаменационных оценок с оценкой текущих знаний, показанных в более спокойной обстановке.

Надо отметить, что средний балл широко используется в разных странах для оценки учебных достижений по всем дисциплинам, изученным студентом за весь период обучения по образовательной программе к моменту определения рейтинга. Чаще всего средний балл рассчитывается как отношение суммы всех оценок к количеству дисциплин. Более корректным является способ расчета среднего балла с учетом затраченного на каждый предмет времени (GPA – Grade Point Average). По российской и европейской шкале GPA может принимать значение от 0.0 до 5.0, по американской – от 0.0 до 4.0.

Интересно, что в свое время на химическом факультете БГУ было предложено при подсчете суммарного числа баллов, набираемых студентом за определенный период обучения, учитывать различные дисциплины с разным «весовым коэффициентом», в зависимости от их объема, сложности и значимости в профессиональной подготовке [6]:

- 1) фундаментальные профессиональные (химические) дисциплины (коэффициент – 1);
- 2) общепрофессиональные дисциплины (коэффициент – 0,8);
- 3) дисциплины специализации (коэффициент – 0,7);
- 4) социально-гуманитарные дисциплины (коэффициент – 0,5).

В пятый блок включаются баллы, учитывающие участие студентов в научной работе: публикацию тезисов докладов, статей, участие в конференциях и смотрах студенческих научных работ.

На протяжении исследования изменилось и мнение преподавателей относительно использования рейтинговой системы оценки академических достижений студентов. В опросах, проведенных в 2009–2012 гг., преподаватели акцентировали внимание на трудностях, связанных с координацией подходов и методов обучения, разработкой нормативной документации, подготовкой единого банка заданий. После длительного этапа апробации чаще отмечаются достоинства рейтинговой системы, в частности обеспечение сквозного планирования учебной работы по дисциплине, возможность корректировать скорость изучения отдельных тем, оперативно реагировать на вопросы, недостаточно понятные студентам, и др. (см. рис. 1, 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование рейтинговой системы оценки академических достижений приводит к повышению мотивации студентов к активному и равномерному освоению образовательной программы за счет дифференциации оценки их учебной работы. При этом возможно использование ряда дополнительных стимулов с учетом рейтинговой оценки студентов: назначение дифференцированных и именных стипендий, надбавок к стипендиям; преимущество при отборе студентов на учебные дисциплины с ограниченным количеством мест; право на изучение части специальных курсов по индивидуальной программе (например, при рейтинге выше 70 % от максимального); рекомендации на зарубежные командировки; распределение в аспирантуру и преимущества при выборе места работы. Одновременно преподаватель получает оперативную и объективную информацию о качестве и результативности обучения, а также о персональных учебных достижениях студентов. В целом это приводит к повышению уровня организации образовательного процесса на факультете.

Несмотря на имеющиеся достижения, рейтинговая система оценки академических достижений студентов, используемая на химическом факультете БГУ, находится в постоянном развитии. Сегодня обсуждаются вопросы о подходе к оцениванию работы студентов при использовании инновационных образовательных технологий [11–13], об определении процедуры обратной связи, позволяющей оценить качество реализации образовательных программ на факультете в целом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Hoge R. D., Coladarci T.* Teacher-Based Judgments of Academic Achievement: A Review of Literature [Electronic resource] // Review of Educational Research. 1989. Vol. 59, № 3. P. 297–313. URL: <http://www.jstor.org/stable/1170184> (date of access: 11.03.2019).
2. *Linn R. L.* A century of standardized testing: Controversies and pendulum swings // Educational Assessment. 2001. Vol. 7, № 1. P. 29–38.
3. *Егембердиева Г. А., Смагулова Д. А., Василевская Е. И., Халецкий В. А.* Рейтинговая система контроля и оценки учебных достижений в вузах Казахстана и Беларуси // Инновационные технологии в системе дополнительного образования взрослых : сб. науч. ст. Брест, 2012. С. 55–61.
4. *Guskey T. R., Roy P., Von Frank V.* Reaching the Highest Standard in Professional Learning: Data. Thousand Oaks, CA : Corwin Press & Learning Forward, 2014.
5. *Каратаева Т. П.* Рейтинговая система в организации учебного процесса // Выш. шк., 2001. № 5. С. 59–62.
6. *Каратаева Т. П.* Рейтинговая оценка учебной работы студентов как фактор повышения качества образования // Оценивание: образовательные возможности : сб. науч.-метод. ст. Минск : БГУ, 2006. Вып. 4. С. 107–115.
7. *Савицкая Т. А., Черепенников М. В.* Количественная сторона конструирования морфологии рейтинга // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 247–253.
8. *Василевская Е. И., Каратаева Т. П., Свиридова Т. В.* Рейтинговая система оценки достижений в учебном процессе: плюсы и минусы // ТехноОбраз'2009 : материалы междунар. науч.-практ. конф. Гродно, 2009. С. 256–259.
9. *Кондрев В. С., Онищук А. В., Андрончик К. А., Мельситова И. В.* О построении рейтинговой системы оценки результатов учебной деятельности по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов химических специальностей // Актуальные проблемы химического образования в средней и высшей школе : сб. науч. ст. Витебск, 2018. С. 240–242.
10. *Guskey T. R., Jung L. A.* Answers to essential questions about standards, assessments, grading, reporting. Thousand Oaks, CA : Corwin Press, 2013.
11. *Bryan C., Clegg K.* Innovative Assessment in Higher Education: A Handbook for Academic Practitioners: second edition. Routledge: London and New York, 2019.
12. *Sambell K., McDowell L., Montgomery C.* Assessment for learning in higher education. Routledge, 2013.
13. Measuring Innovation in Education 2019 [Electronic resource]. URL: https://www.oecd-ilibrary.org/education/measuring-innovation-in-education-2019_9789264311671-en;jsessionid=psESXWwqC_I7DJaoXEbN6dU.ip-10-240-5-17 (date of access: 11.03.2019).

Поступила в редакцию 27.08.2019

*УДК 378.147, 543, 546, 547***Е. Н. МИЦКЕВИЧ, А. Л. КОЗЛОВА-КОЗЫРЕВСКАЯ,
Н. Г. ВАСИЛЬЕВА, А. Н. ТРЕБЕНОК****ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ
ИНОСТРАННЫХ СТУДЕНТОВ
В БЕЛОРУССКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ***Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка, Минск, Беларусь*

Тенденция расширения экспорта образовательных услуг требует от белорусских вузов совершенствования организации учебного процесса: использования новых педагогических технологий, новой научной информации, создания системы международного сотрудничества. В статье обобщены особенности преподавания химических учебных дисциплин иностранным студентам специальности «Биология и химия» факультета естествознания Белорусского государственного педагогического университета имени Максима Танка. Рассмотрены основные принципы организации учебного процесса по химическим дисциплинам «Общая и неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», позволяющие привить иностранным студентам навыки самостоятельной работы и обеспечить уровень знаний, необходимый для успешной профессиональной деятельности.

A trend in expanding the export of educational services requires Belarusian universities to improve the organization of the educational process using new pedagogical technologies, new scientific information, and creating an international cooperation system. The features of teaching chemical subjects to foreign students of the specialty "Biology and Chemistry" at the Faculty of Natural Sciences of Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank are summarized. Basic principles of the educational process organization in chemical disciplines "General and Inorganic Chemistry", "Analytical Chemistry" and "Organic Chemistry" are considered. These principles allow foreign students to instill the skills of independent work and provide the level of knowledge necessary for successful professional activity.

Ключевые слова: международное сотрудничество; учебный процесс; иностранные обучающиеся; факультет естествознания; диагностическое тестирование.

Keywords: international cooperation; educational process; foreign students; faculty of natural sciences; diagnostic testing.

На факультете естествознания Белорусского государственного университета имени Максима Танка (БГПУ) основной контингент иностранных студентов — граждане Туркменистана. Интеграция в систему международных экономических отношений, индустриализация требуют от руководства Тур-

кменистана обеспечения всех сегментов экономики специалистами высшей квалификации, поэтому сфера образования — один из важнейших приоритетов государственной политики. Однако получить высшее образование в своей стране могут немногие выпускники школ [1], что связано в основном с косвенными причинами (ограниченное число мест при приеме в вузы, повышенный спрос на отдельные специальности и т. п.). В связи с этим в настоящее время выпускники школ Туркменистана широко используют возможность получать высшее образование в университетах других государств [2], в том числе в Беларуси. Так, в 2019/20 учебном году на 1-м курсе факультета естествознания БГПУ учатся 275 студентов, из которых 151 — граждане Туркменистана.

При работе с иностранными студентами следует учитывать не только уровень базовой подготовки, но и различия в системах среднего образования, психологический аспект слабой адаптации к жизни в чужой стране, языковой барьер, национальные особенности, что отмечают и авторы статьи [3].

С целью определения уровня знаний первокурсников-иностранцев проводится вводное диагностическое тестирование по предметам специальности (биология; химия или география), а также по русскому языку. По результатам тестирования в текущем учебном году на факультете естествознания доля первокурсников с низким уровнем владения русским языком составила 70 %.

Учебные планы, утвержденные Министерством образования и науки Туркменистана для учреждений высшего образования, а именно преподавания химических дисциплин, созвучны с планами, утвержденными Министерством образования Республики Беларусь [1], техника проведения лабораторных и практических занятий в наших учреждениях кардинально не отличается [4–6]. В связи с тем, что и программа школьного курса химии у иностранных студентов во многом совпадает с нашей, трудности с освоением материала вузовской программы мы связываем с плохим знанием русского языка: большинству очень сложно усваивать необходимый объем нового материала, особенно при восприятии на слух.

Для всех иностранных студентов учебным планом предусмотрены занятия по учебной дисциплине «Русский язык как иностранный» на 1–2-м курсах в количестве 240 ч, т. е. параллельно с изучением дисциплин специальности, в том числе химических (табл. 1).

Таблица 1

Распределение по семестрам некоторых химических дисциплин и русского языка специальности «Биология и химия»

Учебная дисциплина	Курс/семестр				
	1/1	1/2	2/3	2/4	3/5
Общая и неорганическая химия	+	+	+	—	—
Органическая химия	—	+	+	+	+
Аналитическая химия	—	—	+	—	—
Русский язык как иностранный	+	+	+	+	—

Этот факт приходится учитывать всем преподавателям, особенно тем, кто работает со студентами 1-го курса. Так, в первом семестре предусмотрено 16 ч лекций, 18 ч — практических и семинарских занятий и 16 ч — лабораторных работ по общей и неорганической химии, что позволяет иностранным студентам плавно войти в рабочий режим. Это время мы используем не только для изучения химии, но и для усвоения основных терминов, понятий, названий лабораторной посуды и оборудования на русском языке.

Как известно, учебная дисциплина «Общая и неорганическая химия», с одной стороны, призвана подготовить студентов к изучению более специализированных предметов, с другой — направлена на развитие и обобщение имеющихся знаний по основным разделам химии, входящим в школьный курс (на качественно новом уровне), их закрепление и оформление в более целостную систему. Наш опыт показывает, что для успешного усвоения материала первокурсникам-иностранцам на первых же занятиях необходимо давать для запоминания символы, русские и латинские названия элементов; формулы и названия ряда неорганических кислот и их кислотных остатков, с последующей проверкой. Кроме того, следует учитывать, что большинство иностранных студентов не знакомы с принятой в нашей стране системой обозначений, поэтому им также сообщают перечень символов, названий, расчетных формул, единиц измерения основных физических и химических величин. Эту информацию очень удобно представлять в таком виде, как показано в табл. 2, и дополнять по мере необходимости.

Таблица 2

Физические и химические величины

Название	Формулы для вычисления	Единицы измерения	Примечание
Масса, m	$m(X) = n(X) \cdot M(X)$	г, кг	1 кг = 1000 г
Объем, V	Для газов $V = n \cdot V_m$ Для жидкостей и растворов $V = \frac{m}{\rho}$	см ³ , дм ³	1 дм ³ = 1000 см ³
Количество вещества, n	$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}, n(X) = \frac{N(X)}{N_A},$ $n(X) = \frac{V(X)}{V_m}$	моль, кмоль	1 кмоль = 1000 моль

Мы считаем рациональным и результативным широкое использование схем, таблиц, формул для решения задач и графических схем как при изложении нового материала на лекциях, так и при проведении практических и лабораторных занятий, а также организации самостоятельной работы студентов.

Очень важно подробно рассматривать каждое расчетное действие, точно формулировать мысль и тщательно подбирать слова, особенно на 1-м курсе. Это существенно снижает интенсивность подачи материала, а потому студентам заранее предоставляются перечень вопросов и примеры расчетных задач, которые планируется разбирать на предстоящем занятии. Образцы решения типовых задач тоже приводятся либо дается ссылка на соответствующие страницы учебника. В целях своевременного информирования студентов преподаватели используют свои блоги на сайте Белорусского государственного педагогического университета, СДО Moodle факультета либо группы в Viber.

Базовыми принципами организации педагогического процесса при изучении химических дисциплин на практических занятиях, семинарах, лабораторных работах являются индивидуализация и дифференциация обучения. К примеру, на практических занятиях по учебной дисциплине «Общая и неорганическая химия» более сильные студенты работают самостоятельно, каждый в своем темпе, разбирая непонятные вопросы с преподавателем индивидуально. С иностранными же студентами работа проводится фронтально, задачи разбираются у доски. Таким образом, базовые, типовые задачи усваиваются даже слабыми студентами, а более сильным предоставляются задания более сложные, что развивает умение и стремление учиться самостоятельно.

Одна из задач лабораторного практикума по общей химии — научить студентов приемам работы с веществами, химической посудой и оборудованием. В связи с этим при работе в лаборатории первокурсники-иностранцы постепенно составляют своеобразный глоссарий (схематичные изображения, названия различных предметов химической посуды и оборудования), который расширяется по мере необходимости. Преподаватели аналитической и органической химии отмечают, что иностранные студенты в итоге отличаются аккуратностью и точностью в выполнении работ по этим предметам.

Лабораторные практикумы по всем указанным выше химическим дисциплинам выполняются преимущественно фронтальным способом — все работают над одной темой с обязательным обсуждением в конце занятия полученных результатов. При этом студенты в лаборатории разбиваются на группы по 2–3 человека таким образом, чтобы в каждой мини-группе один человек хорошо владел русским языком. Итоговый отчет о проделанной экспериментальной работе оформляется совместно по окончании занятий, что способствует развитию у иностранных студентов русской речи, вырабатывает чувство коллективизма и параллельно позволяет решить психологическую проблему адаптации иностранных обучающихся к студенческому коллективу.

Преподавателями и тьюторами факультета из числа хорошо успевающих студентов разработаны и внедрены в учебный процесс опорные схемы по подготовке к лабораторным работам по аналитической химии. Предназначены эти задания в основном для самостоятельной работы иностранных студентов на этапе самоподготовки к лабораторным работам; выполнены в виде пошаговых наглядных интерактивных модулей согласно учебному пособию [7]. Иллюстра-

ционная часть (рис. 1) выполнена с помощью графических химических редакторов пакета ChemOffice и наполнена интерактивностью посредством возможностей веб-сервиса интерактивных заданий и упражнений LearningApps.org. Это один из наиболее доступных интерактивных модулей, который можно использовать в различных формах организации учебной и самостоятельной деятельности и на разных этапах обучения [8, 9].

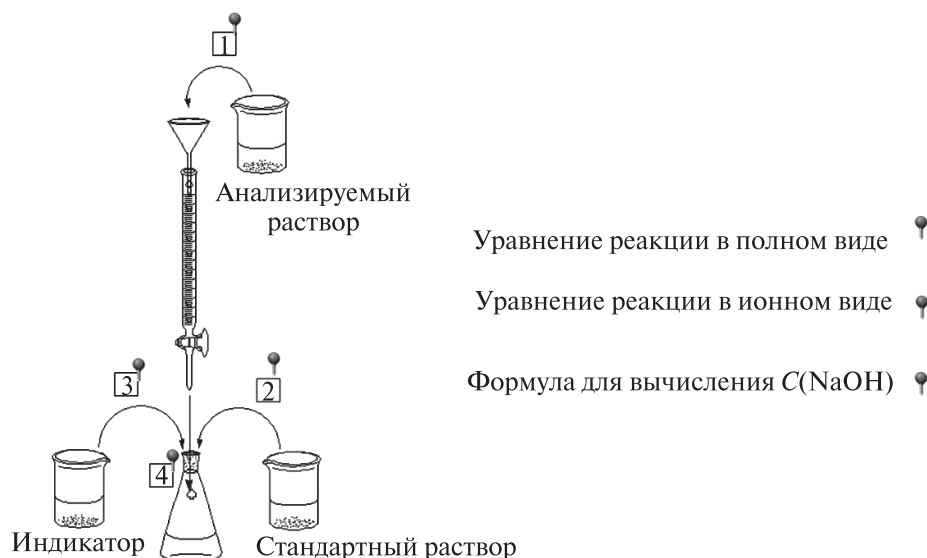


Рис. 1. Пример опорной схемы для подготовки к лабораторной работе по теме «Стандартизация раствора щелочи по соляной кислоте»

Каждому заданию присвоен индивидуальный QR-код, который размещен в СДО Moodle факультета в разделе изучаемой дисциплины для удобного поиска и возможности выполнения заданий на этапе подготовки к лабораторным занятиям с помощью различных устройств (компьютер, смартфон, планшет) в любом удобном месте.

Эффективность такого подхода подтверждена преподавателями, сравнивающими уровень готовности иностранных обучающихся к выполнению лабораторных работ путем устного индивидуального опроса на этапе получения допуска к выполнению лабораторных работ, а также отзывами самих иностранных студентов. Сейчас мы ведем работу по подготовке рабочих тетрадей для выполнения иностранными студентами лабораторных работ по указанным дисциплинам, в которых описание выполнения работ сопровождается рисунками и кратким переводом на туркменский язык.

К вопросу обучения иностранных студентов по дисциплине «Аналитическая химия» мы подходим с позиций тех знаний и умений, которыми они овладели на 1-м курсе.

Результаты проведенных рейтинговых мероприятий показали, что 70 % иностранных обучающихся получили удовлетворительные оценки. Сложности у них вызывает решение следующих задач: вычисление гравиметрического фактора, молярной и массовой растворимости; анализ относительных и абсолютных ошибок; расчет количества осадителя и объема промывной жидкости в гравиметрическом анализе, а также расчет концентраций растворов, титра; вычисление по уравнениям в методах обратного и заместительного титрования в титриметрическом анализе.

Выход из создавшейся ситуации мы видим в проведении дополнительных занятий с такими студентами перед изучением новых тем и входящего тестового контроля накануне рейтинговых контрольных работ. Тестовые задания (с обоснованными ответами) по аналитической химии составлены по разделам: теоретические основы аналитической химии, качественный химический анализ, химические и инструментальные методы анализа. Их мы используем для контроля знаний студентов как при изучении отдельных тем, так и при подготовке к экзамену по аналитической химии. В случае неверного ответа преподаватель показывает правильное решение с обоснованием пути решения. Например, представим тест по теме «Протолитические равновесия».

1. Что такое водородный показатель?

1) отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода;

2) концентрация ионов водорода;

3) логарифм концентрации ионов водорода;

4) сумма концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов.

Ответ: 1) – Это отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Водородный показатель указывает на кислотность среды и обозначается pH.

2. pH 0,1 М раствора хлороводородной кислоты равен:

1) 4;

2) 3;

3) 2;

4) 1.

Ответ: 4) – Хлороводородная кислота относится к сильным кислотам, поэтому молярная концентрация ионов водорода равна молярной концентрации кислоты: $\text{pH} = -\lg c(\text{HCl})$; $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$.

3. Значение pH 0,01 М раствора хлороводородной кислоты равно:

1) 4;

2) 3;

3) 2;

4) 1.

Ответ: 3) – Хлороводородная кислота относится к сильным кислотам, поэтому молярная концентрация ионов водорода равна молярной концентрации кислоты: $\text{pH} = -\lg c(\text{HCl})$; $\text{pH} = -\lg 0,01 = 2$.

4. Значение pH $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислоты равно:

1) 4;

2) 3;

3) 2;

4) 1.

Ответ: 2) – Азотная кислота относится к сильным кислотам, поэтому в растворе ионизируется полностью. Следовательно, молярная концентрация ионов водорода равна молярной концентрации кислоты. Водородный показатель такого раствора равен отрицательному десятичному логарифму молярной концентрации азотной кислоты: $\text{pH} = -\lg(1 \cdot 10^{-3}) = 3$.

Четыре подобных варианта теста для каждого обучаемого затем меняются между ними для полного закрепления изученной темы.

Для желающих повысить свой уровень подготовки по химии организуются дополнительные занятия в группах из 5–6 человек, для проведения которых привлекаются наиболее опытные преподаватели. При проведении таких занятий базовыми принципами также являются индивидуализация и дифференциация обучения. Наиболее востребовано это предложение первокурсниками, в дальнейшем, по мере овладения русским языком, иностранные студенты предпочитают посещать консультации преподавателей, которые регулярно проводятся на бесплатной основе для всех студентов.

Поскольку лекции иностранные обучающиеся на слух воспринимают не очень успешно, работа организуется с максимальной визуализацией (подробная презентация) и конкретизацией. Это, как показывает опыт, полезно для всех студентов, так как подготавливает их к педагогической практике в школе (где тоже необходимо объяснять материал максимально доступно). Так, например, в теме «Аминокислоты. Химические свойства» реакции дезаминирования аминокислот объясняются сначала на примерах конкретных соединений, а потом приводится итоговая схема реакции с использованием общих формул (рис. 2). Интенсивность подачи материала при этом замедляется, но такой прием учит не просто запоминать отдельные формулы и реакции, а логически мыслить.



Рис. 2. Слайд для лекции «Аминокислоты. Химические свойства»

Поскольку знания русского языка у иностранных обучающихся несовершенны, на лекциях по органической химии мы практикуем наряду с русскоязычными еще и англоязычные названия соединений. Как показывают результаты рейтинговых работ, англоязычные названия большинству иностранных обучающихся понятнее.

Как свидетельствует многолетний опыт, в процессе изучения органической химии наибольшую пользу в овладении материалом приносят семинарские занятия. Групповая работа ведется более успешно в смешанных группах, состоящих обычно из нескольких иностранных обучающихся и одного-двух белорусских студентов. Опорные конспекты (распечатки слайдов лекций, дополнительные схемы с пояснениями) позволяют максимально визуализировать изучаемый материал. Тесты-опросы в конце семинара позволяют оценить проделанную работу.

Еще один аспект формирования прочных (или хотя бы удовлетворительных) химических знаний для иностранных обучающихся — дифференцированная самостоятельная работа. С целью ее успешной реализации в репозитории Белорусского государственного педагогического университета размещены учебно-методические комплексы «Общая и неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», где есть все для успешного освоения данной учебной дисциплины, в том числе и тестовый контроль для самопроверки; организована помощь тьюторов из числа старшекурсников. В настоящее время преподаватели кафедры ведут работу по подготовке интерактивных электронных учебно-методических комплексов на русском и английском языках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает наш опыт, используемая модель организации учебной работы с иностранными студентами по химическим дисциплинам «Общая и неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия» способствует тому, что к окончанию их изучения студенты в достаточной мере овладевают языком предмета, приобретают уровень знаний и навыки самостоятельной работы, необходимые для успешного обучения на старших курсах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Литвинова В. Е. Развитие системы образования в республике Туркменистан // Вестн. ассоциации вузов туризма и сервиса. М., 2014. Вып. 3. С. 260–281.
2. Хемраева М. К. Обучение химии в школах Туркменистана // Актуальные проблемы химического образования в средней школе. 2016. № 2. С. 156–159.
3. Новикова Л. Н., Курило И. И., Ашуйко В. А. Организация процесса обучения химии иностранных студентов // Тр. БГТУ. 2014. № 8. С. 118–120.

4. Горак С. Е. Реформы образования в Туркменистане: благие намерения, слабое содержание? [Электронный ресурс]. URL: <http://www.fergananews.com/articles/7907> (дата обращения: 25.03.2014).

5. Сайт факультета естествознания БГПУ им. М. Танка [Электронный ресурс]. URL: <http://www.fezn.bspu.by> (дата обращения: 11.02.2018).

6. Авианов Н. Аналитическая химия. Ашхабат, 2010.

7. Суханкина Н. В., Козлова-Козыревская А. Л. Аналитическая химия. Количественный химический анализ. Практикум. Минск : БГПУ, 2017.

8. Гарманова О. Ю. Организационно-методическое обеспечение дистанционного обучения // Проблемы развития территории. 2012. № 5. С. 93–103.

9. Захарова И. Г. Информационные технологии в образовании: учебник для студентов учреждений высш. проф. образования. М. : Академия, 2013.

Поступила в редакцию 30.08.2019.

РЕЗЮМЕ

УДК 621.763-022.532

Алисиёнок О. А., Шидловская В. Г., Мурашкевич А. Н., Кравченко А. О., Жарский И. М.

Получение нанодисперсных композиционных титансодержащих материалов и фотокатализ с их участием // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 9–18.

Изложены результаты синтеза композитов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » с использованием суспензий микросферического диоксида кремния и зольей диоксида титана, модифицированных N-, P-, F-содержащими соединениями. Установлено, что уменьшение удельной поверхности композита при обработке в интервале температур 600–900 °C не столь существенно по сравнению с индивидуальным диоксидом титана вследствие замедления процесса кристаллизации оболочки TiO_2 . Показано, что модифицированные композиты «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » проявляют высокую фотокаталитическую активность в процессе разложения красителя Родамин FL–BM как при УФ-излучении (константа скорости разложения $K = 0,1 \text{ мин}^{-1}$), так и при естественном освещении ($K = 0,0026 \text{ мин}^{-1}$).

Библиогр. 21 назв., ил. 4, табл. 3.

Alisiyonok O. A., Shidlovskaya V. G. Murashkevich A. N., Kravchenko A. O., Zharsky I. M.

Preparation of nanodisperse composition titanium-containing materials and photocatalysis with their participation // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 9–18.

The results of “ SiO_2 core – TiO_2 shell” composites synthesis using microspherical silica suspensions and titanium dioxide sols modified with N-, P-, F-containing materials are presented. It was found that the decrease in the specific surface area of the composite during the heat treatment in the temperature range of 600–900 °C is not so significant as compared with individual titanium dioxide, because of the slowdown of TiO_2 shell crystallization process. It was shown that the modified composites “ SiO_2 core – TiO_2 shell” present high photocatalytic activity during the decomposition of the Rhodamine FL–BM dye both under UV-radiation ($K = 0.1 \text{ min}^{-1}$) and solar light ($K = 0.0026 \text{ min}^{-1}$).

УДК 549.5:54 + 165:536.21 + 536.413 + 537.31.32

Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Глинская А. А., Великанова И. А. Синтез и исследова-

ние свойств новых твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 19–31.

Методом твердофазных реакций впервые синтезированы твердые растворы мультиферроиков состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,05; 0,1$) с использованием прекурсоров – ферритов состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 . Для синтеза мультиферроиков порошки прекурсоров и оксида висмута смешивали в стехиометрических соотношениях согласно реакции $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ и отжигали при различных температурно-временных режимах. Анализ дифрактограмм полученных мультиферроиков показал, что поликристаллические образцы $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имеют структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Определены оптимальные температуры и время

обжига, при которых синтезированные образцы однофазны и не содержат примесных фаз — муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Измерена электропроводность замещенных ферритов при температурах от 470 до 1090 К, рассчитаны значения энергии активации электропроводности в интервале температур 360–520 и 700–1000 К.

Библиогр. 12 назв., ил. 7, табл. 1.

Bashkirov L. A., Dudchik G. P., Glinskaya A. A., Vialikanava I. A. Synthesis and investigation of properties of new solid solutions on the base of bismuth ferrite BiFeO_3 // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 19–31.

Solid solutions of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0.05; 0.1$) were synthesized for the first time by means of the solid-state reactions method using $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 0.2; 0.4$) as precursors and Bi_2O_3 . For the multiferroics synthesis $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ precursors and Bi_2O_3 powders were mixed in a stoichiometric ratio according to the reaction $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 4\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$ and calcined at different time-temperature regimes. Analysis of the diffractions patterns of substituted multiferroics showed that the samples $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ and $\text{Bi}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{FeO}_3$ had crystal structure of rhombohedrally distorted perovskite and did not indicate impurity phases such as $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ mullite phase and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ sillenite phase. The temperature dependences of electrical conductivity at 470–1090 K for the solid solutions were investigated. The activation energy of electrical conductivity was determined for the samples at the temperature intervals 360–520 and 700–1000 K.

УДК 544.72

Боборико Н. Е., Диченко Я. В. Моделирование методом молекулярной динамики взаимодействия молекул воды и молекул газов-восстановителей с поверхностью анатаза // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 32–43.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование взаимодействия молекул H_2O , H_2 , CH_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с плоскостями анатаза совокупности {100} при температурах 300 К и 573 К. Оценена локализация молекул на поверхности анатаза. Из анализа результатов молекулярной динамики следует, что наиболее энергетически выгодно взаимодействие молекул H_2O с поверхностью анатаза по сравнению с другими исследованными молекулами. Относительно близкими с молекулами воды значениями оцененной энергии взаимодействия и профилем распределения молекул по поверхности характеризуются молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Показана возможность локализации молекул H_2 над цепочками ионов титана. Наименее энергетически выгодным и локализованным является взаимодействие с поверхностью анатаза молекул CH_4 . Результаты моделирования коррелируют с экспериментальными результатами газочувствительных свойств термокаталитических сенсоров на основе анатаза.

Библиогр. 10 назв., ил. 6, табл. 1.

Boboriko N. E., Dzichenka Y. U. Molecular dynamics modeling of the interaction of water molecules and molecules of the reducing gases with the anatase surface // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 32–43.

The molecular dynamics method was used to simulate the interaction of H_2O , H_2 , CH_4 , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ molecules with {100} anatase planes at 300 K and 573 K. The localization of

the molecules on the anatase surface was estimated. From the analysis of the molecular dynamics results it follows that the interaction of H_2O molecules with the anatase surface is the most energetically favorable in comparison with other molecules studied. Ethanol molecules are characterized by relatively close to water molecules values of the estimated interaction energy and the distribution profile on the surface. The possibility of localization of H_2 molecules over chains of titanium ions was shown. Interaction of methane molecules with the anatase surface was shown to be the least energetically favorable and localized. The simulation results interplay with the experimental results of the gas-sensitive properties of anatase-based thermocatalytic sensors.

УДК 546.56-121 + 544.6.018.4 + 669.68

Врублевская О. Н., Шикун М. А. **Электрохимический синтез оловянных покрытий из неводного раствора, содержащего холинхлорид** // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 44–53.

Предложены новые составы хлоридных и сульфатных неводных растворов с трехкомпонентным смешанным растворителем, содержащим холинхлорид, этиленгликоль, мочевины в соотношении молярных концентраций 1 : 1 : 1, позволяющие электрохимически осаждать оловянные покрытия со скоростью 1,6 и 2,1 мкм · ч⁻¹ с выходами олова по току 54 и 70 % соответственно. Растворы характеризуются устойчивостью до полугода и возможностью многократной корректировки. Выявлено, что сульфатные растворы — более вязкие в сравнении с хлоридными. Это является причиной формирования неплотно упакованных оловянных покрытий. Показано, что при наличии воды в трехкомпонентном растворителе в количестве от 0,2 до 0,7 масс. % параллельно с восстановлением олова(II) происходит восстановление водорода.

Библиогр. 20 назв., ил. 3, табл. 1.

Vrublevskaya O. N., Shikun M. A. **Electrochemical synthesis of tin coatings in non-aqueous solution containing choline chloride** // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 44–53.

New compositions of non-aqueous chloride and sulfate solutions with ternary mixed solvent, containing choline chloride, ethylene glycol and urea in molar ratio 1 : 1 : 1 are proposed which provide to obtain tin coatings with a rate of 1.6 and 2.1 $\mu \cdot h^{-1}$ and current density of 54 and 70 %. Solutions are characterized by stability up to six months and the possibility of multiple adjustments. It was found that sulfate solutions are more viscous than chloride solutions, which is the reason for the formation of loosely packed tin coatings. It is shown that the presence of water in ternary mixed solvent in an amount of 0.2–0.7 wt. % promotes hydrogen reduction together with tin(II) reduction.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

Галковский Т. В., Богомазова Н. В., Жарский И. М. **Получение тонких полупроводниковых пленок оксосульфида олова(II) методом SILD** // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 54–64.

Методом SILD (послойное ионное осаждение) получены тонкие полупроводниковые пленки оксосульфида олова толщиной от 100 нм до 1 мкм при варьировании

количества циклов наслаивания от 10 до 100. Зафиксирован экстремальный характер влияния количества циклов наслаивания на толщину, химический состав и структурные особенности получаемых пленок. Показано, что пленки толщиной порядка 1 мкм состоят из частиц размерами от 70 нм до 300 нм. Стехиометрический состав пленок варьируется от $\text{SnS}_{0,1}\text{O}_{0,8-0,9}$ (повышенная толщина, 50–70 циклов наслаивания) до $\text{SnS}_{0,2-0,4}\text{O}_{1-1,8}$ (пониженная толщина, 10–40 или 80–100 циклов наслаивания). Наиболее высокое поверхностное электросопротивление порядка 360 Ом/□ имеют субмикронные пленки приблизительного состава $\text{SnO}_{0,9}\text{S}_{0,1}$.

Библиогр. 25 назв., ил. 3, табл. 2.

Galkovskiy T. V., Bogomazova N., Zharsky I. M. Formation of thin semiconductor tin(II) oxosulfide films by SILD method // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 54–64.

The SILD (Successive Ionic Layer Deposition) method was used to produce thin semiconductor tin oxosulfide films with a thickness in a range of 100 nm – 1 μm by varying the number of laminating cycles from 10 to 100. The extreme character of cycles number influence on films thickness, chemical composition and structural features was recorded. Films with a thickness of 1 μm consist of particles with sizes ranging from 70 nm to 300 nm. The stoichiometric composition of films can be changed from $\text{SnS}_{0,1}\text{O}_{0,8-0,9}$ (increased thickness, 50–70 cycles) to $\text{SnS}_{0,2-0,4}\text{O}_{1-1,8}$ (reduced thickness, 10–40, 80–100 cycles). Submicron films with approximate composition of $\text{SnO}_{0,9}\text{S}_{0,1}$ have the highest superficial resistance about 360 Ohms/□.

УДК 544-971

Vrublevskaya O. N., Glibin V. P., Vorobyeva T. N. О термодинамике высокоэнтропийных сплавов // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 65–74.

Разработан новый подход, основанный на сочетании расширенной теории твердого раствора Урусова и термодинамического формализма, так называемой «многокомпонентной модели степенных рядов», для расчета термодинамических функций смешения в многокомпонентных сплавах. Реализация этого подхода в термодинамике высокоэнтропийных сплавов позволит точнее прогнозировать их формирование и улучшит предсказательную способность существующих термодинамических критериев для выбора конкретных комбинаций элементов, которые с наибольшей вероятностью образуют однофазные высокоэнтропийные сплавы.

Библиогр. 36 назв.

Vrublevskaya O. N., Glibin V. P., Vorobyova T. N. On the thermodynamics of high-entropy alloys // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 65–74.

A new approach based on the combination of the extended Urusov's theory of solid solution and the thermodynamic formalism of so-called “power series multicomponent model” for calculation of the thermodynamic functions of mixing in multicomponent alloys was developed. The implementation of this approach into thermodynamics of high-entropy alloys will more accurately predict the formation of high-entropy alloys and improve the predictable ability of the existing thermodynamic criteria for selection of specific combinations of elements which form most likely single-phase high-entropy alloys.

УДК 621.357.12

Касач А. А., Жарский И. М., Харитонов Д. С., Курило И. И. Совместное влияние добавок тиомочевины и N-октилпиридиний бромида на процесс электроосаждения сплава Cu–Sn // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 75–84.

Методами линейной вольтамперометрии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии изучен процесс электроосаждения сплава Cu–Sn из сернокислого электролита с добавками тиомочевины и N-октилпиридиний бромида. Установлено, что N-октилпиридиний бромид при его содержании в электролите от 0,001 до 0,015 г/дм³ оказывает ингибирующее воздействие на процесс разряда ионов меди, а также способствует подавлению процесса подпотенциального осаждения олова. Показано, что тиомочевина вытесняет с поверхности электрода N-октилпиридиний бромид. Это приводит к протеканию процесса подпотенциального осаждения олова. Определено, что при совместном присутствии тиомочевины и N-октилпиридиний бромида в сернокислом электролите формируются более гладкие и мелкозернистые покрытия по сравнению с образцами, полученными из электролита с добавкой только тиомочевины.

Библиогр. 16 назв., ил. 5, табл. 2.

Kasach A. A., Zharskii I. M., Kharitonov D. S., Kurilo I. I. The combined effect of thiourea and N-octylpyridinium bromide on electrochemical deposition of Cu–Sn alloy // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 75–84.

Electrodeposition of Cu–Sn alloy from a sulfate electrolyte with the addition of thiourea and N-octylpyridinium bromide was studied by linear voltammetry, scanning electron, and atomic force microscopy. It was found that N-octylpyridinium bromide in concentrations from 0.001 to 0.015 g/dm³ had inhibitory effect on the discharge of copper ions and suppressed the process of underpotential tin deposition. It was determined that thiourea displaced N-octylpyridinium bromide from the electrode surface, thus contributing to the process of underpotential tin deposition. It was revealed that in the presence of both thiourea and N-octylpyridinium bromide in the sulfuric acid electrolyte smoother and finer-grained coatings were formed as compared with the samples obtained from an electrolyte with the addition of only thiourea.

УДК 666.29

Левицкий И. А. Медьсодержащие глазурные покрытия для майоликовых изделий // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 85–94.

Проведено комплексное исследование покрытий полученных на основе фритт прозрачных глазурей в оксидной системе Na₂O–K₂O–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂, содержащих оксид меди(II) в количестве от 2,5 до 25,0 масс. %. Цвет покрытий характеризуется широкой цветовой гаммой от бирюзового до черно-серого и фактурой от зеркальной до матовой металлизированной, в зависимости от количества введенного оксида меди(II). Значения температурного коэффициента линейного расширения покрытий находятся в интервале (56,9–61,1) · 10^{–7} К^{–1}, термостойкость составляет 240–280 °С. Методом ИК-спектроскопии в глазурных покрытиях обнаружены структуры

[SiO₄], [AlO₄], [BO₄] и [BO₃]. Глазурные покрытия рентгеноаморфны, однако при введении в состав глазури оксида меди, в зависимости от количества добавки, могут образовываться кристаллические фазы тенорита CuO и куприта Cu₂O. Разработанные составы прошли испытание на соответствие требованиям, предъявляемым к изделиям, контактирующим с пищевыми продуктами. Выявлено наличие антимикробной активности опытных образцов в отношении штаммов *Escherichia Coli ATCC 8739* и *Staphylococcus aureus* 5638. Покрытия прошли промышленную апробацию на ОАО «Белхудожкерамика» (Республика Беларусь).

Библиогр. 8 назв., ил. 4, табл. 2.

Levitskii I. A. Copper-containing glazed coatings // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 85–94.

A comprehensive study of coatings obtained on the basis of frits of transparent glazes in Na₂O–K₂O–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ oxide system containing copper oxide(II) in amounts from 2.5 to 25.0 wt. % was carried out. The coatings were characterized by a wide range of colors from turquoise to black-gray and the texture from mirror to matt metallized, depending on the amount of copper(II) oxide introduced. The coatings were characterized by linear thermal expansion coefficient of $(56.9–61.1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ and the heat resistance of 240–280 °C. The presence of structures [SiO₄], [AlO₄], [BO₄] and [BO₃] was revealed by the method of IR spectroscopy in glaze coatings. Glaze coatings are X-ray amorphous, however, when copper oxide is added to the glaze, depending on the amount of the additive, crystalline phases of tenorite CuO and cuprite Cu₂O are detected. The developed compositions were tested for compliance with the requirements for products in contact with food. The presence of antimicrobial activity with respect to strains of *Escherichia Coli ATCC 8739* and *Staphylococcus aureus* 5638 was revealed. The developed glazes stood industrial testing at JSC Belhudozhkeramika (Republic of Belarus).

УДК 621.793:620.197

Матыс В. Г., Тарасевич А. В., Полещук Е. Ю., Поплавский В. В., Мисюкевич С. С., Ашуйко В. А. Влияние длительности осаждения и состава раствора на защитные свойства Ti-содержащих конверсионных покрытий на цинке // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 95–106.

Конверсионные покрытия на гальванически оцинкованной стали получены из растворов на основе экологически безопасных соединений титана(IV) и кремния(IV). Изучено влияние состава раствора и длительности осаждения на защитно-декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий с использованием дробного факторного эксперимента 2⁵⁻². Наибольшее влияние на защитные свойства покрытий оказывают длительность обработки, pH раствора и концентрация оксокаатионов титана (TiO²⁺). С увеличением длительности обработки они снижаются. Влияние pH раствора зависит от концентрации TiO²⁺. При низкой концентрации TiO²⁺ защитные свойства покрытий повышаются с увеличением pH, а при высокой концентрации TiO²⁺ — понижаются с увеличением pH.

Библиогр. 21 назв., ил. 2, табл. 3.

Matys V. G., Tarasevich A. V., Poleshchuk E. Y., Poplavskiy V. V., Misyukevich S. S., Ashuyko V. A. **Influence of deposition time and solution composition on protective properties of Ti-containing conversion coatings on zinc** // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 95–106.

The conversion coatings on electrogalvanized steel have been obtained using solutions of environmentally friendly titanium(IV) and silicon(IV) compounds. The effect of the composition of the solution and the processing time on the protective-decorative properties of the conversion coatings has been studied by means of the fractional factorial designs 2^{5-2} . The greatest effect on the protective properties of coatings exert the processing time, pH and concentration of titanium oxocations (TiO^{2+}). Effect of pH of the solution depends on TiO^{2+} concentration. At low concentration of TiO^{2+} the rise of pH increases protective properties of coatings, but at high concentration of TiO^{2+} the increase in pH causes the diminution of protective properties of coatings.

УДК 541.6; 451 + 546.814

Оводок Е. А., Ивановская М. И., Войтехович С. В., Гаевская Т. В., Котиков Д. А., Кормош В. В., Биланич В. С., Бабиля М. И. **Структура и газочувствительные свойства нанокompозитов $\text{SnO}_2\text{—Au}$** // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 107–115.

Изучено влияние наноразмерного золота на газочувствительные свойства диоксида олова при детектировании CO , CH_4 и паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Применены разные методики синтеза частиц золота, что позволило получить частицы со средними размерами от $1,9 \pm 0,1$ нм до $3,5 \pm 0,5$ нм. Выявлено увеличение выходных сигналов сенсоров, изготовленных при использовании композитов $\text{SnO}_2\text{—Au}$, с размером наночастиц Au 1,9–3,5 нм при детектировании CO , CH_4 и паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Сенсоры $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (3,5 нм) характеризуются наиболее высоким выходным сигналом на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, а сенсоры $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) – на CO и CH_4 . Для сенсоров $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) наблюдается значительное смещение максимума выходного сигнала на CH_4 в область высоких рабочих температур. Показано, что путем регулирования подаваемого на сенсор $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1,9 нм) напряжения достигается селективное определение CH_4 и CO в газовой смеси.

Библиогр. 20 назв., ил. 5, табл. 1.

Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Voitekhovich S. V., Gaevskaya T. V., Kotsikau D. A., Kormosh V. V., Bilanich V. S., Babilia M. I. **Structure and gas-sensitive properties of $\text{SnO}_2\text{—Au}$ nanocomposites** // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 107–115.

Influence of gold nanoparticles on the gas sensitivity of tin dioxide under detection of CO , CH_4 , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vapor was studied. Different methods for preparation of colloidal gold with d_{aver} from 1.9 ± 0.1 nm to 3.5 ± 0.5 nm were used. An increase in the output signals of sensors manufactured using $\text{SnO}_2\text{—Au}$ composites with Au nanoparticles (1.9–3.5 nm) was found under detection of CO , CH_4 , and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vapor. The $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (3.5 nm) sensor was characterized by the highest response to $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vapor, and $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1.9 nm) sensor was the best to detect CO and CH_4 . The displacement of the response maximum to higher work temperatures was observed for $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1.9 nm) sensor under detection of CH_4 . It was shown that CH_4 and CO can be selectively detected in their gas mixture by $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (1.9 nm) sensor through the variation of the applied voltage.

УДК 621.357.77 + 544.022.7 + 537.633.2

Перевозников С. С., Шендюков В. С., Цыбульская Л. С., Федотов А. А. Влияние режима электроосаждения и прогрева висмутовых пленок на их структуру и магнетосопротивление // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 116–124.

Исследовано влияние катодной плотности тока и прогрева висмутовых пленок на их структуру и магнетосопротивление. Показано, что в диапазоне катодных плотностей тока 1,8–23,0 мА/см² осаждаются плотноупакованные, крупнокристаллические висмутовые пленки с текстурой роста (012). Установлена взаимосвязь между микроструктурой висмутовых пленок и их магнетосопротивлением. Показано, что прогрев висмутовых пленок при температуре, близкой к температуре плавления висмута (267 ± 1 °C), в течение 5 ч приводит к совершенствованию их структуры и повышению магнетосопротивления в 7–15 раз при температуре 5 К и на 30–40 % при температуре 300 К.

Библиогр. 13 назв., ил. 5, табл. 1.

Perevoznikov S. S., Shendyukov V. S., Tsybul'skaya L. S., Fedotov A. A. Effect of electrodeposition regimes and heating of bismuth films on their structure and magnetoresistance // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 116–124.

The effects of the cathodic current density and heating of bismuth films on their structure and magnetoresistance were investigated. It has been shown that in the range of cathodic current densities of 1.8–23.0 mA/cm², dense, coarse-grained bismuth films with a growth texture (012) can be obtained. The relationship between the structure of bismuth films and their magnetoresistance was determined. It was shown that the heating of bismuth films at a temperature close to the bismuth melting point (267 ± 1 °C) for 5 hours leads to an improvement in their microstructure and an increase in magnetoresistance by 7–15 times at the temperature of 5 K and by 30–40 % at the temperature of 300 K.

УДК 546.05+546.776

Свиридова Т. В. Синтез гексагонального триоксида молибдена в сольвотермических условиях // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 125–131.

Продemonстрирована возможность управляемого синтеза гексагонального триоксида молибдена за счет термоиндуцированной поликонденсации молибденовой кислоты в сольвотермических условиях. Управление зародышеобразованием за счет разбавления рабочего раствора позволяет получать широкий спектр частиц *h*-MoO₃, отличающихся морфологией, в том числе сферические наночастицы и призматические кристаллы суб- и мультимикронных размеров. Тем самым обеспечивается эффективная нанотехнология дисперсного *h*-MoO₃, что имеет принципиальное значение для создания новых каталитических, аккумуляторных и фотоаккумуляторных систем.

Библиогр. 10 назв., ил. 5, табл. 1.

Sviridova T. V. Synthesis of hexagonal molybdenum trioxide under solvothermal conditions // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 125–131.

The possibility of controlled synthesis of hexagonal molybdenum trioxide by thermally induced polycondensation of molybdic acid under solvothermal conditions is demonstrated.

The dilution of the mature solution permits to exert a control over nucleation yielding the formation of a broad spectrum of h -MoO₃ particles which differ in morphology, including spherical nanoparticles and prismatic crystallites of sub- and multi-micron dimensions. This allows highly effective nanoengineering of h -MoO₃ dispersions that is of fundamental importance for creating novel catalytic, accumulating and photoaccumulating systems.

УДК 621.794.61 + 544.02 + 535.343.2

Цыбульская Л. С., Перевозников С. С., Комаров А. И., Золотая П. С., Романюк А. С.

Влияние фуллеренсодержащей сажи на структуру и оптические свойства оксидных композиционных покрытий // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 132–138.

Показано, что введение фуллеренсодержащей сажи в силикатно-щелочной электролит для микродугового оксидирования алюминия оказывает существенное влияние на структурно-фазовое состояние покрытия и его оптические свойства. Использование фуллеренсодержащей сажи приводит к росту толщины формируемого композиционного покрытия, изменению интенсивности окраски от светло-серой до черной, увеличению содержания высокотемпературной фазы оксида алюминия, а также к снижению коэффициента отражения в видимой области спектра и в ИК-диапазоне.

Библиогр. 8 назв., ил. 5, табл. 1.

Tsybulskaya L. S., Perevornikov S. S., Komarov A. I., Zolotaya P. S., Romanyuk A. S.

Effect of fullerene-containing carbon black on composite coatings structure and optical properties // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 132–138.

It has been shown that the addition of fullerene-containing carbon black into silicate-alkaline electrolyte for microarc oxidation of aluminum has a significant effect on the structural-phase state of the coating and its optical properties. Usage of fullerene-containing carbon black provides increasing the thickness of deposited coatings, changing their color from light gray to black, rising the content of a high-temperature aluminum oxide phase and also reducing reflection coefficient in the visible range as well as in the IR range.

УДК 54.31 + 666.654

Чижова Е. А., Шевченко С. В.

Термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, модифицированного оксидами кобальта и меди // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 139–146.

Твердофазным методом получена керамика слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$ с добавками оксидов кобальта (Co_3O_4 , Co_2O_3) и меди (Cu_2O , CuO), изучены ее пористость, электропроводность и термо-ЭДС, рассчитаны значения фактора мощности и кажущейся энергии активации электропроводности. Найдено, что спекаемость керамики улучшается при добавлении к ней оксидов меди (Cu_2O , CuO), электропроводность возрастает при введении в керамику Cu_2O , а коэффициент термо-ЭДС – при добавлении Co_2O_3 . Наибольшие значения фактора мощности характерны для керамики, включающей 8 масс. % Co_2O_3 или Cu_2O (220 и 206 мкВт/(м · К²) при 1050 К), что в 1,55 и 1,45 раза выше, чем для базовой фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+8}$.

Библиогр. 22 назв., ил. 3, табл. 1.

Chizhova E. A., Shevchenko S. V. Thermoelectric properties of the layered calcium cobaltite modified by cobalt and copper oxides // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 139–146.

Using solid-state reactions method the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics with additions of cobalt oxides (Co_3O_4 , Co_2O_3), and copper oxides (Cu_2O , CuO) had been prepared, its porosity, electrical conductivity, and thermo-EMF coefficient had been studied, and values of its power factor and apparent activation energy of electrical conductivity had been calculated. It had been found, that sinterability of ceramics improved at addition of Cu_2O , CuO copper oxides to it, electrical conductivity increased at introduction of Cu_2O into ceramics, and thermo-EMF coefficient enlarged when Co_2O_3 was added to it. The ceramics having composition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ wt. \% } \text{Co}_2\text{O}_3$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ wt. \% } \text{Cu}_2\text{O}$ demonstrated maximal power factor values equal to 220 and 206 $\mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ at 1050 K, which were 1.55 and 1.45 times larger as compared with basic ceramics of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ phase.

УДК 544.77

Савицкая Т. А., Кимленко И. М., Бурейко А. А., Гайшун В. Е., Косенок Я. А. Стабилизация гидрофобизующих эмульсий на основе полиметилсилоксановой жидкости гидроксиэтилцеллюлозой и диоксидом кремния // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 147–156.

Предложена методика приготовления кинетически стабильных эмульсий полиметилсилоксановой жидкости (ПМС), предназначенных для гидрофобизации связующего для теплоизоляционных материалов на основе фенолформальдегидной смолы (ФФС), отличающаяся использованием в качестве стабилизатора композиции гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) и ультрадисперсного диоксида кремния. Установлено, что стабилизирующая композиция придает эмульсии тиксотропные свойства, заключающиеся в возможности восстановления ее исходной структуры после прекращения механического воздействия. Такая тиксотропная добавка позволит увеличить текучесть гидрофобизующей эмульсии в технологическом процессе модификации связующего. Найдена корреляция роста агрегативной устойчивости эмульсий ПМС с увеличением концентрации ГЭЦ и степени дисперсности частиц диоксида кремния. Проведено сравнение морфологии поверхности базальтового волокна до и после обработки связующим, содержащим стабилизированную эмульсию ПМС.

Библиогр. 11 назв., ил. 6.

Savitskaya T. A., Kimlenko I. M., Bureiko A. A., Gaishun V. E., Kosenok Ya. A. Stabilization of hydrophobic emulsions based on polymethylsiloxane oil by hydroxyethyl cellulose and silicon dioxide // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 147–156.

The technique for obtaining kinetically stable polymethylsiloxane liquid (PMS) emulsions intended for hydrophobization of the binder for heat-insulating materials based on phenol-formaldehyde resin was proposed. The technique differs by using a composition of hydroxyethyl cellulose (HEC) and ultrafine silicon dioxide as a stabilizer. It was established that the stabilizing composition provides the emulsion thixotropic properties, which mean the possibility of its original structure restoring after the cessation of mechanical action. Such a thixotropic additive will increase the fluidity of the hydrophobic emulsion in the binder modification process. A correlation was found between the increase in the aggregate stability of PMS

emulsions with an increase in the concentration of HEC and the degree of dispersion of silicon dioxide particles. The morphology of the surface of basalt fiber before and after treatment with a binder containing a stabilized PMS emulsion was compared.

УДК 543.615.07

Болотина Е. А., Костерова Д. С., Чилик Ю. А., Огородников В. Э., Шевченко М. А., Фролова Н. С., Рудая Е. В., Чернявский Е. А. **Разработка и валидация методики количественного определения цианокобаламина в многокомпонентных мультивитаминно-минеральных комплексах методом ВЭЖХ** // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 159–167.

Разработан простой и специфичный способ количественного анализа цианокобаламина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, позволяющий определять его содержание в образцах с концентрацией 0,41–0,45 ppm при наличии большого количества посторонних компонентов с относительно высокой точностью ($\pm 2,5\%$). Способ отличается хорошей специфичностью и сходимостью, при этом сочетает простоту эксперимента и высокую чувствительность.

Библиогр. 11 назв., ил. 3, табл. 1.

Bolotina E. A., Kosterova D. S., Chylik Y. A., Ogorodnikov V. E., Shevchenko M. A., Frolova N. S., Rudaya E. V., Cherniavsky E. A. **Development and validation of the method for the quantitative determination of cyanocobalamine in multicomponent multivitamin-mineral complexes by HPLC** // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 159–167.

A simple and specific method for quantitative analysis of cyanocobalamin by technique of high performance liquid chromatography was developed for determining its content in samples with a concentration of 0.41–0.45 ppm in the presence of a large number of other components with relatively high accuracy ($\pm 2.5\%$). The method is characterized by good specificity and reproducibility and combines the simplicity of the experiment and high sensitivity.

УДК 541.64

Вайтусёнок А. А., Василенко И. В., Гражулявичус Ё. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В. **Катионная полимеризация 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола в присутствии иницирующей системы на основе 1-(изобутокс)этилацетата и этилалюминийсесквихлорида** // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 168–176.

Исследована катионная полимеризация 3,6-ди-*трет*-бутил-9-(2-(винилокси)-этил)карбазола в присутствии 1-(изобутокс)этилацетата в качестве инициатора, этилалюминийсесквихлорида как катализатора и диоксана в качестве донорной добавки в хлористом метиле при 0 °С. Полимеризация данного мономера при различных соотношениях [мономер]/[инициатор] приводит к получению полимеров с невысокой молекулярной массой (M_n 1300–2300 г/моль) и узким молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n 1,10–1,22). Строение основной цепи полимера подтверждено методом ЯМР ^1H спектроскопии, а доминирующей концевой

группой является ацетальная группа, образующаяся при взаимодействии растущих макрокатионов со спиртом в процессе дезактивации катализатора.

Библиогр. 23 назв., ил. 3, табл. 2.

Vaitusionak A. A., Vasilenko I. V., Grazulevicius J. V., Kostjuk S. V., Gaponik L. V. Cationic polymerization of 3,6-di-tert-butyl-9-(2-vinyloxy)ethylcarbazole in the presence of 1-(isobutoxyethylacetate) ethylaluminiumsesquichloride initiating system // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 168–176.

The cationic polymerization of 3,6-di-tert-butyl-9-(2-(vinyloxy)ethyl)carbazole in the presence of 1-(isobutoxy)ethylacetate as initiator, ethylaluminiumsesquichloride as catalyst and dioxane as donor additive in methylene chloride at 0 °C has been studied. Polymerization at different [monomer]/[initiator] ratios results in polymers with low molecular weights (M_n 1300–2300 g/mol) and narrow molecular-weight distribution (M_w/M_n 1.10–1.22). The structure of polymer main chain was proved by ^1H NMR spectroscopy and it was found that the end groups of polymer chains are mainly acetal groups, producing under the reaction of growing macrocations with ethanol during the deactivation of catalyst.

УДК 547.791.1; 544.431; 544.18

Матулис Виталий Э., Рагойжа Е. Г., Герасименко М. Е., Зураев А. В., Ивашкевич О. А. Квантово-химическое исследование механизма реакции [3+2] циклоприсоединения между фенилацетиленом и метилазидом // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 177–183.

Недавно нами установлено, что продукт термоллиза поли-5-винилтетразолата меди(II) является эффективным катализатором процесса [3+2] циклоприсоединения $\text{R}-\text{N}_3$ к фенилацетилену в водной среде. В работе в рамках теории функционала плотности исследован механизм данной реакции. Для этого предложена и обоснована модель теоретического исследования механизма реакции, предполагающая использование кластера Cu_3^+ в качестве частицы, моделирующей катализатор. Построены сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции для случая катализа катионным и нейтральным трехатомными кластерами меди. Показано, что наличие положительного заряда на частицах меди приводит к существенному снижению энергии активации процесса [3+2] циклоприсоединения. Объяснена высокая каталитическая активность продукта термоллиза поли-5-винилтетразолата меди(II) в реакциях [3+2] циклоприсоединения между $\text{R}-\text{N}_3$ и фенилацетиленом.

Библиогр. 16 назв., ил. 3, табл. 1.

Matulis Vitaly E., Ragoyja E. G., Heresimenko M. E., Zuraev A. V. Ivashkevich O. A. Quantumchemical study of a mechanism of [3+2] cycloaddition reaction between phenylacetylene and methylazide // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 177–183.

Recently, we have shown that the thermolysis product of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate is an effective catalyst of [3+2] cycloaddition of $\text{R}-\text{N}_3$ to phenylacetylene in an aqueous medium. At the present work, a mechanism of this reaction has been studied within density functional theory. For theoretical study of the reaction mechanism, the model involving the

use of Cu_3^+ cluster as a particle simulating the catalyst has been proposed and justified. Energy profiles of generic pathways have been calculated for the cases of catalysis by cationic and neutral triatomic copper clusters. It has been shown that the presence of a positive charge on copper particles leads to a significant decrease of the activation energy of the [3+2] cycloaddition process. High catalytic activity of the thermolysis product of copper(II) poly-5-vinyltetrazolate in the [3+2] cycloaddition reactions between $\text{R}-\text{N}_3$ and phenylacetylene has been explained.

УДК 541.49+546.562

Набебина К. А., Логинова Н. В., Ковальчук-Рабчинская Т. В., Ксендзова Г. А., Осипович Н. П. Синтез и свойства редокс-активных комплексов Ni(II) с производными дигидроксibenзола // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 184–193.

Методом потенциометрии изучено комплексообразование ионов Ni(II) с производными *орто*- и *мета*-дигидроксibenзолов и определены константы устойчивости комплексов в водно-тетрагидрофурановом растворе ($\lg\beta = 15\div 18$). Разработана методика синтеза комплексов Ni(II), проведен элементный анализ и установлена их общая формула NiL_2 . Показано, что комплексы Ni(II) имеют аморфную структуру, устойчивы при нагревании до $150 \pm 10^\circ\text{C}$, являются неэлектролитами, обладают высокой липофильностью ($\lg P_{\text{ow}} = 2,19\div 4,50$) и имеют искаженные плоско-квадратные полиэдры $[\text{NiO}_2\text{N}_2]$.

Библиогр. 28 назв., ил. 2, табл. 3.

Nabebina K. A., Loginova N. V., Koval'chuk-Rabchynsaya T. V., Ksendzova G. A., Osipovich N. P. Synthesis and characterization of Ni(II) complexes with dihydroxybenzene derivatives // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 184–193.

By potentiometric titration method the complexation of Ni(II) ions with *ortho*- and *meta*-dihydroxybenzene derivatives was investigated, and stability constants in water-tetrahydrofuran media ($\lg\beta = 15\div 18$) were determined. Novel synthetic approach was developed to obtain Ni(II) complexes with a general NiL_2 formula. The complexes are amorphous, thermally stable up to $150 \pm 10^\circ\text{C}$, highly lipophilic ($\lg P_{\text{ow}} = 2,19\div 4,50$) and nonelectrolytes. $[\text{NiO}_2\text{N}_2]$ polyhedrons in the complexes are distorted square-planar.

УДК 544.6.076.328.3

Файсал Абдула Салех, Балашевич Н. Ю., Новаковский А. Д., Егоров. В. В. Верапамил-селективный электрод: особенности функционирования и возможности применения в фармацевтическом анализе // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 194–206.

Определены важнейшие аналитические характеристики верапамил-селективных электродов с пластифицированными поливинилхлоридными мембранами, содержащими тетракис-(4-хлорфенил)борат в качестве катионообменника. Обнаружено, что влияние pH на потенциал верапамил-селективных электродов начинается в гораздо более кислых средах, чем этого можно было бы ожидать, исходя из протолитического равновесия между катионной и молекулярной формами верапамила в водном растворе, и дано объяснение этого эффекта. По совокупности характеристик наилучшим

оказался электрод с мембраной, пластифицированной орто-нитрофенилоктиловым эфиром: близкий к Нернстовскому (58,7 мВ/декада) наклон электродной функции в диапазоне концентраций ($1,0 \cdot 10^{-2}$ – $2,2 \cdot 10^{-6}$) М, нижний предел обнаружения $2,2 \cdot 10^{-7}$ М, стандартное среднеквадратическое отклонение потенциала 0,15 мВ в $1,0 \cdot 10^{-4}$ М растворе и 0,22 мВ в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе и очень хорошая селективность относительно неорганических и большинства органических катионов, исключая самые гидрофобные. Стандартное среднеквадратическое отклонение результатов определения верапамила в модельном растворе составило 1,0 %, смещение среднего значения – 0,96 %.

Библиогр. 26 назв., ил. 6, табл. 3.

Faisal Abdula Salih, Balashevich N. Yu., Novakovskii A. D., Egorov V. V. A verapamil-selective electrode: peculiarities of functioning and possibilities of application in pharmaceutical analysis // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 184–206.

The most important analytical characteristics of verapamil-selective electrodes with plasticized polyvinyl chloride membranes containing tetrakis-(4-chlorophenyl) borate as a cation exchange were determined. It was found that the effect of pH on the potential of verapamil-selective electrodes begins in much more acidic media than it could be expected on the basis of the protolytic equilibrium between the cationic and molecular forms of verapamil in aqueous solutions, and an explanation of the observed effect is proposed. In terms of all characteristics, the electrode with the membrane plasticized with ortho-nitrophenyl octyl ether turned out to be the best. The electrode exhibits a response slope equal to 58.7 mV/decade in the concentration range of ($1.0 \cdot 10^{-2}$ – $2.2 \cdot 10^{-6}$) M and very good selectivity with respect to inorganic and most organic cations, excluding the most hydrophobic ones. The lower detection limit is $2.2 \cdot 10^{-7}$ M, the standard deviation of the potential is 0.15 mV in $1.0 \cdot 10^{-4}$ M solution and 0.22 mV in $1.0 \cdot 10^{-3}$ M one. The standard deviation of the results of the determination of verapamil in the model solution was 1.0 %, the average value of bias was 0.96 %.

УДК 54:378

Василевская Е. И., Ващенко С. В., Боборико Н. Е. Рейтинговая оценка учебных достижений студентов: опыт химического факультета Белорусского государственного университета // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 209–217.

Обобщен опыт использования системы рейтинговой оценки для определения учебных достижений студентов, накопленный на химическом факультете Белорусского государственного университета. Приведен пример расчета рейтинга по дисциплине «Неорганическая химия». Результаты анализа успеваемости студентов химического факультета БГУ по этой дисциплине в 2014–2019 гг. показали, что использование рейтинговой системы дает объективную информацию о степени успешности обучения студентов. Установлено, что использование данной системы оценки мотивирует студентов к системной работе на протяжении всего семестра, позволяет более объективно и точно оценивать их знания, снижает психологическую напряженность в период подготовки к экзамену. Отмечена возможность осуществлять сквозное планирование учебной работы по дисциплине, корректировать скорость изучения отдельных тем, оперативно реагировать на вопросы, недостаточно понятные студентам.

Библиогр. 13 назв., ил. 2.

Vasilevskaya E. I., Vashchanka S. V., Boboriko N. E. Rating system for assessing student academic achievement: the experience of Chemical Faculty of the Belarusian State University // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 209–217.

The experience of using the rating system for assessing student academic achievements which is accumulated at the Faculty of Chemistry of the Belarusian State University, is summarized in the article. Calculation of rating for “Inorganic Chemistry” discipline is given as an example. The results of the analysis of academic performance of students in this discipline in 2014–2019 years have shown that the use of the rating system gives objective information about the degree of student learning success. It is established that the use of this system motivates students to work systematically throughout the semester, allows them to assess their knowledge more objectively and accurately, and reduces psychological tension during preparation for the exam. The ability is revealed to carry out end-to-end planning of academic work in the discipline, adjust the rate of studying individual topics, and respond promptly to questions that are not well understood by students.

УДК 378.147, 543, 546, 547

Мицкевич Е. Н., Козлова-Козыревская А. Л., Васильева Н. Г., Требенюк А. Н. Организация процесса обучения химии иностранных студентов в Белорусском государственном педагогическом университете // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2019. Вып. 15. С. 218–226.

Тенденция расширения экспорта образовательных услуг требует от белорусских вузов совершенствования организации учебного процесса: использования новых педагогических технологий, новой научной информации, создания системы международного сотрудничества. В статье обобщены особенности преподавания химических учебных дисциплин иностранным студентам специальности «Биология и химия» факультета естествознания Белорусского государственного педагогического университета имени Максима Танка. Рассмотрены основные принципы организации учебного процесса по химическим дисциплинам «Общая и неорганическая химия», «Аналитическая химия», «Органическая химия», позволяющие привить иностранным студентам навыки самостоятельной работы и обеспечить уровень знаний, необходимый для успешной профессиональной деятельности.

Библиогр. 9 назв., ил. 2., табл. 2.

Mitskevich E. N., Kozlova-Kozyrevskaya A. L., Vasilyeva N. H., Trebenok A. N. Organization of the process of chemistry teaching for foreign students at the Belarusian state pedagogical university // Sviridov Readings. Minsk, 2019. Iss. 15. P. 218–226.

A trend in expanding the export of educational services requires Belarusian universities to improve the organization of the educational process using new pedagogical technologies, new scientific information, and creating an international cooperation system. The features of teaching chemical subjects to foreign students of the specialty “Biology and Chemistry” at the Faculty of Natural Sciences of Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank are summarized. Basic principles of the educational process organization in chemical disciplines “General and Inorganic Chemistry”, “Analytical Chemistry” and “Organic Chemistry” are considered. These principles allow foreign students to instill the skills of independent work and provide the level of knowledge necessary for successful professional activity.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

Авторы представляют в редколлегию оригинал статьи на русском или английском языке в электронной версии и, по возможности, в твердой копии ответственному редактору Воробьевой Татьяне Николаевне по адресу: 220006, Беларусь, Минск, Ленинградская 14, химический факультет Белорусского государственного университета, лаб. 611, e-mail: vorobyovatn@gmail.com

Объем статьи не должен превышать 12 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 вверх страницы). Абзац — 4 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 должен быть «» в английском тексте “”. Нельзя путать знаки дефис и тире, а также минус. Не путать ноль, букву О и градус. Печатать: 20 °С, рН 8,7 без знака равенства. Десятичные числа указывать с запятой, а в английском тексте — 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.* (курсив) и далее в той же строке основная подпись с заглавной буквы прямым шрифтом 12 пт., а пояснения к подписям — 11 пт. Обозначения кривых рисунка *a, б, в* или *1, 2, 3* делаются курсивом на рисунках, в подписи к рисункам и в тексте статьи. Обозначения частей рисунка *a, б, в* также делаются курсивом и располагаются под соответствующими фрагментами вне основного изображения. Соответствующая ссылка в тексте: (рис. 3, *a, в*). 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 см² (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 см² (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. В тексте ссылка на таблицу: (табл. 2).

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. Перед инициалами не ставится за-

пятая. 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. *Пальгеев 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), шрифт 12 пт.

К статье прилагается **реферат** 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. Минск, 2019. Вып. 15. 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 отдельной странице на английском языке — шрифт 12 пт. Он повторяет текст реферата 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. Minsk, 2019. Iss. 15. P. На следующей строке с дополнительным пропуском 4 пт. — основной текст.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
------------------	---

ХИМИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ

<i>Алисиёнок О. А., Шидловская В. Г., Мурашкевич А. Н., Кравченко А. О., Жарский И. М.</i> Получение нанодисперсных композиционных титансодержащих материалов и фотокатализ с их участием	9
<i>Башкиров Л. А., Дудчик Г. П., Глинская А. А., Великанова И. А.</i> Синтез и исследование свойств новых твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3	19
<i>Бобори́ко Н. Е., Диченко Я. В.</i> Моделирование методом молекулярной динамики взаимодействия молекул воды и молекул газов-восстановителей с поверхностью анатаза	32
<i>Врублевская О. Н., Шикун М. А.</i> Электрохимический синтез оловянных покрытий из неводного раствора, содержащего холинхлорид	44
<i>Галковский Т. В., Богомазова Н. В., Жарский И. М.</i> Получение тонких полупроводниковых пленок оксосульфида олова(II) методом SILD	54
<i>Vrublevskaya O. N., Glibin V. P., Vorobyova T. N.</i> On the thermodynamics of high-entropy alloys	65
<i>Касач А. А., Жарский И. М., Харитонов Д. С., Курило И. И.</i> Совместное влияние добавок тиомочевины и N-октилпиридиний бромида на кинетику процесса электроосаждения сплава Cu–Sn	75
<i>Левицкий И. А.</i> Медьсодержащие глазурные покрытия для майоликовых изделий	85

<i>Матыс В. Г., Тарасевич А. В., Полещук Е. Ю., Поплавский В. В., Мисюкевич С. С., Ашуйко В. А.</i> Влияние длительности осаждения и состава раствора на защитные свойства Ti-содержащих конверсионных покрытий на цинке	95
<i>Оводок Е. А., Ивановская М. И., Войтехович С. В., Гаевская Т. В., Котиков Д. А., Кормош В. В., Биланич В. С., Бабиля М. И.</i> Структура и газочувствительные свойства нанокompозитов SnO ₂ –Au	107
<i>Перевозников С. С., Шендюков В. С., Цыбульская Л. С., Федотов А. А.</i> Влияние режима электроосаждения и прогрева висмутовых пленок на их структуру и магнетосопротивление	116
<i>Свиридова Т. В.</i> Синтез гексагонального триоксида молибдена в сольвотермических условиях	125
<i>Цыбульская Л. С., Перевозников С. С., Комаров А. И., Золотая П. С., Романюк А. С.</i> Влияние фуллеренсодержащей сажи на структуру и оптические свойства оксидных композиционных покрытий	132
<i>Чижова Е. А., Шевченко С. В.</i> Термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, модифицированного оксидами кобальта и меди	139
<i>Савицкая Т. А., Кимленко И. М., Бурейко А. А., Гайшун В. Е., Косенок Я. А.</i> Стабилизация гидрофобизирующих эмульсий на основе полиметилсилоксановой жидкости гидроксипропилацетата и диоксидом кремния	147

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<i>Болотина Е. А., Костерова Д. С., Чилик Ю. А., Огородников В. Э., Шевченко М. А., Фролова Н. С., Рудая Е. В., Чернявский Е. А.</i> Разработка и валидация методики количественного определения цианокобаламина в многокомпонентных мультивитамино-минеральных комплексах методом ВЭЖХ	159
<i>Вайтусёнок А. А., Василенко И. В., Гражулявичус Ё. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В.</i> Катионная полимеризация 3,6-ди- <i>трет</i> -бутил-9-(2-(винилокси)этил)карбазола в присутствии иницилирующей системы на основе 1-(изобутоксипропилацетата) и этилалюминийсесквихлорида	168

<i>Матулис Виталий Э., Рагойжа Е. Г., Герасименко М. Е., Зураев А. В., Ивашкевич О. А.</i> Квантово-химическое исследование механизма реакции [3+2] циклоприсоединения между фенилацетиленом и метилазидом	177
--	-----

<i>Набебина К. А., Логинова Н. В., Ковальчук-Рабчинская Т. В., Ксендзова Г. А., Осипович Н. П.</i> Синтез и свойства редокс-активных комплексов Ni(II) с производными дигидроксибензола	184
--	-----

<i>Faisal Abdula Salih, Balashevich N. Yu., Novakovskii A. D., Egorov V. V.</i> A verapamil-selective electrode: peculiarities of functioning and possibilities of application in pharmaceutical analysis	194
---	-----

ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ

<i>Василевская Е. И., Ващенко С. В., Боборики Н. Е.</i> Рейтинговая оценка учебных достижений студентов: опыт химического факультета Белорусского государственного университета.....	209
--	-----

<i>Мицкевич Е. Н., Козлова-Козыревская А. Л., Васильева Н. Г., Требенок А. Н.</i> Организация процесса обучения химии иностраннх студентов в Белорусском государственном педагогическом университете.....	218
---	-----

Резюме	227
--------------	-----

Правила оформления статей	242
---------------------------------	-----

Научное издание

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Сборник статей

Выпуск 15

В авторской редакции

Ответственный за выпуск

Подписано в печать. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 00,00 + 0,16 вкл. Уч.-изд. л. 00,00 + 0,048 вкл.
Тираж 100 экз. Заказ

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/159 от 27.01.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«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.