



В. В. Свиридов
(1931—2002)

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

Весті НАН Беларусі.
Серія 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 3

MINSK
2006

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

СВИРИДОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Выпуск 3

**МИНСК
2006**

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Основан в 2004 году

Редакционная коллегия:

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

Рецензенты:

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

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 3 / редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2006. — 314 с.
ISBN 985-485-680-1.

Сборник статей по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурированных систем на основе неорганических веществ и проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 985-485-680-1

© Коллектив авторов, 2006
© БГУ, 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Третий выпуск сборника «Свиридовские чтения» включает статьи ученых и педагогов из Беларуси и их коллег из стран ближнего и дальнего зарубежья в области исследования твердотельных микро- и наноструктурированных систем на основе неорганических веществ (синтез, строение, свойства, практическое использование) и по организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. 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.

Взаимосвязь между качеством проведения научных исследований и степенью подготовленности специалистов поддерживал и укреплял известный белорусский ученый-химик и педагог, академик НАН Беларуси (1989), доктор химических наук (1973), профессор (1975), Заслуженный деятель науки Республики Беларусь (1976), создатель крупной школы в области неорганической химии и химии твердого тела — Вадим Васильевич Свиридов (1931—2002). Научная и педагогическая деятельность В. В. Свиридова связана с химическим факультетом Белорусского государственного университета. Более 35 лет он возглавлял кафедру неорганической химии, под его руководством выполнено около 70 кандидатских и 6 докторских диссертаций. В. В. Свиридов был одним из создателей и директором (1979—1993) НИИ физико-химических проблем БГУ, заместителем председателя совета Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, председателем трех советов по защитах диссертаций, главным редактором журнала «Хімія: праблемы выкладання», членом экспертного совета ВАК Беларуси. По его инициативе было создано и около десяти лет успешно действовало Республиканское межвузовское объединение преподавателей общей, неорганической и физической химии. В 1998 г. Вадим Васильевич был награжден медалью Франциска Скорины.

В апреле 2006 г. отмечался 75-летний юбилей В. В. Свиридова. По инициативе химического факультета и НИИ физико-химических проблем БГУ была проведена Международная научная конференция «Свиридовские чтения-2006», в которой приняли участие представители семи научно-исследовательских институтов Беларуси, Казахстана и Южной Кореи, а также десяти университетов пяти стран — Беларуси, Латвии, Литвы, России и Украины.

В этот выпуск сборника вошли статьи, написанные участниками международной конференции. Анализ представленных научных работ свидетельствует о том, что тематика научной школы, основанной В. В. Свиридовым, остается

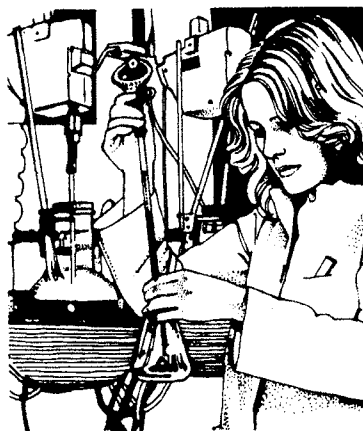
актуальной и сегодня, поскольку исследования свойств наночастиц, коллоидных систем и тонких пленок, химического и электрохимического осаждения из растворов пленок металлов, сплавов, композитов и халькогенидов, а также электрохимических процессов на границе раздела фаз твердое — раствор, разработка способов синтеза и определения состава, структуры и свойств многокомпонентных оксидных систем, структурных характеристик поли- и монокристаллических неорганических соединений (фосфорсодержащих, комплексных), получение и изучение свойств сорбентов и процессов адсорбции необходимы как для создания новых материалов и технологий их получения, так и для мониторинга окружающей среды.

Анализ статей по методике преподавания указывает на существенные изменения в организации и научно-методическом обеспечении учебного процесса в вузах, что связано с модернизацией системы образования в целом. Следует отметить устойчивую тенденцию к компьютеризации всех видов занятий (использование учебных пособий в электронном виде, мультимедийные демонстрации, компьютерное моделирование), а также повышение роли и совершенствование форм организации контролируемой самостоятельной работы студентов. Особое внимание уделено проведению тестирования и вступительных экзаменов по химии в вузах.

Цель издания настоящего тематического сборника — способствовать обмену научной информацией между преподавателями вузов и сотрудниками отраслевых и академических научно-исследовательских институтов, проведению совместных исследований, повышению их уровня, объединению специалистов родственных химических специальностей, а также обеспечивать анализ современных тенденций, потребностей и опыта организации учебного процесса в вузе, что важно для подготовки молодых высококвалифицированных специалистов в области химии.

I

ХИМИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАКРО-, МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. С. ЛЯХОВ

О РАСЧЕТНЫХ МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ

Как известно, определение положения атомов водорода в кристаллической структуре веществ по данным рентгеноструктурного эксперимента не всегда возможно, а точность определения их координат заведомо низка. В связи с этим для оценки положения атомов водорода в рентгеноструктурном анализе широко используются расчетные методы.

Расчет положения атомов водорода ОН-групп является существенно более сложным по сравнению с расчетом для групп, координаты атомов водорода которых могут быть легко получены из простых геометрических соображений. Например, для метиновой CH , метиленовой CH_2 и группы CH бензольного кольца координаты атомов водорода рассчитываются однозначно при использовании координат соседних атомов, связанных с данной группой. Так как ориентация гидроксильной группы (рис. 1) определяется ее атомным окружением в кристалле, то для определения наиболее выгодной ориентации группы необходимо осуществить анализ этого окружения.

В рентгеноструктурном анализе для расчета положения атомов водорода ОН-групп в кристаллической структуре соединений широко используется программа SHELXL [1], а также алгоритм [2], включенный в программный комплекс WINGX [3]. В дальнейшем, ссылаясь на WINGX, будем подразумевать использование алгоритма [2]. В обеих программах на первом этапе расчета при заданном значении угла X—O—H выявляются ориентации гидроксиль-

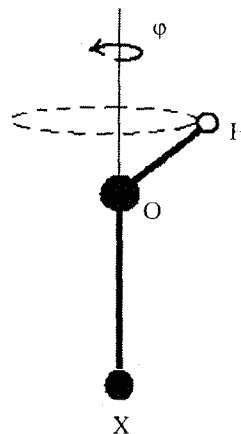


Рис. 1. Возможные ориентации гидроксильной группы

ной группы, которые являются лучшими решениями стерической задачи. В SHELXL для окончательного выбора ориентации ОН-группы используется критерий формирования наиболее сильных водородных связей с электроно-донорными атомами в кристалле. В WINGX окончательная ориентация ОН-групп уточняется на основе расчета энергии взаимодействия этой группы с окружением. Несмотря на близость подходов, используемых в программах SHELXL и WINGX, по опыту авторов этой работы, они дают различные результаты.

Цель настоящей работы — установить, какая из двух указанных выше программ дает наиболее адекватные результаты расчета положения атомов водорода гидроксильных групп.

Для решения поставленной задачи в качестве тестовых веществ мы выбрали четыре неорганических фосфата — FeHP_2O_7 , MnHP_2O_7 , $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$ и $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, структура которых установлена в работах [4—7] и для которых экспериментально определено положение атомов водорода ОН-групп. Последнее обстоятельство дает критерий для анализа результатов расчета.

В табл. 1 приведены координаты атомов водорода соединений, полученные по программам SHELXL и WINGX, и экспериментальные значения. Для количественной оценки рассогласования расчетных и экспериментальных позиций атомов водорода нами введена величина Q , равная расстоянию между этими позициями. Для ее расчета использовано соотношение:

$$Q = |Q| = |(x^p - x^a) \mathbf{a} + (y^p - y^a) \mathbf{b} + (z^p - z^a) \mathbf{c}|, \quad (1)$$

где x^a, y^a, z^a — экспериментальные значения координат; x^p, y^p, z^p — расчетные значения; $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — направляющие векторы элементарной ячейки. При длине связи О—Н, равной 0,85 Å, и тетраэдрическом угле Х—О—Н минимальное и максимальное значения критерия рассогласования Q составляют соответственно 0 и 1,60 Å.

Как видно из табл. 1, при использовании программы WINGX значения величины Q для всех тестовых соединений выше по сравнению с таковыми для программы SHELXL. Это указывает на то, что программа WINGX дает худшие результаты. Для $\text{NaCoHP}_2\text{O}_7$ в рамках работы программы WINGX результат не был получен вообще. Следует отметить, что для этого тестового соединения расчет по программе SHELXL дал существенно худшее значение Q по сравнению с другими тестовыми соединениями.

Таким образом, данные табл. 1 позволяют сделать вывод, что координаты атомов водорода, рассчитанные по программе SHELXL, ближе к экспериментальным значениям. Однако даже в случае использования SHELXL только для MnHP_2O_7 различие между расчетными и экспериментальными значениями действительно мало: для координат x и y оно попадает в интервал 3σ , а для координаты z — в интервал 4σ (σ — стандартное отклонение для экспериментального значения координаты). В остальных случаях это различие более значительно.

Таблица 1

**Рассчитанные и экспериментальные значения координат атомов водорода
ОН-групп тестовых соединений**

Тестовое соединение	Программа	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Q</i> , Å
FeHP ₂ O ₇	SHELXL	0,396	0,434	0,421	0,715
	WINGX	0,577	0,486	0,316	1,377
	Эксперимент *	0,404(9)	0,506(9)	0,365(9)	—
MnHP ₂ O ₇	SHELXL	0,397	0,346	0,810	0,202
	WINGX	0,410	0,437	1,006	1,425
	Эксперимент	0,406(7)	0,342(5)	0,85(1)	—
NaCoHP ₂ O ₇	SHELXL	0,162	0,592	0,214	1,465
	WINGX	—	—	—	—
	Эксперимент	0,262(6)	0,780(6)	0,397(3)	—
Zr(HPO ₄) ₂	SHELXL	0,191	0,202	0,675	0,571
	WINGX	0,175	0,209	0,809	1,575
	Эксперимент	0,241(9)	0,1979(6)	0,681(5)	—

* Для экспериментальных значений в скобках указаны стандартные отклонения.

П р и м е ч а н и е. Для соединения NaCoHP₂O₇ по программе WINGX результат не получен.

Представляется важным выяснить, в какой мере ошибка расчета координат атомов водорода приводит к ошибке в интерпретации системы водородных связей с участием данной гидроксильной группы. Этот вопрос является весьма важным, так как водородные связи играют существенную роль в стабилизации кристаллической структуры и могут быть ответственными за ряд физических и химических свойств вещества. В табл. 2 приведены геометрические характеристики водородных связей тестовых соединений, полученные при использовании расчетных и экспериментальных значений координат атомов водорода гидроксильных групп. Они оценены с использованием программы PLATON [8]. Иллюстрация результатов дана также на рис. 2.

Как видно из полученных данных, система водородных связей для позиций атомов водорода, рассчитанных по программе WINGX, неадекватна. Это проявляется прежде всего в том, что для этих позиций водородная связь должна осуществляться с иными атомами кислорода в качестве акцепторов протона по сравнению с реальной системой водородных связей. Это утверждение справедливо для всех тестовых соединений. В связи с этим можно сделать вывод, что для оценки системы водородных связей гидроксильных групп использование программы WINGX нецелесообразно.

Таблица 2

**Геометрические характеристики водородных связей, полученные
при использовании расчетных и экспериментальных значений
координат атомов водорода гидроксильных групп**

Тестовое соединение	Программа	D—H...A	Расстояние D...A, Å	Угол D—H...A, град
FeHP ₂ O ₇	SHELXL	O3—H...O5	2,812	119
	WINGX	O3—H...O1	3,118	178
	Эксперимент	O3—H...O5	2,812(3)	158(6)
MnHP ₂ O ₇	SHELXL	O7—H...O3	2,577	149
	WINGX	O7—H...O7 O7—H...O1	3,057 3,161	124 130
	Эксперимент	O7—H...O3	2,577(6)	164(5)
NaCoHP ₂ O ₇	SHELXL	Водородных связей нет		
	Эксперимент	O4—H...O7	2,450(2)	168(4)
Zr(HPO ₄) ₂	SHELXL	O1—H...O1	2,997	128
	WINGX	O1—H...O1	2,997	154
	Эксперимент	O1—H...O1	2,997(18)	167(5)

П р и м е ч а н и е. Для соединения Zr(HPO₄)₂ при использовании программы WINGX атом O1 в качестве акцептора протона в водородно-связанной системе O1—H...O1 имеет иные преобразования симметрии по сравнению с аналогичными атомами O1 в случае использования SHELXL и для экспериментальных данных (рис. 2).

Что касается программы SHELXL, то для соединений FeHP₂O₇, MnHP₂O₇ и Zr(HPO₄)₂ полученные координаты атомов водорода на качественном уровне дают правильную оценку системы водородных связей. Однако сопоставление расчетного угла D—H...A с экспериментальными значениями показывает, что они существенно различаются: для FeHP₂O₇ соответственно 119° и 158(6)°; для MnHP₂O₇ — 149° и 164(5)°; для Zr(HPO₄)₂ — 128° и 167(5)°. Как видно, только для соединения FeHP₂O₇ расчетное и экспериментальное значения угла D—H...A совпадают в пределах 3σ, и только эти расчетные данные можно считать удовлетворительными. Для NaCoHP₂O₇ результаты существенно хуже: расчетные значения координат атомов водорода не подразумевают наличие каких-либо водородных связей гидроксильной группы, хотя, согласно экспериментальным данным, в структуре данного соединения существуют сильные водородные связи (табл. 2, рис. 2).

Резюмируя полученные результаты, отметим следующее. Подход, предлагаемый в работе [2] и используемый в программе WINGX, представляется более интеллектуальным в плане осуществления окончательного выбора ориентации гидроксильных групп. Однако его практическая реализация приводит к

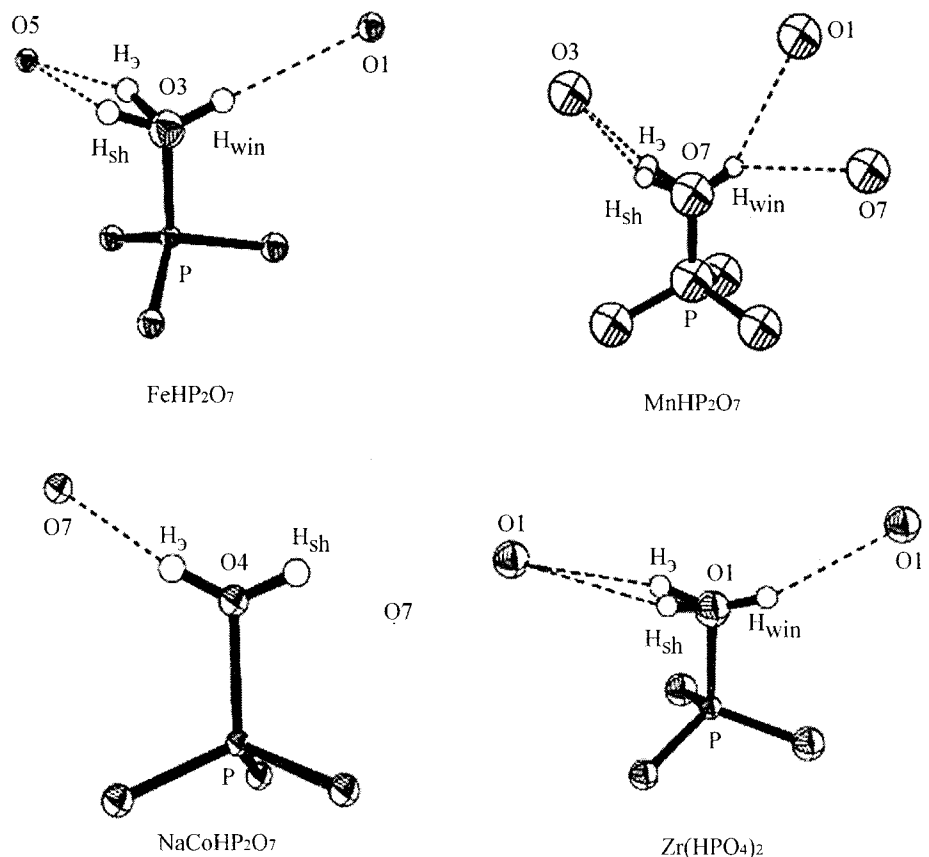


Рис. 2. Фрагменты структур тестовых соединений с обозначением водородных связей (штриховые линии) для экспериментальных позиций атомов водорода (H₃) и позиций, рассчитанных по программе SHELXL (H_{sh}) и WINGX (H_{win})

худшим результатам по сравнению с программой SHELXL. Обсуждение причин этого выходит за рамки настоящей работы, но вывод, следующий из результатов нашего исследования, однозначен: для расчета положения атомов водорода гидроксильных групп целесообразно использовать программу SHELXL.

Несмотря на то, что координаты атомов водорода, рассчитанные по программе SHELXL, могут несколько отличаться от реальных значений, это не является мотивацией для отказа от использования результатов расчета, так как пренебрежение атомами водорода в процессе уточнения структуры понижает качество получаемых структурных данных. Однако при оценке системы водородных связей к расчетным данным следует относиться как к грубому приближению.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sheldrick G. M.* // *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures.* University of Gottingen, Germany, 1997.
2. *Nardelli M.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32. P. 563—571.
3. *Farrugia L. J.* // *Ibid.* Vol. 32. P. 837—838.
4. Генкина Е. А., Триодина Н. С., Максимов Б. А., Мельников О. К. // *Ж. структур. химии.* 1988. Т. 29. С. 180—183.
5. *Durif A., Averbuch-Pouchot M. T.* // *Acta crystallogr.* 1982. Vol. 38. P. 2883—2885.
6. *Guesmi A., Driss A.* // *Acta crystallogr.* 2002. Vol. E58. P. 108—110.
7. *Krogh Andersen A. M., Norby P., Hanson J. C., Vogt T.* // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. P. 876—881.
8. *Spek A. L.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2003. Vol. 36. P. 7—13.

УДК 541.145

Е. В. СКОРЬ, Г. А. БРАНИЦКИЙ, Д. В. СВИРИДОВ

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ГИДРОФИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК TiO_2 — SiO_2

Создание высокоактивных фотокаталитических систем является важной задачей современной фотохимии, поскольку системы такого рода открывают новые возможности в области экологически безопасного разложения токсичных органических соединений, уничтожения патогенных микроорганизмов, фотодинамической терапии, а также фотоизвлечения тяжелых металлов из разбавленных растворов. В качестве одного из наиболее перспективных фотокатализаторов в настоящее время рассматривается диоксид титана, что обусловлено большой окислительной способностью фотодырок и высокой фотокоррозионной стабильностью, его технологичностью и относительной дешевизной. Наличие у диоксида титана гидрофильных свойств позволяет ему сорбировать на своей поверхности воду, что открывает возможность создания самоочищающихся фотокаталитически-активных покрытий, способных функционировать в контакте с воздушной средой. Комбинирование диоксида титана с другими оксидами открывает возможность дальнейшего улучшения качества фотоактивных покрытий за счет изменения их адсорбционных свойств и морфологии поверхности [1].

Цель настоящей работы — сопоставление ряда методов получения тонкопленочных покрытий TiO_2 — SiO_2 для достижения максимальной фотоактивности в реакции деструкции адсорбированных органических веществ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованные в работе пленки композита TiO_2 — SiO_2 получали тремя методами: 1) гидролизом смеси алкоксидов в условиях распыления на горячую (250 °С) керамическую подложку смеси 1 % растворов полибутоксити-

тана и $\text{Si}(\text{OEt})_4$ в изопропанолe в различных массовых соотношениях (наибольшую фотокаталитическую активность продемонстрировали пленки композита с соотношением компонентов $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 2,5 : 1,5$; далее обозначены I); 2) путем введения в 1 % раствор полибутоксититана алкозольей SiO_2 до стадии окончательного гидролиза и распылением полученного раствора на разогретую керамическую подложку (далее обозначены II); 3) распылением смеси водных зольей TiO_2 и SiO_2 (их концентрация 80 и 8 г/л соответственно). Варьирование соотношения зольей в смеси показало, что наибольшую фотокаталитическую активность проявляют образцы, полученные из смеси с соотношением компонентов $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 8 : 1$ (пленки III). Все образцы дополнительно прогревали при 450 °С. Для предотвращения отрицательного влияния подложки на эффективность функционирования фотокаталитического покрытия в результате диффузии ионов (Na^+ и др.) из глазури на стадии термообработки, на поверхность керамической плитки предварительно наносили стоп-слой из диоксида кремния путем гидролиза тетраэтоксисилана. В качестве тестовой реакции, позволяющей оценить фотокаталитическую активность полученного покрытия, использовался процесс фоторазрушения адсорбированного красителя родамина 6G в условиях УФ-облучения ртутной лампой высокого давления (интенсивность излучения 15 мВт/см²) при контролируемом уровне влажности. За изменением поверхностной концентрации красителя в процессе облучения следили по величине оптического отражения на длине волны 530 нм (максимум поглощения родамина 6G), которая пересчитывалась в величину, пропорциональную концентрации, по формуле Кубелки — Мунка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в фотокаталитическое покрытие на основе диоксида титана адсорбционно-активного материала (SiO_2) приводит к повышению как фотоактивности, так и гидрофильности получаемого композита, причем масштаб изменений указанных характеристик зависит от метода получения покрытия (таблица). Указанные изменения наблюдаются уже при относительно небольших концентрациях (1,25 масс. %) SiO_2 в композите, а при высоком содержании SiO_2 уменьшается доля поверхности, занятой диоксидом титана, и быстро начинает снижаться адгезия покрытия к подложке.

**Фотокаталитическая активность и краевые углы
для исследуемых пленочных фотокатализаторов**

Фотокаталитическое покрытие	Относительная скорость фотодегradации родамина 6G	Краевой угол, град
TiO_2	1,0	72
I	1,5	58
II	5,2	30
III	1,6	54

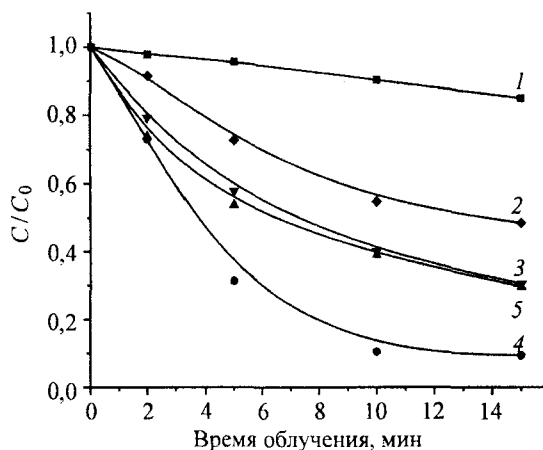


Рис. 1. Изменение нормированной концентрации родамина 6G в процессе фоторазложения на различных поверхностях: 1 — подложка; 2 — плотка TiO₂; 3—5 — пленки I, II и III соответственно; влажность воздуха 65 %; C₀ и C — начальная и текущая концентрация красителя соответственно

Сравнение фотокаталитической активности покрытий, полученных различными способами (рис. 1) показывает, что наибольшая скорость фотодеградации красителя-зонда наблюдается в случае композитного покрытия II. Менее активны покрытия III, полученные из водных коллоидов, с которыми, в свою очередь, по величине фотоактивности сопоставимы пленочные фотокатализаторы I. Все исследуемые фотокатализаторы обеспечивают существенное по сравнению с TiO₂ повышение скорости фотодеградации адсорбированных органических веществ и высокий общий уровень фотокаталитической активности (фотокаталитическое разложение родамина 6G на поверхности пленок TiO₂—SiO₂(II) протекает в 10 раз быстрее, чем при прямом фотолизе на керамической плитке без фотокаталитического покрытия).

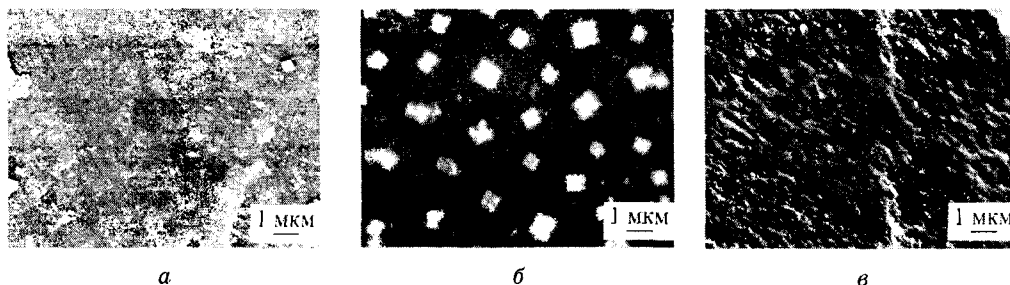


Рис. 2. СЭМ-снимки поверхности композитных пленок: а — I; б — II; в — III

Гидрофильность поверхности исследуемых фотокатализаторов также очень чувствительна к способу получения композитного покрытия (см. таблицу), в отличие от пленок TiO₂, которые независимо от способа получения (методом гидролиза алкоксидов или путем распыления водных коллоидов) характеризуются не только близкими уровнями фотоактивности, но и значениями краевого угла (в обоих случаях он равен 72°). Наибольшую гидрофильность демонстрируют пленки II, для которых характерен краевой угол 30°, тогда как для пленок III и I он составляет 54 и 58° соответственно, что ниже, чем в случае чистого диоксида ти-

тана, но выше, чем для пленок II. Указанные различия в гидрофильности можно объяснить как различиями в концентрации SiO_2 , при которых обеспечивается максимальная фотоактивность композитов, полученных различными способами, так и отличиями в морфологии пленок фотокатализаторов.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показывает, что для пленок композита I (рис. 2, а) характерна гладкая поверхность с низким уровнем шероховатости. В то же время в случае пленок, полученных гидролизом алкокси-производных титана в присутствии алкозоля SiO_2 , на фотокаталитической поверхности формируются упорядоченные структуры из частиц SiO_2 правильной кубической формы (рис. 2, б). Исследование угольных реплик поверхности пленок II, а также результаты СЭМ показали, что размер кубических образований изменяется в достаточно широком диапазоне — от 30 нм до 1 мкм. Формирующаяся в результате высокоразвитая мозаичная поверхность обеспечивает высокую общую гидрофильность полученного таким образом пленочного фотокатализатора. Последнее обстоятельство обуславливает высокую фотоактивность фотокаталитического покрытия II, поскольку, как было установлено ранее [1], гидрофильность композитных фотокатализаторов на основе диоксида титана является ключевым фактором, обеспечивающим эффективное протекание на их поверхности реакций фотодеструктивного окисления полярных органических веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование показывает, что метод получения композиционных пленочных покрытий путем проведения гидролиза алкоксидов в присутствии алкозолей второго компонента делает возможным получение высокоактивных планарных катализаторов с развитой поверхностью, хорошо адаптированных по отношению к процессам фотодеструкции органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Устинович Е. А., Скорб Е. В., Свиридов Д. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2004. Вып. 1. С. 58—61.

УДК 535.36

**А. Я. ХАЙРУЛЛИНА, Т. В. ОЛЬШАНСКАЯ, Л. М. БУЙ,
В. А. БАБЕНКО, Я. Б. СОСКОВЕЦ**

ОПТИКА ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТАЛЛ — ОКСИД

Нанотехнология объединяет устройства с размерами менее 100 нм, однако наибольший интерес представляет изучение планарных структур, состоящих из окисленных металлических гранул размером менее 6 нм, что связано с их необычными электрическими, магнитными, оптическими, механическими и

химическими свойствами по сравнению с микроструктурами из аналогичных материалов.

Наноструктуры на основе металлов уже используются в катализе и медицине. Нанотехнологии могут оказать существенное влияние на электронные, вычислительные и сенсорные устройства, микромеханические системы, преобразованные в нанороботы, способные выполнять биологические анализы. Наноструктуры представляются весьма перспективными для использования в системах записи, хранения и считывания информации. Оптические методы для этих целей могут иметь преимущества по сравнению с устройствами, в основе которых лежит манипуляция зарядами.

Предметом проведенных нами экспериментальных и теоретических исследований было изучение влияния времени окисления, формы, агрегации, степени упорядоченности и плотности упаковки наночастиц на угловые, поляризационные и спектральные характеристики рассеянного и поглощенного наноструктурами излучения в видимой и ближней ИК-областях спектра, а также изучение влияния окисления на спектры люминесценции. В работе представлены некоторые возможности оптических методов в исследовании физико-химических характеристик наноструктур из различных металлов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались оптические свойства монослоев на основе меди, никеля и палладия, состоящие из квазимонодисперсных наногранул размерами 5,0, 2,7 и 2,0 нм, агрегатов и цепочек из них при различной плотности упаковки частиц в монослой в процессе их окисления. Наноструктуры изготавливались методом лазерной электродисперсии [1].

Создан автоматизированный комплекс для исследований угловых, спектральных и поляризационных свойств рассеянного излучения планарных гранулярных наноструктур металл — оксид, представляющих собой поглощающие, рассеивающие и люминесцирующие объекты. Разработаны методики определения фундаментальных параметров, характеризующих оптические свойства исследуемых структур, которые можно сравнивать с результатами теоретических расчетов [2, 3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая теория металлсодержащих наноструктур, состоящих из поглощающих, рассеивающих и люминесцирующих отдельных гранул, цепочек и агрегатов различной формы из многослойных наночастиц с высокой плотностью упаковки, в том числе с учетом оптических свойств подложки, к настоящему моменту еще не создана. В последнее время наблюдается существенный прогресс в этой области. Результаты этих исследований использованы для интерпретации полученных нами экспериментальных данных.

В настоящей работе цепочки из гранул моделировались вытянутыми сфероидными вращения с размерами малой оси, совпадающей с диаметром гранулы, а большой — с соответствующим количеством гранул в цепочке. Правомочность такого моделирования показана в работе [4]. Аналогичным образом агломераты моделировались сплюснутыми сфероидными вращения. Для расчета показателей ос-

лабления, поглощения и рассеяния использовали метод разделения переменных [2]. Оптические характеристики отдельных гранул рассчитывались по формулам Ми для однородных и многослойных сфер с учетом и без учета наноразмерных зависимостей оптических констант медного ядра гранулы. Значения оптических констант Cu, Cu(I), Cu(II), Ni и Ni(II), необходимые для расчета оптических характеристик монослоев на основе меди и никеля, приведены в работе [2].

В спектрах коэффициентов диффузного и когерентного пропускания для образцов на основе меди, измеренных со стороны напыления пленки и подложки, наблюдались различия, обусловленные неравномерностью окисления образца в целом. Временные измерения спектров люминесценции, приведенные на рис. 1, свидетельствуют об окислении сначала отдельных гранул, а затем цепочек из них. В то время как отдельные гранулы окисляются до Cu(II) и не люминесцируют, цепочки содержат оксид Cu(I), о чем свидетельствует сохранение люминесценции в области плазменного резонанса. Наблюдаемые максимумы при длинах волн 400 и 520 нм соответствуют люминесценции кварца и оксида меди (I). Максимум при 650 нм локализован в области плазменных резонансов окисленных медных цепочек и усилен «горячими точками» вблизи поверхности взаимодействующих медных частиц сильнее, чем при 520 нм, который обусловлен отдельными гранулами [5].

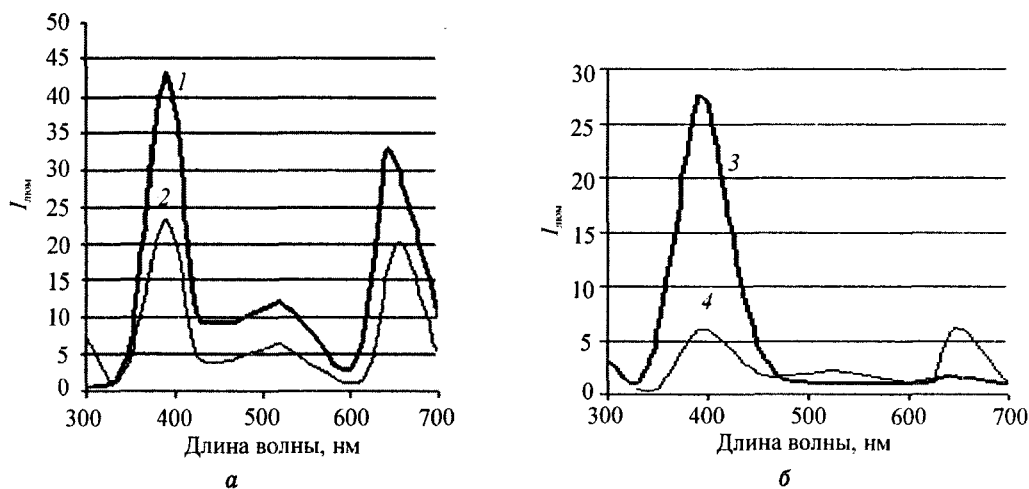


Рис. 1. Спектры люминесценции планарных наноструктур на основе меди:
 а — образец 1 (с защитным слоем), время напыления 1 мин, время окисления: 1 — 3 мес.,
 2 — 14 мес.; б — образец 2, время напыления 5 мин, время окисления в свободной атмосфере:
 3 — 2 мес., 4 — 4 мес.

Спектры поглощения планарных структур с различной плотностью упаковки для только что изготовленных образцов на основе меди представлены на рис. 2. Различный спектральный ход кривых обусловлен структурными особенностями образцов и различной степенью их окисления в начальный момент времени. Из сравнения спектров в области 600—740 нм видно, что максимальный сдвиг плазменных резонансов в коротковолновую область спектра наблюдается для образцов с минимальной плотностью упаковки гранул. В этом случае он вызван, в первую очередь, меньшим количеством гранул в цепочках и

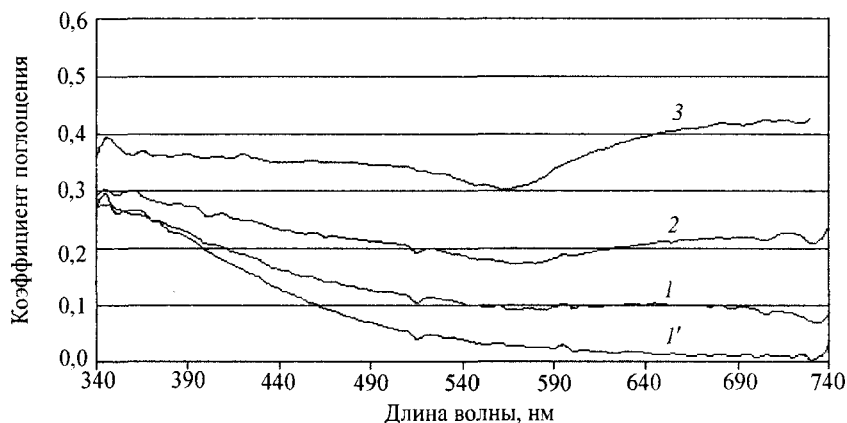


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов поглощения медных наноструктур с различной плотностью упаковки:

1 — 0,40; 2 — 0,55; 3 — 0,72; время окисления в атмосфере 5 сут (1—3), 42 сут (1')

агрегатах и, как следствие, более быстрым их окислением (рис. 2, кривые 1 и 1'). Плазменные резонансы локализованы в спектральной области 600—740 нм и коррелируют с толщиной оксидной оболочки, плотностью упаковки и числом гранул в цепочках и агрегатах [2].

Временные зависимости коэффициентов поглощения наноструктур позволяют проследить за изменением структурных и химических свойств образцов по мере их окисления (рис. 3). Состояние оксидов в оболочках гранул характерно для спектральной области 340—560 нм. Полное окисление образца с максимальной плотностью упаковки 0,72 наблюдалось только через 1,5 года после окисления в свободной атмосфере. Плазменный резонанс при этом не проявляется.

Сопоставление спектров поглощения металлической и оксидной пленок в спектральной области 440—600 нм может быть использовано для оценки размера медных ядер в гранулах, значений толщины и вида оксидных оболочек в изучаемых плотноупакованных монослоях частиц.

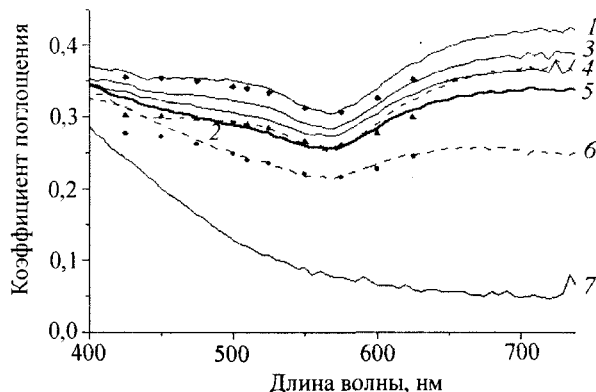


Рис. 3. Спектр поглощения медной наноструктуры с плотностью упаковки 0,72 после окисления в атмосфере (сут):

1 — 5, 2 — 9, 3 — 12, 4 — 27, 5 — 46, 6 — 82, 7 — 416

Размер ядер и толщина оксидных оболочек медных наноструктур с плотностью упаковки 0,72

Форма наночастиц	Cu	Cu(I)	Cu(II)
Ромбы	5,2	0,2—0,3	—
Треугольники	4,5	1,0	—
Кружки	3,6	—	2,0

В таблице даны значения размеров ядра и значений толщин оксидных оболочек (в нанометрах) для наноструктур, приведенных на рис. 3.

При плотности упаковки гранул для образца $C_v = 0,04$ цепочки в структуре практически отсутствуют. Плазменные резонансы в этом случае при длинах волн 585 и 600 нм, как следует из сравнения с теоретическими расчетами, соответствуют гранулам меди размерами 5,0 нм с толщинами оксидных оболочек Cu(I), равными 0,50 и 0,75 нм [2].

Известно, что угловая структура рассеянного излучения (фазовая функция рассеяния ФФР) исследуемой структуры в малых углах дает информацию относительно частиц микронных и субмикронных размеров; в углах, близких к направлению 90°, информативна относительно наночастиц; средний диапазон углов несет информацию о наличии или отсутствии корреляции в распределении частиц на поверхности в момент их изготовления. Чем больше время напыления, тем больше вклад крупных частиц и корреляция в распределении частиц [3].

Угловая структура элементов матрицы рассеяния дает информацию о степени асферичности и упорядоченности частиц на поверхности наноструктуры. Отличие элемента матрицы a_{22} от единицы, его уменьшение при изменении углов рассеяния от 175 до 100° подтверждает наличие асферических структур на пленке. Неравенство элементов матрицы $a_{12} \neq a_{21}$ является свидетельством частичной упорядоченности рассеивателей в монослое при больших плотностях упаковки частиц в структуре. Степень окисления структур в свободной атмосфере влияет на угловые зависимости элементов матрицы рассеяния монослоев.

Отличие элемента матрицы a_{22} от единицы особенно в углах рассеяния 1°—80° подтверждает несферичность агрегатов из гранул палладия сразу после изготовления структуры. Равенство же этого элемента матрицы рассеяния единице ($a_{22} = 1$) через месяц связано с окислением гранул. Равенство элементов матрицы $a_{12} = a_{21}$ после окисления свидетельствует о хаотичности распределения металлических ядер в отличие от структуры, имеющей значительное количество цепочек в момент ее приготовления [3].

Выявлены новые оптические свойства планарных гранулярных наноструктур на основе металлов: немонотонная зависимость поглощения и рассеяния от поверхностной плотности упаковки медных ядер в матрице SiO₂ в области плазменного резонанса и УФ-области спектра (рис. 4) в отличие от случая медных структур в воздухе; люминесценция наноструктур из меди и никеля [5], обусловленная наличием оболочек из оксидов металлов с максимальным эффектом для наночастиц, объединенных в цепочки; анизотропия оптических свойств никелевых пленок, нанесенных в магнитном поле (рис. 5). Показано, что рассеяние наноструктурами более чувствительно к окислению, чем погло-

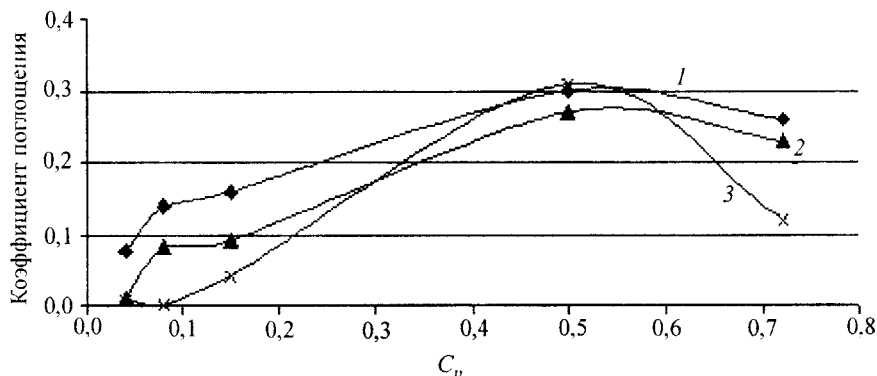


Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициента поглощения медной наноструктуры в матрице SiO_2 при различных длинах волн: 1 — 325 нм; 2 — 740 нм; 3 — 980 нм

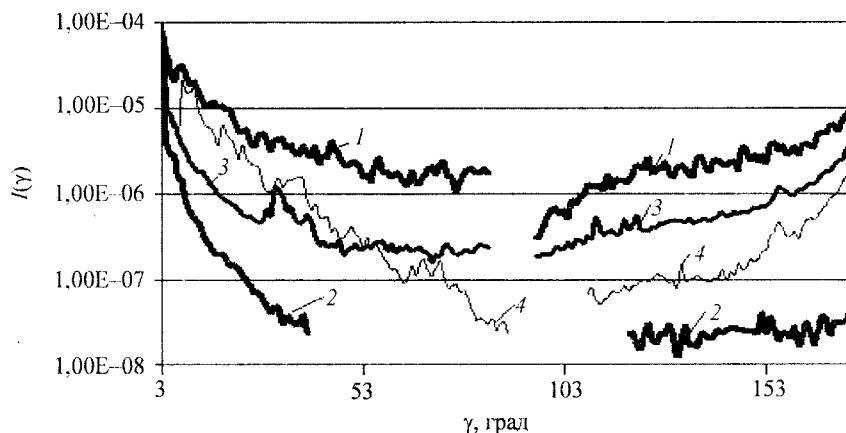


Рис. 5. Фазовая функция рассеяния излучения $I(\gamma)$ при PP-(1, 3) и SS-(2, 4) состояниях поляризации на источнике и приемнике для Ni-структуры, ориентированной в магнитном поле (кривые 1, 2) и неориентированной (3, 4)

щение [3]. Эти и ряд других эффектов удалось достаточно надежно объяснить с помощью теоретических моделей, описывающих взаимодействие оптического излучения с наноструктурами.

ВЫВОДЫ

Показано, что простые в реализации оптические методы исследования морфологии и физико-химических свойств наноструктур в ряде случаев могут служить альтернативой традиционным методам атомно-силовой и электронной микроскопии, химическому анализу, а также давать информацию, которая не может быть получена другими методами.

Результаты носят приоритетный характер, методы и аппаратура могут быть использованы для идентификации наноструктур, используемых в нанотехнологии, материаловедении, при контроле эффективности катализа и наносенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kozhevin V. M., Yavsin D. A., Kouznetsov V. M. et al. // J. Vac. Sci. and Technol. 2000. Vol. 18. P. 1402—1405.
2. Khairullina A. Ya., Bui L. M., Olshanskaya T. V. et al. // J. Phys. D : Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 1667—1673.
3. Хайруллина А. Я., Ольшанская Т. В., Буй Л. М. и др. // Оптика и спектроскопия (в печати).
4. Babenko V. A., Dynich R. A., Kachan S. M. et al. // Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-2003): Abstr. IV Intern. Conf. Minsk, 2003. Vol. 2. P. 693—696.
5. Saskavets Ya., Khairullina A., Yavsin D. // Fundamental Problems of Optics: Proc. Intern. Conf. St. Petersburg, 2004. P. 109—110.

УДК 535.338.43.533.59

Н. А. КЛЯХИНА, Д. Н. ТЕРПИЙ

УСЛОВИЯ ПЕРЕНОСА РАСПЫЛЕННОГО ВЕЩЕСТВА И ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ СИСТЕМАХ

Получение и исследование свойств нанокристаллических тонких пленок и покрытий — актуальный вопрос современной физики конденсированного состояния. Весьма важным в этой области является прогнозирование состава и структуры подобных объектов. С этой целью разрабатываются теоретические модели [1, 2], однако они эффективны, в основном, при условии термодинамического равновесия системы. Результаты прогнозирования в значительной мере зависят от начальных условий (энергия атомов, их количественное соотношение и т. п.), экспериментальное определение которых далеко не всегда возможно, в особенности для нейтральных атомов, составляющих свыше 90 % от всего потока конденсации. В этой ситуации значительную помощь может оказать рассмотрение процессов газового разряда (переноса распыленного вещества от поверхности мишени к поверхности конденсации).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Как и в предыдущих наших работах [3—5], пленки осаждались ВЧ магнетронным распылением при постоянной мощности 400 Вт. Мишенью служил диск, спеченный из порошка TaB₂, а подложками — ситалловые, стек-

лянные и стальные пластинки, а также свежие сколы монокристаллов хлорида натрия. Полученные пленки исследовались рентгенографически, при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и вторично ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Распределение толщины пленок по поверхности прозрачной подложки определялось оптическим профилометром. В ходе экспериментов изменялись давление рабочего газа p и расстояние между мишенью и подложкой d .

Моделирование результатов переноса осуществлялось в одночастичном приближении (без учета коллективных взаимодействий) методом Монте-Карло, принципиальная возможность которого и некоторые результаты обсуждались ранее в работах [3—5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все пленки, полученные в данных условиях, нарастали со средней скоростью $\sim 2,3\text{—}2,7 \text{ \AA}/\text{с}$ и были текстурированными в направлении $\langle 001 \rangle$, что существенно затрудняло рентгеноструктурные исследования. Однако комплексный анализ дал основания полагать их однофазными (TaB_{2-x}), имеющими выраженную столбчатую структуру, на поверхности которой присутствовал тонкий ($\sim 10\text{—}20 \text{ нм}$) практически аморфный слой. Наличие текстуры, по нашему мнению, связано с процессами роста.

Изменение давления аргона от 0,18 до 0,72 Па при постоянном $d = 120 \text{ мм}$ (или изменение d при постоянном p) не вызывало существенных различий структуры пленок, в то время как их толщина и состав заметно менялись. Так, толщина пленок, измеренная рентгенографически, изменялась от 350 до 550 нм (рис. 1) в зависимости от значения произведения pd . По результатам ВИМС, соотношение интенсивностей основных массовых пиков в глубине пленок колебалось в интервале значений отношения В : Та от 2,6 до 4,7, в то время как в материале мишени оно было 5,1. Такие результаты могли бы объясняться изменением разрядных характеристик (ток разряда, напряжение на мишени и т. д.), вызывающих изменения условий распыления. Однако проведенный анализ этих характеристик позволил сделать вывод о несущественности вариаций и влияния (не более 3—4 %) разрядных параметров.

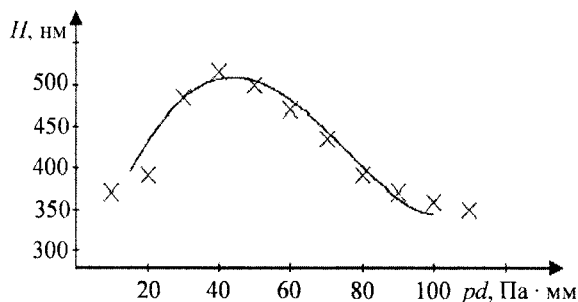


Рис. 1. Зависимость толщины пленок H (время осаждения 30 мин) от произведения pd

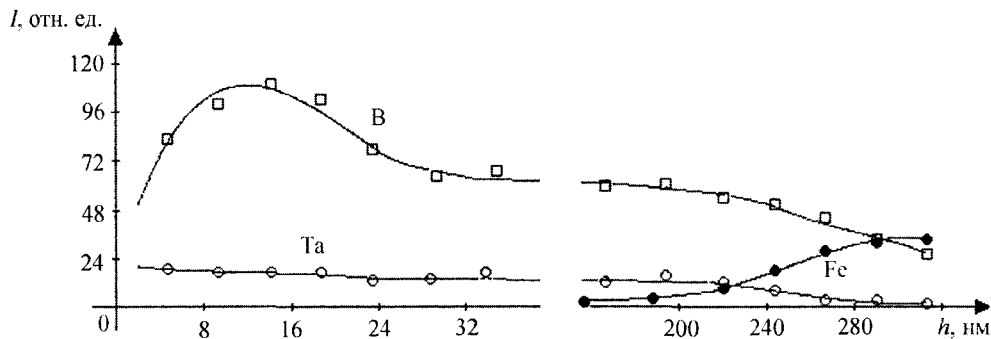


Рис. 2. Масс-спектр пленки толщиной ~ 240 нм, осажденной на стальную подложку

Кроме того, это никак не объясняет заметное изменение количества бора в приповерхностных слоях (рис. 2).

Проведенное моделирование условий переноса помогло внести некоторую ясность в понимание процессов образования и роста пленок, а также природы обнаруженных различий. На рис. 3 приведены данные моделирования, показывающие, как меняется общее количество сконденсированных атомов (кривые 1) в зависимости от значения произведения pd . В то же время максимумы на расчетных кривых весьма далеки от экспериментальных. Поэтому было осуществлено разделение распределений конденсирующихся атомов по энергии. За критерий разделения принята энергия, соответствующая тепловой энергии при температуре плавления соединения TaB_2 . На рис. 3 кривые 2 показывают распределение атомов с «температурой» ниже, а кривые 3 — выше температуры плавления.

Сопоставление данных эксперимента и результатов моделирования дает основания предположить, что в образовании и нарастании боридных пленок тугоплавких металлов принимает участие лишь часть атомов металла, приходящих на подложку с определенной энергией, в то время как для атомов бора, по

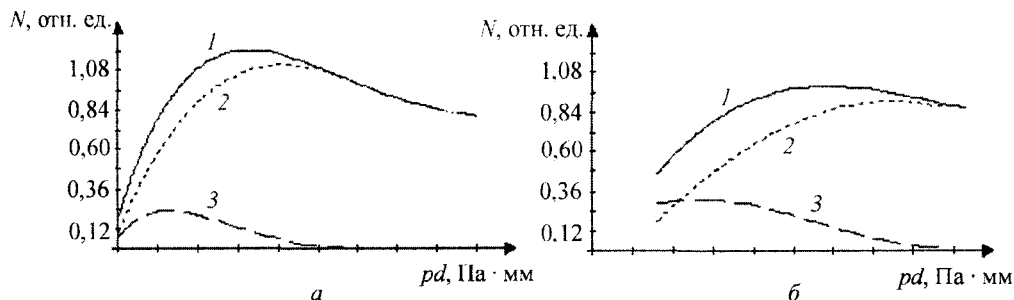


Рис. 3. Данные моделирования потоков атомов бора (а) и тантала (б), приходящих на подложку

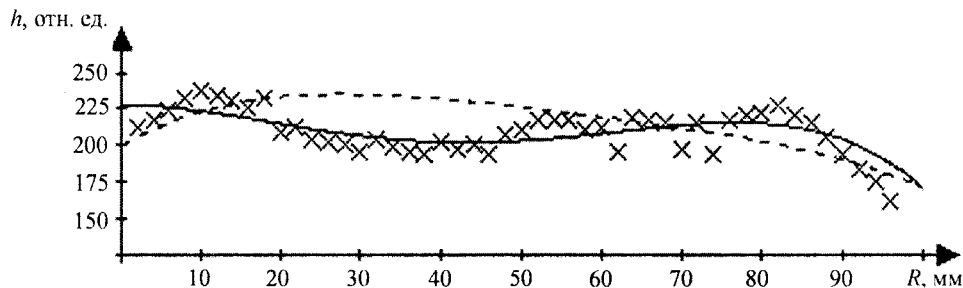


Рис. 4. Изменение толщины пленки на поверхности подложки:
сплошная линия — данные эксперимента; пунктир — результаты моделирования

всей видимости, такого строгого ограничения нет. Такое предположение подтверждается и характером изменения толщины пленок на поверхности подложки (рис. 4); наилучшее совпадение с экспериментальными результатами дает именно кривая распределения «горячих» атомов тантала.

Также можно предположить, что образование боридных соединений в этой системе происходит преимущественно за счет диффузии атомов бора из приповерхностных слоев вглубь нарастающей пленки, и поэтому рост и формирование пленок контролируются двумя параметрами — энергией приходящих атомов и скоростью их поступления в адсорбционный слой. Этим объясняется сразу несколько моментов: наличие на поверхности практически аморфного слоя, большее содержание в нем бора, некоторые различия в составе пленок, полученных при различных скоростях роста и наличие у пленок структуры, практически идентичной TaB_2 , поскольку известно, что коэффициент диффузии бора в тантал с образованием диборида на порядок и более выше, чем для других боридов тантала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основываясь на сопоставлении результатов моделирования и эксперимента, можно предположить, что образование пленок боридов металлов при магнитронном распылении проходит по следующему механизму: вначале формируется решетка металла, причем в этом процессе принимают участие лишь те нейтральные атомы, которые достигают подложки с энергией не менее определенного значения. Образование же борида контролируется твердофазной диффузией бора из приповерхностных слоев в глубину пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукушкин С. А., Осипов А. В. // ЖТФ. 1997. Т. 67. С. 112—120.
2. Кукушкин С. А., Бессолов В. Н., Осипов А. В., Лукьянов А. В. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 2135—2139.
3. Игнатенко П. И., Терпий Д. Н. // Изв. РАН. Поверхность. 2004. Т. 12. С. 102—106.
4. Игнатенко П. И., Терпий Д. Н., Петухов В. В. // МФиНТ. 2004. Т. 26. С. 1063—1068.
5. Terpiy D. N. // Vacuum Technologies and Equipment: Proc. 5th Intern. Conf. Kharkov, 2002. P. 121—123.

УДК 546.56:541.621:541.141.7

ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, О. А. ИВАШКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КЛАСТЕРОВ Ag_n^- ($n = 11, 17$)

Значительный интерес к исследованию кластеров металлов обусловлен тем, что с изменением размера свойства кластеров варьируются в очень широких пределах, что обеспечивает потенциальные возможности применения материалов на основе кластеров в перспективных нанотехнологиях. С позиций теоретического исследования кластеры представляют интерес как модели поверхности и тонких пленок металла, а также для изучения механизмов гетерогенного катализа. Кроме того, интерес к кластерам серебра обусловлен активностью этого металла и ряда его бинарных соединений в различных каталитических процессах, а также участием частиц серебра в формировании скрытого изображения в фотографии.

В предыдущих работах [1, 2] с использованием разработанного нами функционала S2LYP установлена структура анионных кластеров серебра, включающих до 10 атомов, и показано, что основной вклад в образование связей между атомами серебра вносят электроны, расположенные на $5s$ -атомных орбиталях, в то время как s - d -гибридизация является незначительной. Таким образом, природа связей в кластерах серебра близка к таковой для кластеров щелочных металлов. Это позволяет предполагать, что структуры кластеров серебра могут быть близки к структурам кластеров щелочных металлов. В рамках настоящего исследования с использованием функционала S2LYP нами идентифицирована структура анионных кластеров серебра с числом атомов 11 и 17. Геометрические характеристики исследованных кластеров серебра сопоставлены с таковыми для анионных кластеров натрия.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала S2LYP и базисного набора LANL2DZ [3]. Идентификацию структуры кластеров осуществляли путем сопоставления рассчитанных для ряда изомеров параметров фотоэлектронного спектра (PHES) с экспериментальными данными. Первый максимум в PHES характеризует энергию вертикального отрыва электрона от кластерного аниона с оптимальной геометрией (VDE). Разность между первым и последующими максимумами в PHES характеризует энергии вертикальных электронных переходов нейтрального кластера с геометрией аниона из основного в электронно-возбужденные состояния (T_e). Значение VDE рассчитывалось как разность энергий основного электронного состояния кластерного аниона с оптимальной геометрией и основного электронного состояния нейтрального

кластера с геометрией аниона. Энергии электронно-возбужденных состояний нейтрального кластера рассчитывались в рамках метода Time-Dependent-DFT [4]. Для всех исследованных кластеров серебра была проведена полная оптимизация их геометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [1] нами показано, что наиболее устойчивым анионным кластерам серебра с числом атомов n часто соответствуют структуры, образующиеся при добавлении атома к одной из наиболее устойчивых структур с количеством атомов $n - 1$. Это иллюстрируется рис. 1, на котором представлены структуры наиболее устойчивых анионных тетра- и октамеров серебра и структуры кластеров, содержащих на один атом серебра больше.

Эти данные были использованы для идентификации структуры одиннадцатиатомного анионного кластера серебра. При формировании стартовых структур для оптимизации геометрических параметров мы исходили из четырех наиболее устойчивых структур десятиатомного кластера серебра, установленных ранее. К каждой из этих структур добавлялся атом серебра. Оптимизированные структуры одиннадцатиатомных кластеров серебра, их относительные энергии, а также соответствие между полученными структурами и структурами десятиатомных кластеров серебра представлены на рис. 2.

При оптимизации геометрических параметров получено шесть различных структур, причем структуры Ia и Ib являются зеркальными изомерами. Пять из шести структур формируются при добавлении атома к наиболее устойчивому анионному декамеру Ag_{10}^- (I). Наиболее низкие значения полных энергий соответствуют структурам I и II. Следовательно, можно полагать, что одна из этих структур, либо обе структуры могут вносить вклад в фотоэлектронный спектр.

Результаты расчетов характеристик PHES анионных кластеров Ag_{11}^- приведены в табл. 1. Как видно из данных таблицы, в случае кластера Ag_{11}^- (I) наблюдается хорошее согласие между результатами теоретических расчетов и экспериментальными данными. Структурам III–V соответствуют значительно более высокие значения полных энергий по сравнению со структурой I. К тому же рассчитанные для этих структур параметры PHES не согласуются с экспериментальными данными. Значение VDE, рассчитанное для структуры II, оказывается на 0,17 эВ выше экспериментального. Результаты расчетов положения двух последующих линий в PHES

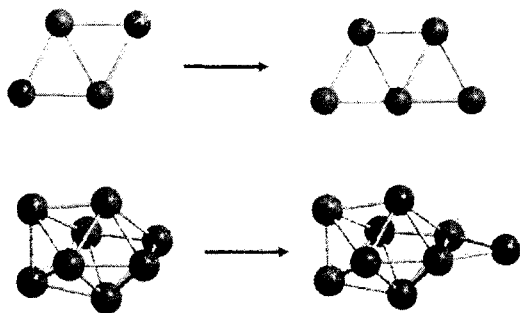


Рис. 1. Образование наиболее устойчивых структур пента- и наномеров из соответствующих тетра- и октамеров серебра

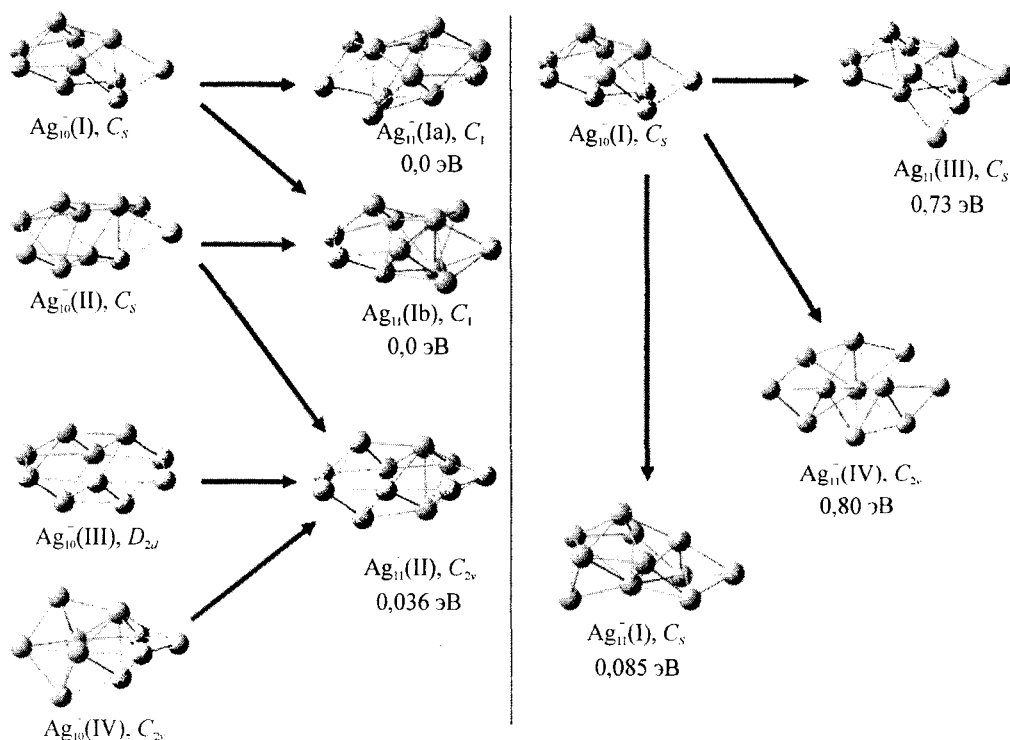


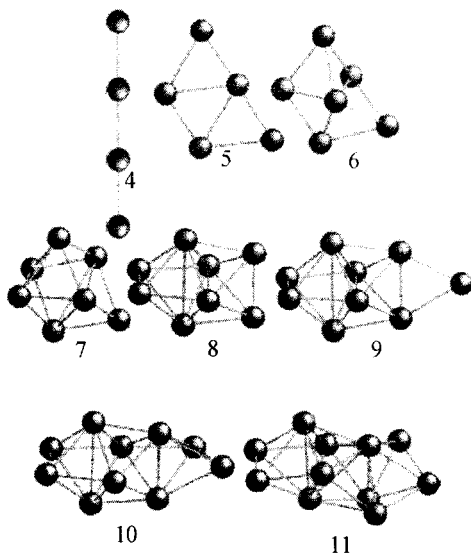
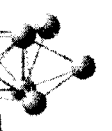
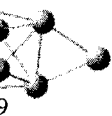
Рис. 2. Оптимизированные структуры анионных кластеров Ag_n^- , их группы симметрии, относительные энергии, а также соответствие структурам кластеров Ag_{10}^-

согласуется с экспериментальными данными хуже, чем в случае структуры I. Принимая во внимание также то, что структуре II соответствует более высокое значение полной энергии, можно заключить, что экспериментально в PHES наблюдается структура I.

На рис. 3 идентифицированные нами структуры анионных кластеров серебра сопоставлены с литературными данными по структуре кластеров натрия [6].

Как видно из рисунка, соответствующие структуры кластеров натрия и серебра очень близки. Отличия наблюдаются лишь в случае тетра- и декамеров. В отличие от тетрамера серебра, наиболее устойчивому анионному тетрамеру натрия соответствует линейная структура. В случае декамеров структуру наиболее устойчивого кластера натрия имеет второй по энергии изомер анионного кластера серебра. Принимая во внимание то, что теоретические расчеты характеристик кластеров натрия требуют значительно меньших затрат компьютерного времени и могут проводиться с высокой точностью, так как нет необходимости учитывать корреляцию d -электронов, полученные данные о близости структур кластеров натрия и серебра могут использоваться для установления структуры анионных кластеров серебра большого размера, что и было использовано нами для идентификации структуры кластера Ag_{17}^- .

0,0	2,55	3,10	3,26
0,036	2,70	3,18	3,21
0,73	2,21	2,77	3,01
0,80	2,26	2,97	3,21
0,85	2,38	2,90	3,11
—	2,53	3,07	3,26



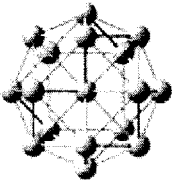
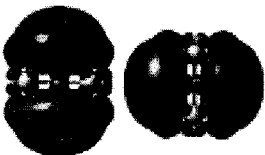
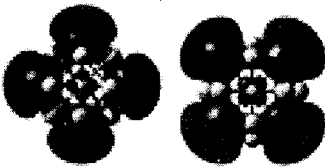
Na_n^-

ы анионных кластеров серебра и натрия

В связи с довольно большими размерами кластера Ag_{17}^- , проведение полной оптимизации геометрических характеристик и расчет параметров PHES для большого количества изомеров является на сегодняшний день трудновыполнимым. К тому же структура кластера Ag_{16}^- неизвестна, и следовательно, возникают сложности с выбором стартовых структур для оптимизации геометрии. В то же время, структура кластера Na_{17}^- установлена [6]. Поэтому при идентификации структуры кластера Ag_{17}^- мы исходили из имеющихся литературных данных по структуре Na_{17}^- . Расчетные и экспериментальные параметры PHES кластера Ag_{17}^- приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные параметры PHES кластера Ag_{17}^-

Кластер	VDE, эВ	T_{e1} , эВ	T_{e2} , эВ
Ag_{17}^- ($^1A_1$)  D_{4d}	2,21 ($^2A_1$)	3,22 ($^2E_3$) 	3,83 ($^2E_2$) 
Эксперимент [5]	3,12	3,20—3,29	3,70—3,80

Как видно, рассчитанные для данной структуры параметры PHES хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно если принять во внимание возможность расщепления линий, соответствующих переходам нейтрального кластера в первое и второе электронно-возбужденные состояния. Такое расщепление возможно вследствие ян-теллеровского искажения структуры, которое приведет к снятию вырождения орбиталей симметрии E_3 и E_2 .

ВЫВОДЫ

С использованием разработанного ранее функционала S2LYP установлена структура анионных кластеров серебра с числом атомов 11 и 17 и показано, что анионные кластеры серебра и натрия характеризуются схожим пространственным строением. Для всего ряда изомеров исследованных кластеров отличия наблюдаются лишь в случае тетра- и декамеров. Показано, что подход, основанный на гипотезе о близости структуры кластеров натрия и серебра, является эффективным для идентификации структуры кластеров серебра относительно большого размера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S. // J. Mol. Struct.: Theochem. 2003. Vol. 664—665C. P. 291—308.
2. Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S. // J. Mol. Struct.: Theochem. 2004. Vol. 681. P. 169—176.

3. Hay P. J., Wadt W. R. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 299—310.
4. Stratmann R. E., Scuseria G. E., Frisch M. J. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 8218—8223.
5. Handschuh H., Cha C. Y., Bechthold P. S. et al. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 6406—6422.
6. Moseler M., Huber B., Hakkinen H. et al. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 165413-1—6.

УДК 621.793.18:539.23.533.915

**А. И. СТОГНИЙ, Н. Н. НОВИЦКИЙ, К. И. ЯНУШКЕВИЧ,
В. В. ПАНЬКОВ, М. В. ПАШКЕВИЧ**

ОСОБЕННОСТИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Пленки кобальта толщиной до 10 нм являются объектом прикладных и фундаментальных исследований. В настоящее время ведутся исследования по созданию на их основе устройств со сверхвысокой плотностью записи на магнитных носителях [1—6], использующих эффект переноса спин-поляризованных электронов на расстояния в десятки раз превышающие длину свободного пробега. Такие устройства могут решить проблемы традиционной твердотельной микроэлектроники — увеличение плотности логических элементов, скорости обработки данных, энергонезависимости, уменьшения энергопотребления. В данных приборах пленки кобальта применяются в виде как многослойных, так и гранулированных структур с размером нанобразований до 10 нм.

Цель этой работы — изучение начальной стадии осаждения пленок кобальта методом анализа их морфологии на различных стадиях роста в процессе ионно-лучевого распыления-осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пленочных структур проводилось на установке ионно-лучевого распыления, описание которой приведено в работах [7, 8]. Распыление мишени осуществлялось пучком ионов аргона энергией 1,2 кэВ, плотностью тока пучка 0,35 мА/см². В качестве мишени использовался кобальт чистой не ниже 99,99 %. Предельное давление в установке было менее $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Рабочее давление во время осаждения пленки не превышало $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Поток распыленных атомов кобальта осаждался на поверхность подложек из термически окисленного кремния. Поверхность подложки имела ориентацию (100).

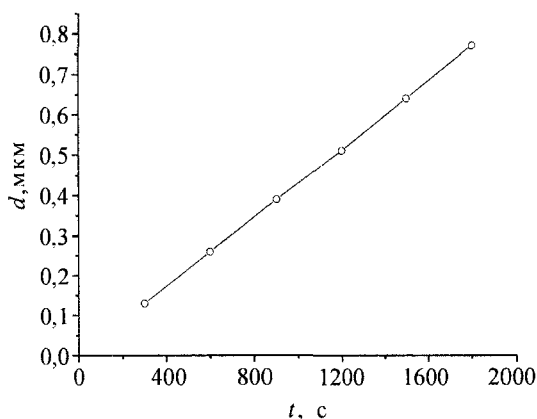


Рис. 1. Зависимость толщины пленок от времени осаждения

Толщину тонких пленок кобальта определяли интерполяцией зависимости толщины пленки от времени осаждения (рис. 1). Большие толщины пленок измерялись при помощи микроинтерферометра Линника МИИ-4. Скорость осаждения пленок кобальта составила $(0,5 \pm 0,1) \text{ \AA}/\text{с}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [9] было показано, что ультратонкие пленки кобальта при температуре 300 К могут окисляться с образованием CoO . Поэтому, исходя из результатов нашей работы

[10], пленки кобальта после прерывания процесса осаждения для защиты от окисления покрывались пленкой золота толщиной до 1,5 нм в едином вакуумном цикле. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов проводили на управляемом ЭВМ рентгеновском дифрактометре в CuK_α -излучении. Результаты рентгенодифракционных исследований представлены на рис. 2. Поверхность полученных пленок кобальта анализировалась при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Фемтоскан-001 в Центре перспективных технологий МГУ (Москва) с полем сканирования до $5 \times 5 \text{ мкм}$ с использованием кремниевых кантилеверов CSC12 фирмы MicroMasch.

Результаты, полученные с помощью АСМ, представлены на рис. 3: слева приведены АСМ-изображение поверхности пленок, справа — распределение гранул по высоте.

Данные АСМ свидетельствуют о том, что на поверхности подложки вначале формируется сплошной слой, толщиной в несколько монослоев кобальта; пленки толщиной более 2—3 нм являются сплошными и однородными. Прерывание процесса осаждения на промежуточном этапе может приводить к образованию неоднородного слоя кобальта островкового вида. На это также указывают зависимости поверхностного сопротивления и распределения средней высоты неоднородностей на поверхности формируемых пленок кобальта от времени осаждения, которые представлены на рис. 4. Поверхностное сопротивление ρ_s определяли стандартным четырехзондовым методом.

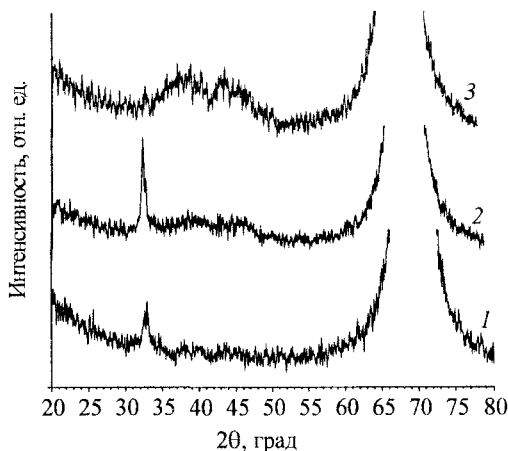


Рис. 2. Рентгенограммы пленок кобальта, полученных при разном времени осаждения: 1 — 80 с, 2 — 120 с, 3 — 240 с

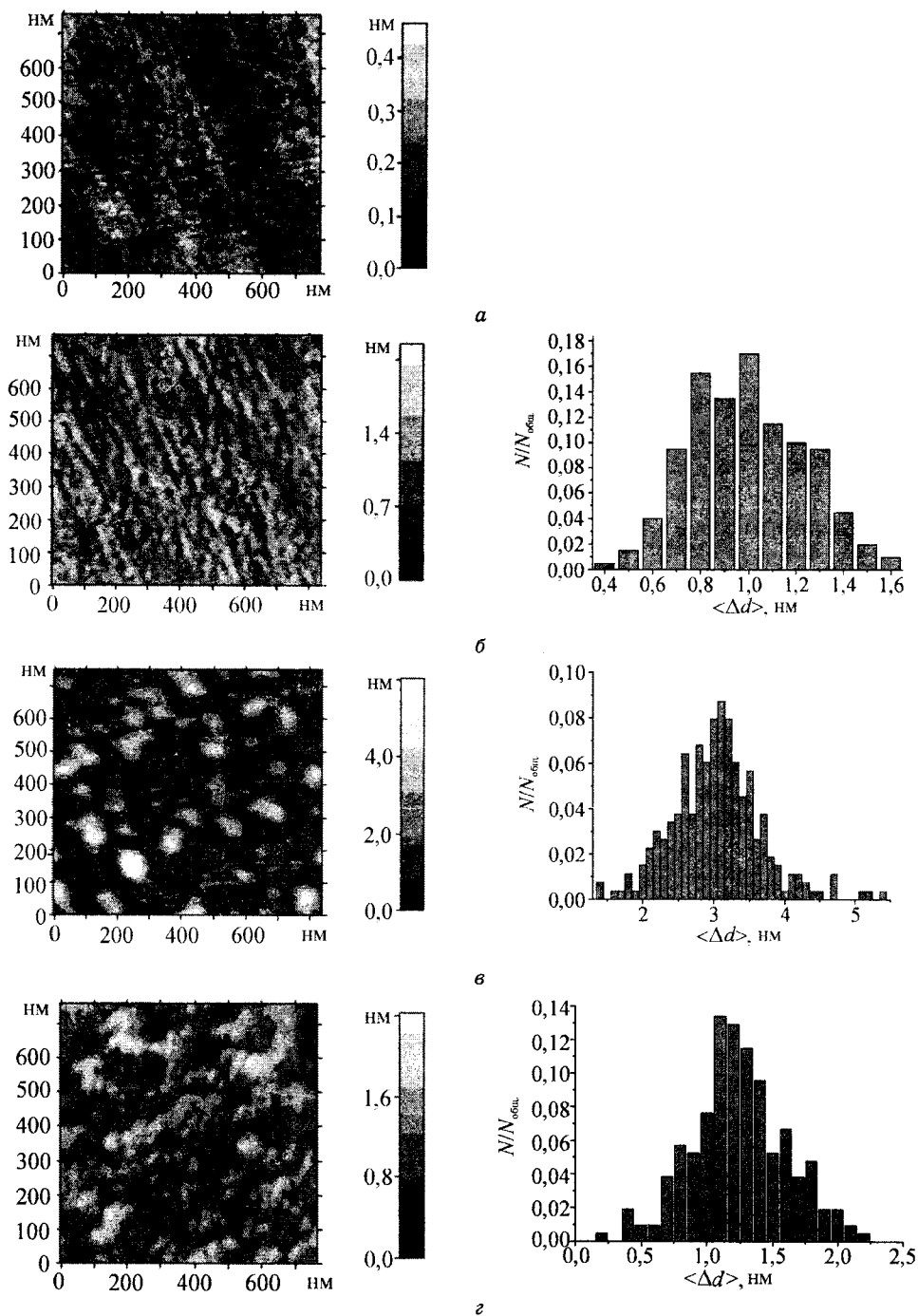


Рис. 3. АСМ-изображения (слева) поверхности подложки (а) и пленок кобальта после осаждения в течение: б — 15 с, в — 20 с, г — 100 с; справа приведены гистограммы распределения гранул по высоте

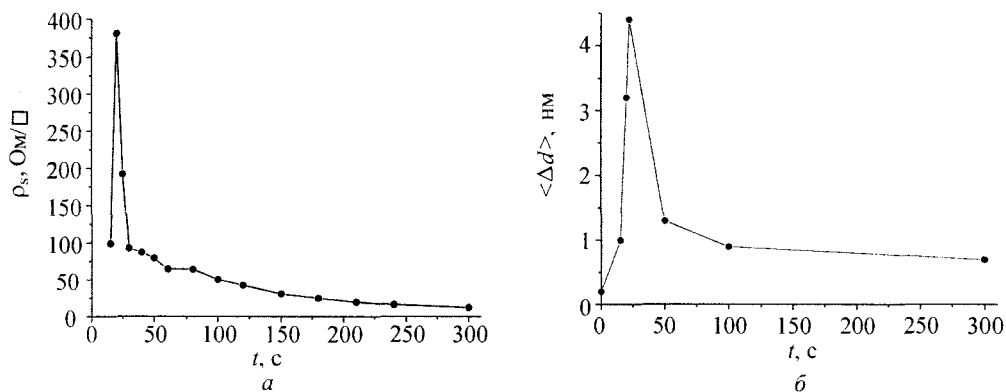


Рис. 4. Зависимость поверхностного сопротивления (а) и распределения средней высоты неоднородностей на поверхности пленок кобальта (б) от времени осаждения

Как показал эксперимент, увеличение поверхностного сопротивления в $\sim 3,6$ раза происходит при времени осаждения 20—30 с. По мере возрастания времени напыления наблюдается плавное уменьшение поверхностного сопротивления с выходом на насыщение.

Зависимости поверхностного сопротивления и распределения средней высоты неоднородностей на поверхности пленок кобальта от времени осаждения, а также результаты АСМ показывают, что прерывание процесса ионно-лучевого осаждения кобальта позволяет наблюдать четыре стадии:

- 1) получение толщиной до 2 нм сплошной пленки кобальта;
- 2) образование островков, высота которых не превышает 6 нм;
- 3) синтез сплошной пленки с зарастанием каналов при средней толщине более 3 нм;
- 4) дальнейший рост сплошной однородной пленки.

Температурные зависимости удельной намагниченности пленок кобальта получены в диапазоне 77—505 К пондеромоторным методом [11] в неоднородном магнитном поле 0,86 Тл. Анализ зависимостей $\sigma = f(T)$ показывает, что удельная намагниченность заметно возрастает по мере увеличения толщины пленок. Из рис. 5 видно, что пленки кобальта, время осаждения которых более 120 с имеют удельную намагниченность близкую к кобальту в массивном состоянии.

Пленки, полученные за 15 с, имеют сравнительно небольшие значения удельной намагниченности ($\sim 11,3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) почти на всем интервале температур исследования. Только при 490 К наблюдается небольшой спад удельной намагниченности. Это обусловлено тем, что при этой температуре происходят структурные изменения, которые приводят к уменьшению удельной намагниченности. Подтверждением того, что при изменении структуры происходит изменение удельной намагниченности, служат кривые, полученные для наноразмерных порошков кобальта (при температуре $\sim 700 \text{ К}$ кобальт переходит из более устойчивой α -модификации в нестабильную β -модификацию) [12]. При времени осаждения пленок более 30 с удельная намагниченность имеет значения $17,3\text{—}83,1 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Для пленок кобальта, время осаждения которых 60 с,

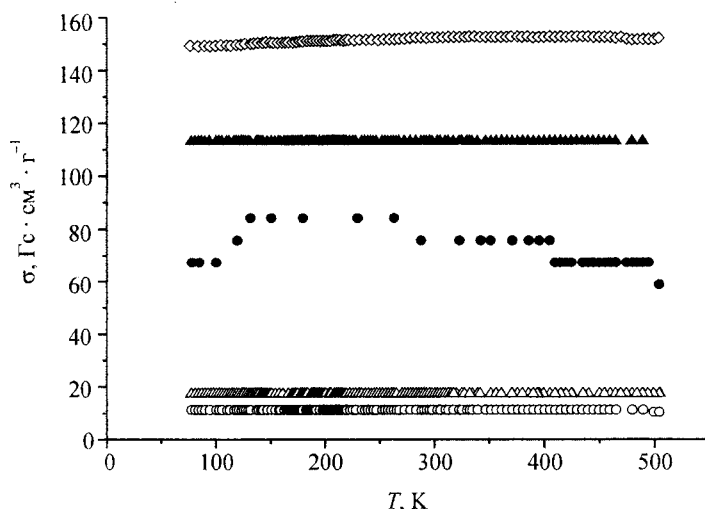


Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности пленок кобальта, осажденных в течение:
○ — 15 с, △ — 30 с, ● — 60 с, ▲ — 120 с; ◇ — фольги кобальта

аномальное поведение удельной намагниченности наблюдается во всей области температур исследования. Это обусловлено конкурирующими вкладами факторов, ответственных за суммарную намагниченность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что прерывание процесса ионно-лучевого осаждения на различных стадиях роста пленки кобальта позволит получить структуры гранулированного типа, многослойные с ультратонкими сплошными прослойками кобальта и с объемоподобным поведением дискретных слоев кобальта.

Данная работа выполняется при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты № X05MC-055 и X05-110).

ЛИТЕРАТУРА

1. Захарченя Б. П., Корнев В. Л. // УФН. 2005. Т. 175, № 6. С. 629—635.
2. Стогний А. И., Новицкий Н. Н., Стукалов О. М. и др. // Письма в ЖТФ. 2004, Т. 30, вып. 6. С. 87—94.
3. Diery B. // J. Magn. Mater. 1994. Vol. 136. P. 335—359.
4. Луцев Л. В., Яковлев С. В., Алексеев А. Г. и др. // Новые магнитные материалы микроэлектроники: Сб. тр. XIX Междунар. конф.. М., 2004. С. 444—446.
5. Луцев Л. В., Стогний А. И., Новицкий Н. Н. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81, вып. 10. С. 636—641.
6. Lutsev L. V., Stognij A. I., Novitskii N. N., Stashkevich A. A. // J. Magn. Mater. 2006. Vol. 300(1). P. e12—e15.
7. Стогний А. И., Новицкий Н. Н., Тушина С. Д., Калинин С. В. // ЖТФ. 2003. Т. 73, вып. 6. С. 86—89.
8. Стогний А. И., Свириг В. Т., Тушина С. Д. и др. // Приборы и техн. эксперим. 2001. № 3. С. 151—154.

9. Мату Р. // Appl. Surface Sci. 2000. Bd. 158. P. 353—356.
10. Стогний А. И., Новицкий Н. Н., Стукалов О. М. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 2. С. 6—13.
11. Чечерников В. И. Магнитные измерения. М., 1963. 281 с.
12. Новиков В. П., Паньков В. В., Куницкий Л. И. // Неорган. материалы. 2004. Т. 70, вып. 8. С. 928—934.

УДК 547.442:539.234:544.526

В. А. АЗАРКО, В. Е. АГАБЕКОВ, Ю. К. МИХАЙЛОВСКИЙ,
С. А. МАХНАЧ, В. Л. ШИРОКИЙ, В. И. ПОТКИН

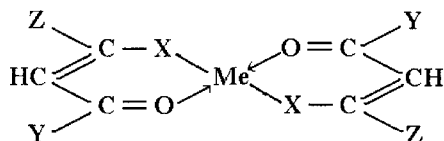
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ СОСТОЯНИИ

Хелатные соединения переходных металлов, в частности, меди и кобальта, обладая высокой летучестью и способностью испаряться (возгоняться) в вакууме практически без разложения, представляют интерес с точки зрения формирования из них термовакuumно-напыленных (ТВН) пленок.

Цель настоящей работы — исследовать условия формирования ТВН-пленок из производных ацетилацетонатов меди и кобальта, их фотостимулированные превращения и возможность локальной металлизации под воздействием лазерного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали различные ацетилацетонаты общей формулы:



где Me = Co, X = O, Y = Z = CH₃ — ацетилацетонат — Co(AA)₂; Y = CH₃, Z = C₆H₅ — бензоилацетонат — Co(BA)₂; Y = CH₃, Z = CF₃ — трифторацетилацетонат — Co(тФАА)₂; Me = Cu, X = O, Y = Z = CH₃ — ацетилацетонат — Cu(AA)₂; Y = CH₃, Z = C₆H₅ — бензоилацетонат — Cu(BA)₂; Y = CH₃, Z = CF₃ — трифторацетилацетонат — Cu(тФАА)₂; Y = , Z = CF₃ — теноилтрифторацетонат — Cu(ТтФА)₂; X = NH, Y = Z = CH₃ — иминоацетилацетонат — Cu(ИАА)₂; X = NH, Y = CF₃, Z = CH₃ — иминотрифторацетонат — Cu(ИтФА)₂; а также фенилацетиленид меди(I) — C₆H₅—C≡C—Cu — ФАМ.

Синтез β -дикетонатов кобальта(II) и меди(II) осуществляли электрохимическим методом [1, 2], а фенилацетиленид меди(I) — из фенилацетилена в метаноле и хлорида меди(I) (Cu_2Cl_2) в аммиачном растворе в присутствии хлорида гидроксилamina [3].

Все исследованные соединения предварительно перекристаллизовывали, измельчали, просеивали и для удаления остатков растворителей и свободных лигандов высушивали при 50—60 °C в вакууме 10^{-2} — 10^{-3} Торр до постоянной массы.

Толщина ТВН-пленок для УФ-спектроскопии на подложках из кварца составляла 0,03—0,16 мкм, а для ИК-спектроскопии на монокристаллическом кремнии — 0,70—5,10 мкм (таблица).

Характеристики соединений и условия формирования из них ТВН-пленок

Соединение	[Me], % найдено/ вычислено	$t_{\text{пл}}$, °C (±1 °C)	Навеска, мг	$t_{\text{исп}}$, °C (±5 °C)	Остаток, %	h , мкм	УФ-спектр	
							λ_{max} , нм	погл.
Co(AA) ₂	23,03/22,91	167	4,8 156,0	180	0 1,8	0,04 5,10	227 282	0,50 1,63
Co(BA) ₂	15,32/15,45	125	5,0 71,0	96	0 5,1	0,12 1,20	252 327	0,90 1,22
Co(тФАА) ₂	16,20/16,14	197	10,8 160,9	127	0 1,2	0,13 1,91	283	1,74
Cu(AA) ₂	24,15/24,28	236	5,7 171,8	182	0 4,3	0,10 0,79	257 302	0,30 2,10
Cu(BA) ₂	16,82/16,47	196	10,3 196,9	94	0 0,8	0,04 1,58	246 307	0,63 0,69
Cu(тФАА) ₂	18,03/17,19	189	8,6 153,0	132	0 1,1	0,06 1,47	237 280	1,62 1,38
Cu(ТтФА) ₂	13,05/12,56	242	15,0 88,1	128	0,9 4,2	0,09 1,68	278 359	0,32 0,94
Cu(ИАА) ₂	24,52/24,46	197	18,1 63,0	117	0 4,0	0,03 0,72	277	0,61
Cu(ИтФА) ₂	17,20/17,28	203	12,2 92,3	122	0,2 2,8	0,05 0,96	Матовый слой	
ФАМ	38,69/38,59	156	20,8 172,3	185	0 1,1	0,11 1,68	204 292 316 337	1,60 1,10 1,00 0,90

Примечание. ТВН-пленки получали на установке ВУП-5 при остаточном давлении 10^{-5} — 10^{-6} Торр.

Для металлизации брали пленки толщиной 1,2—2,6 мкм на ситалле и кварце. В качестве испарителей использовали закрытые лодочки из хромовой фольги. Расстояние от испарителя до подложек 100 мм. Температуру испарителя ($t_{\text{исп}}$) измеряли хромель-копелевой термопарой (точность определения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$). Процесс осаждения пленок качественно контролировали по частоте кварцевого резонатора (частотомер ЧЗ-34а) [4]. Толщину (h) ТВН-пленок измеряли на МИИ-4.

ТВН-пленки экспонировали фильтрованным через слой (30 мм) дистиллированной воды и светофильтр УФС-5 (толщиной 5 мм) светом ртутной лампы ДРТ-1000 с плотностью УФ-пучка $0,020 \text{ Вт/см}^2$.

Для локальной металлизации из ТВН-пленок использовали лазерное излучение ЛТИ-701 ($\lambda = 266 \text{ нм}$); плотность мощности на объекте 55 Вт/см^2 и луч газового лазера на CO_2 ЛГИ-501 ($\lambda = 337 \text{ нм}$; частота импульсов 100—500 Гц, мощность — 4,3 мВт, длительность — 10 нс; площадь сечения луча $7,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$).

Электронные спектры поглощения ТВН-пленок исследованных соединений регистрировали на спектрофлуориметре СМ-2203 (Solar), а ИК-спектры — на спектрофотометре Specord 75-IR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально установлено, что ИК-спектры исходного порошка и материала пленки в таблетках КВr практически идентичны спектру ТВН-пленки на подложке из монокристаллического кремния (рис. 1).

Это свидетельствует о том, что в процессе вакуумного испарения или сублимации исследуемое вещество не претерпевает каких-либо структурных или химических превращений.

Электронные спектры поглощения ТВН-пленок исследованных соединений кобальта и меди в интервале длин волн 200—400 нм имеют от одного до четырех максимумов (см. таблицу).

При УФ-облучении пленок интенсивность пиков в электронных спектрах поглощения уменьшается (рис. 2). Хотя при этом не наблюдаются изосбестические точки, наличие которых характерно для равновесных процессов, тем не менее, кривые убыли оптической плотности $D = f(\tau)$ соответствуют кинетическому уравнению обратимой реакции первого порядка. Вычисленные по тангенсу угла наклона полулогарифмических анаморфоз [5, с. 162] значения сумм констант прямой (k) и обратной (k') реакций $k + k' = \ln(D - D_\infty)/\tau$ лежат в интервале $(1,10—2,00) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Равновесные процессы фотопревращения ацетилацетонатов кобальта и меди в тонкопленочном состоянии хорошо иллюстрируются изменениями в ИК-спектрах.

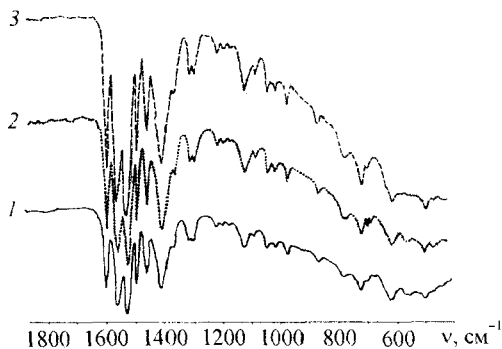


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Si}(\text{BA})_2$:
1 — исходного порошка; 2 — свежесозданной ТВН-пленки; 3 — пленки, УФ-облученной в течение 90 мин

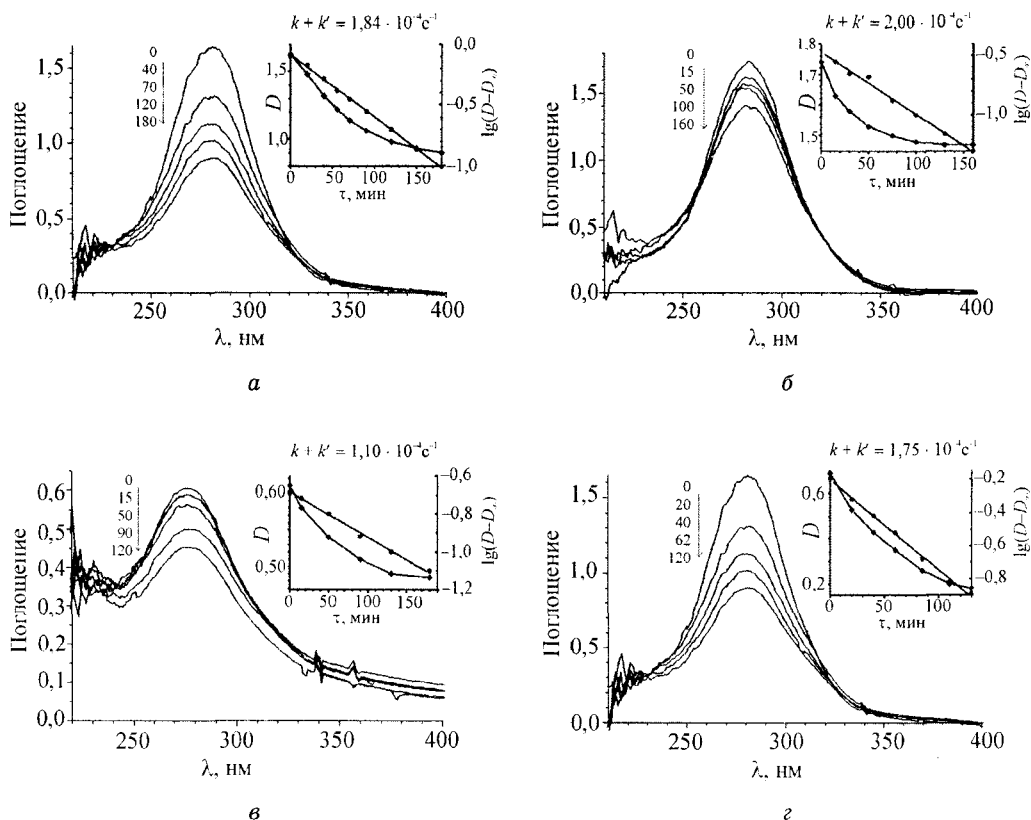


Рис. 2. Электронные спектры поглощения исходных и УФ-облученных (время облучения в минутах) ТВН-пленок соединений:

а — $\text{Co}(\text{AA})_2$, б — $\text{Co}(\text{тФАА})_2$, в — $\text{Cu}(\text{ИАА})_2$, г — $\text{Cu}(\text{БА})_2$; кинетические кривые убыли интенсивностей и их полулогарифмические анаморфозы

Так, например, при УФ-облучении ТВН-пленок $\text{Cu}(\text{БА})_2$ или $\text{Co}(\text{тФАА})_2$ фильтрованным УФ-светом ртутной лампы наблюдается прямолинейный рост всех (15) полос поглощения (ПП). Интенсивность пиков увеличивается в 1,9—2,4 раза (в зависимости от химического состава вещества) и прекращает расти через 2,0—2,5 ч облучения. Дальнейшее экспонирование пленок не изменяет интенсивностей пиков. Выдерживание облученных пленок в темноте сопровождается прямолинейным спадом интенсивностей пиков до уровней, наблюдавшихся в свеженапыленных пленках. Скорости роста и убыли поглощения обусловлены природой соединения, а максимумы интенсивностей — толщиной ТВН-пленок, которая для исследованных соединений остается неизменной, по крайней мере, после пяти циклов засвечивания и выдерживания в темноте (рис. 3).

Отметим, что при УФ-облучении пленок на кремниевых подложках не только увеличивается интенсивность ПП, но и существенно улучшается «разрешение» пиков в ИК-спектрах (рис. 1), в то время как оптическая плотность пиков в электронных спектрах поглощения уменьшается (рис. 2).

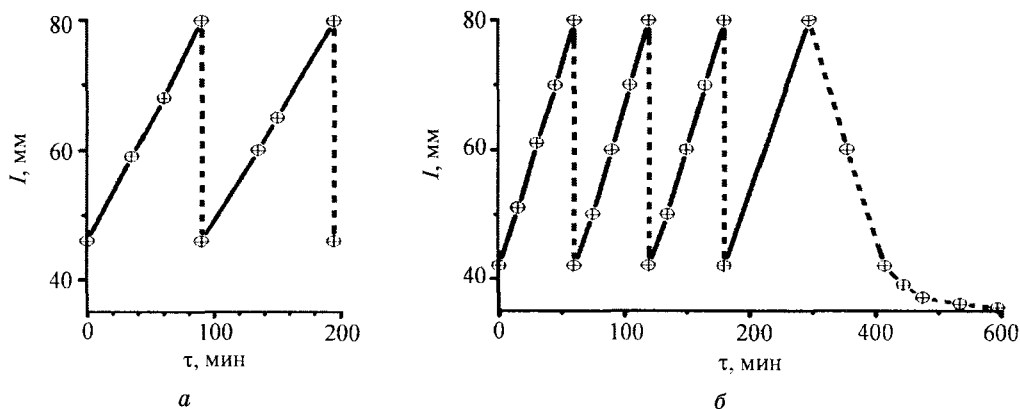


Рис. 3. Изменения интенсивности полосы при 1540 см^{-1} при многократных УФ-облучениях (сплошная) и после выдерживаний в темноте (пунктирная линия) в ТВН-пленках соединений:

а — $\text{Cu}(\text{BA})_2$, толщина пленки $1,20\text{ мкм}$; б — $\text{Co}(\text{тФАА})_2$, толщина пленки $1,91\text{ мкм}$

Это согласуется с данными [6] для органоацетиленов меди: спектры определяются переносом заряда между атомами меди и органическими лигандами; в основном состоянии имеет место промотирование π -электронов вдоль связи медь — углерод, а в возбужденном — усиливается этиленовая связь.

Показано, что при сканировании ТВН-пленок толщиной $1,2\text{—}2,6\text{ мкм}$ из $\text{Co}(\text{AA})_2$, $\text{Co}(\text{тФАА})_2$, $\text{Cu}(\text{AA})_2$, $\text{Cu}(\text{тФАА})_2$ и ФАМ лазерным излучением ЛГИ-501 или ЛТИ-701 при плотности мощности $\geq 5\text{ МВт/см}^2$ на подложке формируется металлическое покрытие толщиной менее $0,01\text{ мкм}$ и шириной $50\text{—}100\text{ мкм}$. Поскольку осаждение металлов проводили на воздухе, то электропроводность слоев меди и кобальта не превышала $(0,3\text{—}0,7)$ и $(0,2\text{—}0,8) \cdot 10^{-9}\text{ Ом} \cdot \text{м}$ соответственно, что в $3\text{—}8$ раз ниже электропроводности этих металлов [7].

Низкая электропроводность осажденных слоев металлов обусловлена, вероятно, частичным образованием оксидов за счет взаимодействия металлов как с кислородом воздуха, так и с кислородом, выделяющимся при распаде лигандов. Формирование наиболее плотных слоев меди наблюдали при облучении пленок ФАМ, содержание меди в котором более 38% , а кислород отсутствует. Образования оксидных частиц можно избежать, если осаждение металлов проводить в восстановительной среде, например, в токе водорода.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом УФ- и ИК-спектроскопии исследованы фотопревращения производных ацетилацетонатов кобальта и меди в тонкопленочном состоянии. Показано, что кинетика этих процессов соответствует уравнению обратной реакции первого порядка. Значения сумм констант прямой и обратной реакций лежат в интервале $(1\text{—}4) \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$.

2. Показана принципиальная возможность формирования слоев кобальта и меди толщиной $\leq 10\text{ нм}$ при сканировании ТВН-пленок $\text{Co}(\text{AA})_2$, $\text{Cu}(\text{AA})_2$ и ФАМ сфокусированным лазерным лучом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костюк Н. Н., Широкий В. Л., Винокуров И. И. и др. // Ж. неорган. химии. 1992. Т. 37, № 1. С. 68—71.
2. Широкий В. Л., Винокуров И. И., Костюк Н. Н., Дик Т. А. // Ж. общ. химии. 1996. Т. 66, вып. 2. С. 184—188.
3. Сазанова В. А., Кронрод Н. Я. // Ж. общ. химии. 1956. Т. 26, № 7. С. 1876—1879.
4. Mikhailovskii Yu. K., Azarko V. A., Agabekov V. E. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1994. Vol. 81, № 3. P. 211—218.
5. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1969. 342 с.
6. Мыльников В. С. // Ж. структур. химии. 1974. Т. 15, № 2. С. 244—249.
7. Химическая энциклопедия: В 5 т. М., 1990. Т. 2. С. 414; 1992. Т. 3. С. 6.

УДК 541.182

Т. Ф. КУЗНЕЦОВА, А. И. РАТЬКО

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕМПЛАТ — МАТРИЦА НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО η - Al_2O_3

Поиск путей формирования новых однородно мезопористых оксидных материалов, получаемых направленной ориентацией частиц в осаждаемой с ними лиотропной фазе, тесно связан с выбором темплата и проблемой его взаимодействия с поверхностью твердого тела [1—5]. Мезоструктурирование веществ с отрицательно I^- или положительно I^+ заряженными поверхностями при темплатировании катионными S^+ или анионными S^- сурфактантами происходит путем образования промежуточных фаз S^+I^- или S^-I^+ соответственно [1]. При идентичных зарядах поверхностей партнеров возможны органоинеральные композиции $S^+X^-I^+$ или $S^-M^+I^-$ (с противоионами X^- или M^+ соответственно) [4, 5]. После детемплатирования остается неорганическая оксидная надмолекулярная упаковка, адаптированная к адсорбции различных типов молекул [6, 7].

Развитие данной идеи состоит в использовании золь-гель-подхода к синтезу оксидов и в проведении реакции полимеризации в присутствии органических адсорбтивов, выступающих в роли шаблона в полости основного каркаса. Согласно гипотезе Е. А. Нечаева [8], из водных растворов на оксидной поверхности ряда элементов (Al, Si, Zn, Ti, Zr, Mn, Th) адсорбируются молекулы органических веществ, обладающих строго определенным потенциалом ионизации I_r , названным резонансным. Он соответствует максимуму на кривой зависимости адсорбции молекул от их первого адиабатического потенциала ионизации I . Для каждого оксида установлено свое значение I_r [8—10]. Адсорбционная способность органического адсорбтива падает практически до нуля при отклонении его потенциала ионизации от значения I_r более чем на 0,15 эВ.

В данной работе методом адсорбции-десорбции паров тетрахлорметана на границе раздела Г/Т исследовано изменение сорбционных и капиллярно-конденсационных свойств η - Al_2O_3 , темплатированного гидроксибензолами с различным значением потенциала ионизации. Для детальной характеристики изучаемых свойств использован простой и эффективный прием оценки формы пор по типу петли гистерезиса на необратимых изотермах адсорбции-десорбции паров органических растворителей [11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение байерита с гидроксибензолами-темплатами проводили из растворов соли алюминия гидратом аммиака при pH 7,0. Гидратированный прекурсор прокаливали при температуре 973 К. Эта температура превышает температуру дегидратации байерита в бемит ($T_{\text{max1}} = 433$ К) и температуру дегидратации образующейся смеси бемита и байерита в η - Al_2O_3 ($T_{\text{max2}} = 596$ К) [12]. Значение I_p оксида алюминия считали равным 8,00 эВ [10]. Изотермы адсорбции-десорбции паров CCl_4 измеряли методом гравиметрии при 293 К после предварительной откачки образцов в течение 16 ч при 413 К. Изменение капиллярно-конденсационных свойств оценивали по типу изотермы и форме гистерезиса, связываемого с капиллярной конденсацией в мезопорах с линейными размерами $2 \leq d \leq 50$ нм, согласно классификации IUPAC [13]. Анализ формы пор проводили исходя из формы гистерезиса. Удельную поверхность a_s рассчитывали из емкости монослоя CCl_4 по уравнению Брунауэра — Эмметта — Теллера в линейной форме в области относительных давлений p/p_0 0,05—0,25, принимая величину посадочной площадки молекулы равной 0,322 нм². Предельный сорбционный объем пор V_p в виде количества пара, сорбированного при насыщении и выраженного в объемах жидкости, определяли по методу Гурвича. Средний диаметр мезопор d_p определяли для бутылкообразных и цилиндрических пор по формуле (1):

$$d_p = 4V_p/a_s, \quad (1)$$

а для щелевидных пор по формуле (2) как ширину щели:

$$d_p = 2V_p/a_s. \quad (2)$$

Анализ фазового состава образцов осуществляли на приборе ДРОН-3 в отфильтрованном CuK_α -излучении.

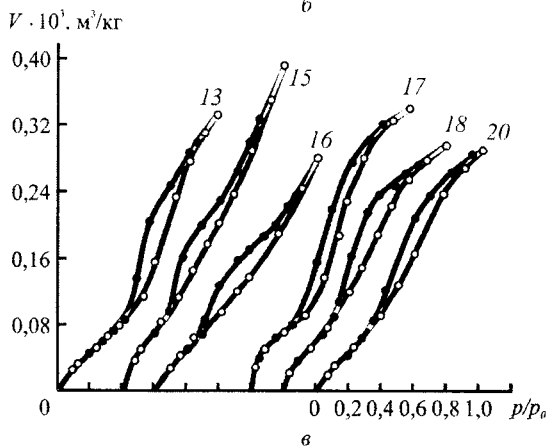
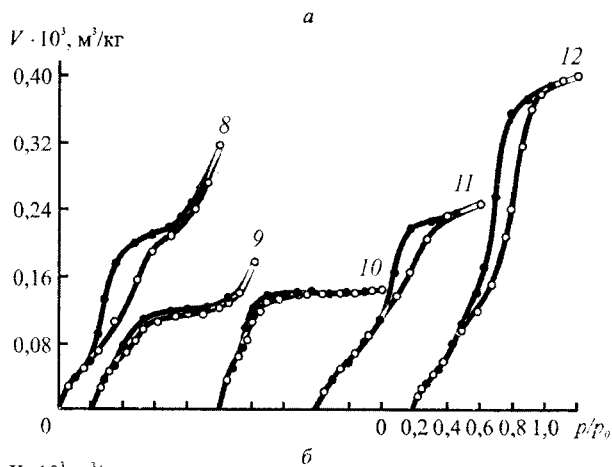
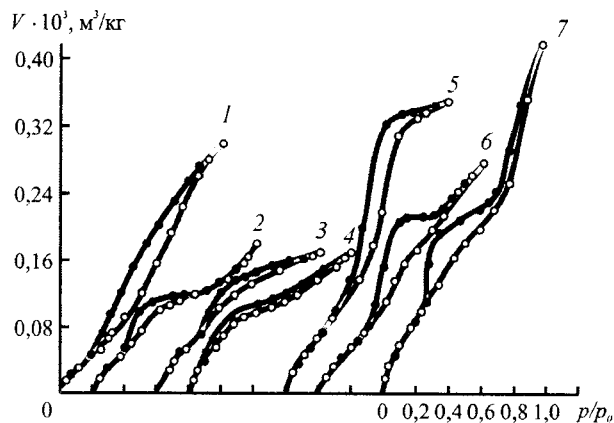
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В дифрактограммах образцов после высушивания идентифицируется байерит γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ после прокаливания — η -оксид алюминия. Сорбционные измерения на границе Г/Т показывают, что изотермы сорбции паров CCl_4 принадлежат к типу IV изотерм физической сорбции (см. таблицу, рисунок). Адсорбционные ветви типа I на изотермах 2—4, 9, 10 указывают на присутствие микропор с $d_p \leq 2$ нм. Изотерма исходного η -оксида алюминия имеет гистерезис формы H3, присущий щелевидным мезопорам, образованным пластинчатыми частицами, или слоями, из агломератов глобул [13]. Гистерезис формы H3 в основном сохраняется на изотермах пористых веществ, полученных в присутствии 3-гидроксифенола, 2-метилфенола, 4-нитрофено-

ла и 2,4-динитрофенола. Изотермы образцов, полученных в присутствии 2,4-дигидроксифенола, 4-гидроксифенола, 2,3-дигидроксифенола и 2-гидроксифенола, имеют гистерезис формы *H2* и *H4*. Гистерезис *H2* присущ или цилиндрическим мезопорам с узкими перетяжками, или бутылкообразным мезопорам, размеры широких частей которых примерно в 2 раза превышают размеры их «горл» [14]. Гистерезис формы *H4* характерен для очень узких мезопор щелевидной формы.

Влияние первого адиабатического потенциала ионизации темплата на адсорбционные и капиллярно-конденсационные свойства $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Номер образца	Темплат	I , эВ	Концентрация темплата, моль/л	Тип изотермы	Форма гистерезиса	$V_p \cdot 10^3$, м ³ /кг	d_p , нм
1	Отсутствует	8,00	0	IV	<i>H3</i>	0,300	5,4
2	2,4-Дигидроксифенол	7,90	0,0397	IV	<i>H2</i>	0,180	5,0
3	2,4-Дигидроксифенол	7,90	0,0793	I+IV	<i>H4</i>	0,180	2,8
4	2,4-Дигидроксифенол	7,90	0,1586	I+IV	<i>H4</i>	0,180	1,8
5	4-Гидроксифенол	7,95	0,0454	IV	<i>H2</i>	0,352	8,7
6	4-Гидроксифенол	7,95	0,0908	IV	<i>H2+H3</i>	0,280	7,7
7	4-Гидроксифенол	7,95	0,1816	IV	<i>H2+H3</i>	0,420	7,8
8	2,3-Дигидроксифенол	8,00	0,1586	IV	<i>H2+H3</i>	0,320	8,5
9	2,3-Дигидроксифенол	8,00	1,5859	I+IV	<i>H4</i>	0,171	2,0
10	2-Гидроксифенол	8,07	0,0454	I+IV	<i>H4</i>	0,140	1,0
11	2-Гидроксифенол	8,07	0,1816	IV	<i>H2</i>	0,248	6,8
12	2-Гидроксифенол	8,07	1,8164	IV	<i>H2</i>	0,398	8,2
13	3-Гидроксифенол	8,31	0,0454	IV	<i>H3</i>	0,332	5,5
14	3-Гидроксифенол	8,31	0,0908	IV	<i>H3</i>	0,314	5,4
15	3-Гидроксифенол	8,31	0,1816	IV	<i>H3</i>	0,400	5,2
16	2-Метилфенол	8,31	0,0462	IV	<i>H3</i>	0,287	4,9
17	4-Нитрофенол	9,30	0,0072	IV	<i>H3</i>	0,320	5,1
18	4-Нитрофенол	9,30	0,0359	IV	<i>H3</i>	0,300	4,7
19	4-Нитрофенол	9,30	0,0718	IV	<i>H3</i>	0,440	5,5
20	2,4-Динитрофенол	9,75	0,0271	IV	<i>H3</i>	0,296	4,8



Изотермы адсорбции-десорбции паров CCl_4 темплатированными образцами η - Al_2O_3 ; 1—20 — кривые, номера которых соответствуют номерам образцов в таблице

Темплатирование образцов 2,4-дигидроксифенолом концентрацией 0,0793 и 0,1586 моль/л, 2,3-дигидроксифенолом концентрацией 1,5859 моль/л, 2-гидроксифенолом концентрацией 0,0454 моль/л (см. таблицу) приводит к изотермам типа IV с признаками изотермы типа I, характерного для микропористых адсорбентов с цилиндрическими микропорами, образованными плотноупакованными глобулами (изотермы 3, 4, 9, 10). Появление на таких изотермах гистерезиса формы H4 свидетельствует об агрегации глобул с образованием очень узких щелевидных мезопор. С повышением концентрации 2-гидроксифенола до 0,1816 и 1,8164 моль/л в образцах 11 и 12 появляются бутылкообразные мезопоры, дающие гистерезис в основном формы H2. Поры аналогичной формы имеет образец 5, темплатированный 0,0454 моль/л 4-гидроксифенола. На изотермах 6 и 7 образцов, темплатированных 0,0908 и 0,1816 моль/л 4-гидроксифенола, в области средних значений p/p_0 проявляются бутылкообразные мезопоры в виде гистерезиса H2, а в области высоких — достаточно узкие щелевидные мезопоры в виде гистерезиса H3. Необычную двухступенчатую форму десорбционной кривой имеет изотерма 8 образца, темплатированного 0,1586 моль/л 2,3-дигидроксифенола. Вид гистерезисной петли образцов изменяется, и хотя преобладают формы гистерезиса H2, H3 и H4, неодинаковая протяженность необратимой части изотермы свидетельствует о различиях в соотношении между размерами узких и широких частей бутылкообразных мезопор и в распределении объемов пор относительно их диаметров. Сравнения распределений пор по размерам не проводили, поскольку десорбционная ветвь гистерезиса формы H2 не может использоваться для таких расчетов [13].

Трансформация формы гистерезиса H3 в формы H2 и H4 на изотермах образцов, темплатированных гидроксифенолами, потенциалы ионизации которых близки к резонансному, свидетельствует об их влиянии на развитие пористости в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Когда донорные уровни молекул адсорбтива и акцепторные уровни молекул оксида совпадают, адсорбция сопровождается образованием химической связи, и молекулы воды, адсорбированные за счет водородных связей, вытесняются с поверхности [9, 10]. Хотя природа наблюдаемых эффектов не вполне ясна, можно предположить, что влияние прочной сорбции органических веществ сказывается в процессах, связанных с появлением воды и ее удалением из межкристаллитных полостей, когда внутри частиц развиваются поры. Не исключено, что органический адсорбтив, влияя на формирование структурных фрагментов при зародышеобразовании и кристаллизации байерита, существенно изменяет условия образования вакансий в полимерной матрице прекурсора при его дегидратации в бемит и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Расширение матрицы может происходить за счет структурного фактора при усилении гидрофобного взаимодействия адсорбированных и находящихся в растворе молекул. В этом случае средние размеры пор по сравнению с исходным образцом 1 увеличиваются (см. таблицу).

В процессе термической дегидратации байерита внутричастичное гидротермальное превращение, приводящее к образованию бемита, начинается при температуре 433 К [12,15]. Выделение воды происходит с активных центров внутри частиц и на их поверхности. Поскольку вода, содержащаяся внутри частиц, не может достаточно быстро вырваться наружу, создается относительно высокое давление паров, что приводит к превращению байерита в бемит и

воду, которая медленно удаляется диффузией. При дальнейшем повышении температуры вода интенсивнее выходит наружу, возникают поры, связанные с внешним пространством, и уменьшается внутреннее давление. Внутри частиц превращение байерита в бемит оставляет некоторые полости, которые связываются с внешним пространством только что возникшими порами. При температуре 478 К образование бутылкообразных пор с узкими и короткими «горлами» завершается. При дальнейшей дегидратации байерита молекулы воды образуются из ОН-групп в плоскостях (001) спайности гексагональных кристаллитов байерита, превращающихся в плоскости (111) шпинели. Появляются щелевидные поры, представляющие собой пространства между слоями, или пластинками, сформированными агломератами очень мелких частичек. При нагревании выше 596 К пластинки делятся на стержневидные частицы, дегидратация продолжается, поры расширяются, стенки пор сглаживаются, образуются щелевидные мезопоры, дающие гистерезис $H3$. В этой же области температур происходит терморазложение гидроксibenзолов. В случае их прочной сорбции на оксидной поверхности форма гистерезиса и форма пор η - Al_2O_3 изменяются.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что морфология мезопор при темплатном синтезе η - Al_2O_3 зависит от значения первого адиабатического потенциала ионизации гидроксibenзолов-темплатов. При его совпадении с резонансным потенциалом ионизации η - Al_2O_3 вследствие межмолекулярных взаимодействий особого характера происходит избирательная адсорбция темплата и формируются преимущественно бутылкообразные или очень узкие щелевидные мезопоры.

2. Тип изотермы и форма гистерезиса, а также форма пор в основном не изменяются при синтезе η - Al_2O_3 в присутствии гидроксibenзолов, потенциалы ионизации которых превышают потенциал ионизации η - Al_2O_3 более чем на 0,1 эВ.

3. Эффект гидроксibenзолов-темплатов состоит в принципиальном изменении формы пор, образующихся внутри частиц при удалении воды из межкристаллитных полостей байерита при его термической дегидратации и детемплатировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. Vol. 114, № 27. P.10834—10843.
2. Кузнецова Т. Ф., Баркатина Е. Н. // Коллоид. ж. 1990. Т. 52, № 1. С. 127—132.
3. Кузнецова Т. Ф. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30, № 12. С. 1541—1543.
4. Kuznetsova T. F., Burdovitsyna L. I. // Appl. Catal. A. 1997. Vol. 152, № 1. P. 1—6.
5. Кузнецова Т. Ф., Бурдовицына Л. И., Лемешонок Г. С., Еременко С. И. // Коллоид. ж. 1996. Т. 58, № 5. С. 623—626.
6. Avnir D., Bronstein A., Aharonson N. et al. // Interfaces against Pollution. Wageningen, 1997. P. 28.
7. Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 ч. М., 1982. 1128 с.
8. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков, 1989. 144 с.
9. Нечаев Е. А., Федосеев Н. Ф. // Ж. физ. химии. 1978. Т. 52, № 5. С. 1250—1254.

10. Нечаев Е. А., Стрельцова О. А., Федосеев Н. Ф. // Ж. физ. химии. 1977. Т. 51, № 9. С. 2307—2311.
11. Кузнецова Т. Ф. // Коллоид. ж. 2003. Т. 65, № 4. С. 495—499.
12. Кузнецова Т. Ф., Еременко С. И., Лемешонок Г. С. // Неорганич. материалы. 1998. Т. 34, № 5. С. 571—574.
13. IUPAC // Pure and Appl. Chem. 1985. Vol. 57, № 4. P. 603—619.
14. De Boer J. H., Lippens B. C. // J. Catal. 1964. Vol. 3, № 1. P. 38—43.
15. Lippens B. C., de Boer J. H. // J. Catal. 1965. Vol. 4, № 3. P. 319—323.

УДК 546.641

Т. М. УЛЬЯНОВА, Е. С. ПАЭМУРД, Н. П. КРУТЬКО, Ю. Г. ЗОНОВ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН $Y_2O_3-Al_2O_3$

Получение функциональной технической керамики из оксидов редкоземельных металлов и оксида алюминия представляет интерес в связи с использованием этих керамических материалов в радиоэлектронной и лазерной технике, а также в качестве компонентов композиционных материалов. Исследованию химических и структурных превращений в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ посвящены работы, связанные как с физико-химическим анализом оксидных систем, так и с технологическими разработками по созданию новых функциональных керамик с определенным составом и свойствами. Анализ научных публикаций за последние 20 лет показал, что в этой системе при взаимодействии оксидов алюминия и иттрия образуются моноалюминат иттрия со структурой перовскита, $Y_3Al_5O_{12}$ со структурой граната и $Y_4Al_{12}O_9$, обладающий моноклинной сингонией [1]. Однако температуры их образования и области существования, приводимые разными авторами, заметно отличаются. Возможно, это связано с различными условиями протекания процессов в тонких пленках, массивных образцах и на границе контактирующих оксидов алюминия и иттрия [2, 3]. Немаловажную роль при взаимодействии указанных оксидов играет дисперсность веществ и дефектность их кристаллических решеток. Ранее было показано, что в процессе термообработки соледержащих волокнистых гидратцеллюлозных (ГЦ) материалов формируются неорганические реакционно-активные волокна, состоящие из наноразмерных зерен оксидов [4]. Учитывая высокую дисперсность вещества, можно было предположить, что указанный способ синтеза алюмоиттриевых соединений будет протекать в относительно мягких условиях.

Цель настоящей работы — исследование процессов формирования волокнистых неорганических материалов $Y_2O_3-Al_2O_3$ с различным соотношением компонентов, изучение их структуры и физико-химических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Волокнистые материалы получали путем сорбции гидратцеллюлозными (ГЦ) волокнами водных растворов хлоридов алюминия и иттрия с различным соотношением солей (в пересчете на оксиды металлов) $Y_2O_3 : Al_2O_3$: 3 : 5 (состав I); 2 : 3 (II) и 5 : 3 (III). Полимерные солесодержащие волокна сушили и термообработывали в диапазоне температур 400—1600 °С с интервалом 100 °С. В результате формировались оксидные волокна, повторяющие макроструктуру исходных ГЦ-нитей, со средним диаметром моноволокна 4—6 мкм. По этой методике были синтезированы бикомпонентные волокнистые материалы с указанным выше отношением оксидов иттрия и алюминия. Твердофазные процессы исследовали с помощью дифференциального термического (дериватограф MOM системы Паулик — Паулик — Эрдеи), рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр) и электронной микроскопии (JEOL JSM-35C), физико-химические свойства волокнистых порошков изучали стандартными методами, а удельную поверхность определяли по адсорбции азота методом БЭТ [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным ДТА, адсорбированная и кристаллизационная вода целлюлозного полимера и кристаллогидратов введенных солей удалялась в диапазоне температур 120—160 °С. При повышении температуры до 250—300 °С в волокнах протекали сложные физико-химические процессы термодеструкции целлюлозы и термолиза солей с образованием гидроксидов и хлоргидроксидов металлов, сопровождающиеся значительными потерями массы. Экзоэффекты на кривых ДТА в области 300—360 °С связаны с конденсационными процессами при термолизе полимера, а эндоэффекты при 400—430 °С обусловлены диссоциацией солей. Промежуточные продукты (гидроксиды и гидрохлороксиды металлов) в области температур 550—615 °С теряли химически связанную воду с образованием рентгеноаморфных оксидов металлов. Кристаллизация аморфных продуктов происходила при температуре выше 750 °С. Причем, кристаллическая структура оксидных волокон, термообработанных при 800—850 °С, соответствовала алюминатам иттрия с различным соотношением компонентов. При пропитке ГЦ-волокон растворами хлоридов иттрия и алюминия с соотношением компонентов 3 : 5 после термообработки получали оксидные волокна, основной кристаллической фазой которых был $Y_3Al_5O_{12}$ кубической структуры, а дополнительной — $Y_4Al_{12}O_9$ моноклинной структуры. Если соотношение солей в растворе составляло 2 : 3, то основной фазой синтезированного продукта был также гранат $Y_3Al_5O_{12}$, а соединение $Y_4Al_{12}O_9$ присутствовало в виде примеси. В случае пропитки ГЦ-волокон раствором солей с соотношением 5 : 3, в процессе термообработки происходила кристаллизация только одного соединения — $Y_4Al_{12}O_9$.

При повышении температуры термообработки до 950—1200 °С в волокнах всех трех составов происходила частичная дегградация моноклинного алюмината иттрия $Y_4Al_{12}O_9$ с образованием граната и оксида иттрия. Выше 1300 °С свободный оксид иттрия вновь взаимодействовал с основной фазой граната, и образовывался твердый раствор. В области температур 1500—1600 °С наблю-

далось частичное структурное превращение кубического граната в его высокотемпературную тетрагональную фазу. Описанные изменения кристаллической структуры одного из образцов волокон состава I приведены на рис. 1.

Повышение температуры термообработки вызывало изменение не только кристаллической, но и микроструктуры волокнистых материалов. Морфологические исследования поверхности волокон, выполненные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показали, что синтезированные при 600—800 °С неорганические волокна имеют гладкую бездефектную поверхность. Их ребристая форма определялась исходной макроструктурой целлюлозных нитей, протянутых из маточного раствора через звездчатую фильеру. При повышении температуры термообработки на поверхности волокон образовывались поры и каналы, за счет поверхностной и объемной диффузии происходило слияние зерен оксидных соединений, и наблюдалось увеличение размеров частиц в волокнах. На рис. 2 показано изменение микроструктуры волокон состава I от гладкой поверхности (состояние вещества рентгеноаморфное) до спеченных агломератов, образовавшихся за счет роста кристаллитов и формирования перемычек между ними.

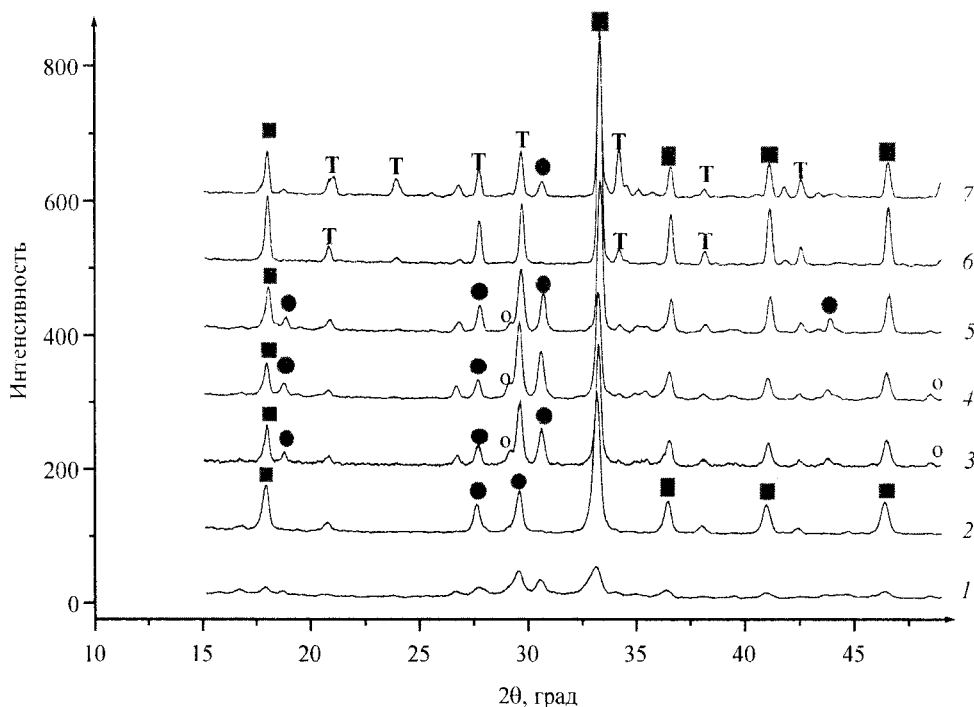


Рис. 1. Рентгенограммы бикомпонентных волокон $Y_2O_3-Al_2O_3$ с соотношением компонентов 3 : 5, термообработанных при различных температурах: 1 — 800 °С; 2 — 900 °С; 3 — 1100 °С; 4 — 1200 °С; 5 — 1300 °С; 6 — 1500 °С; 7 — 1600 °С; ● — $Al_2Y_4O_9$; ■ — $Al_5Y_3O_{12}$; ○ — Y_2O_3 ; Т — тетрагональная фаза граната

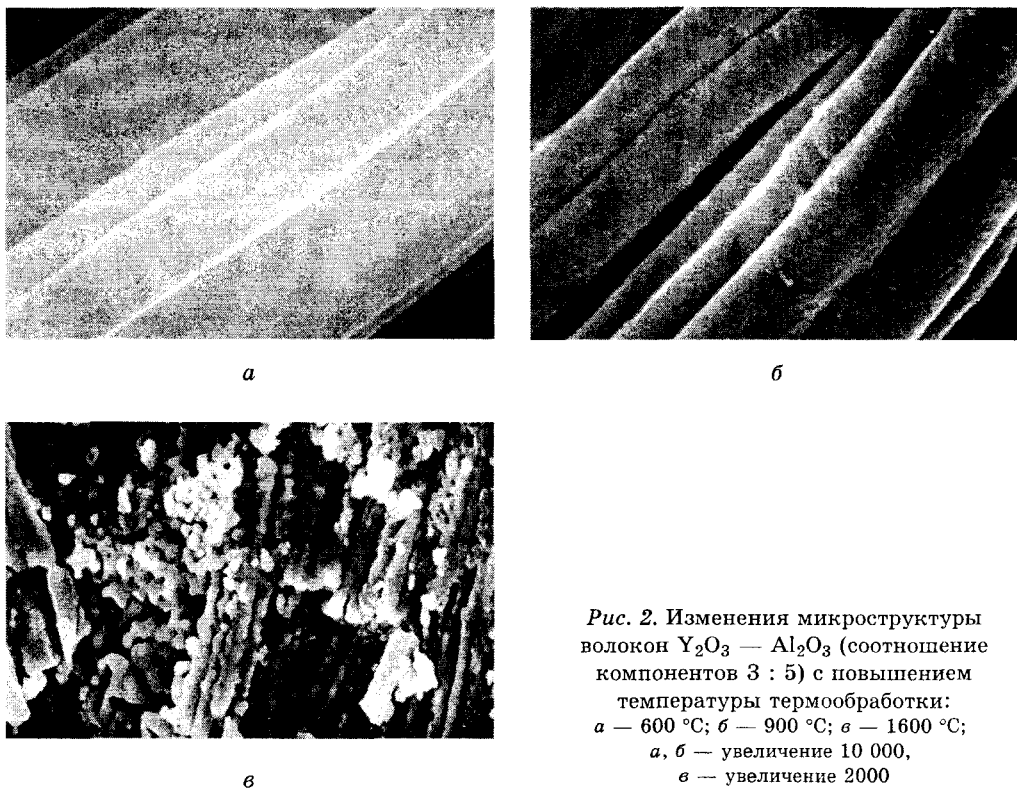


Рис. 2. Изменения микроструктуры волокон $Y_2O_3 - Al_2O_3$ (соотношение компонентов 3 : 5) с повышением температуры термообработки:
 а — 600 °С; б — 900 °С; в — 1600 °С;
 а, б — увеличение 10 000,
 в — увеличение 2000

Изучение физико-химических свойств бикомпонентных волокон трех составов, термообработанных в диапазоне температур 400—1600 °С, позволило установить, что изменения пикнометрической, насыпной плотности и удельной поверхности волокнистых материалов коррелируют со структурными превращениями веществ. Наименьшие значения плотности волокнистых дисперсий соответствовали рентгеноаморфному состоянию вещества или началу кристаллизации химических соединений. С повышением температуры до 1000—1200 °С плотность возрастала в 1,3—1,5 раза и значительно увеличивалась в области структурных превращений при температурах 1500—1600 °С. Максимальные значения удельной поверхности бикомпонентных волокон соответствовали образцам, синтезированным при температурах 600—800 °С. У всех трех составов спекание нанокристаллитов в агломераты наблюдалось при температуре 1000 °С. У волокон состава I кривая изменения удельной поверхности имела более плавный ход, что обусловлено замедленным ростом кристаллитов граната по сравнению с другими составами (рис. 3).

В отличие от данных работы [5], в которой образование соединений в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ наблюдали выше 1100 °С, формирование химических соединений в бикомпонентных волокнистых материалах аналогичного состава с гомогенным распределением оксидов металлов происходило в области температур 750—800 °С. Это обусловлено особенностями образования

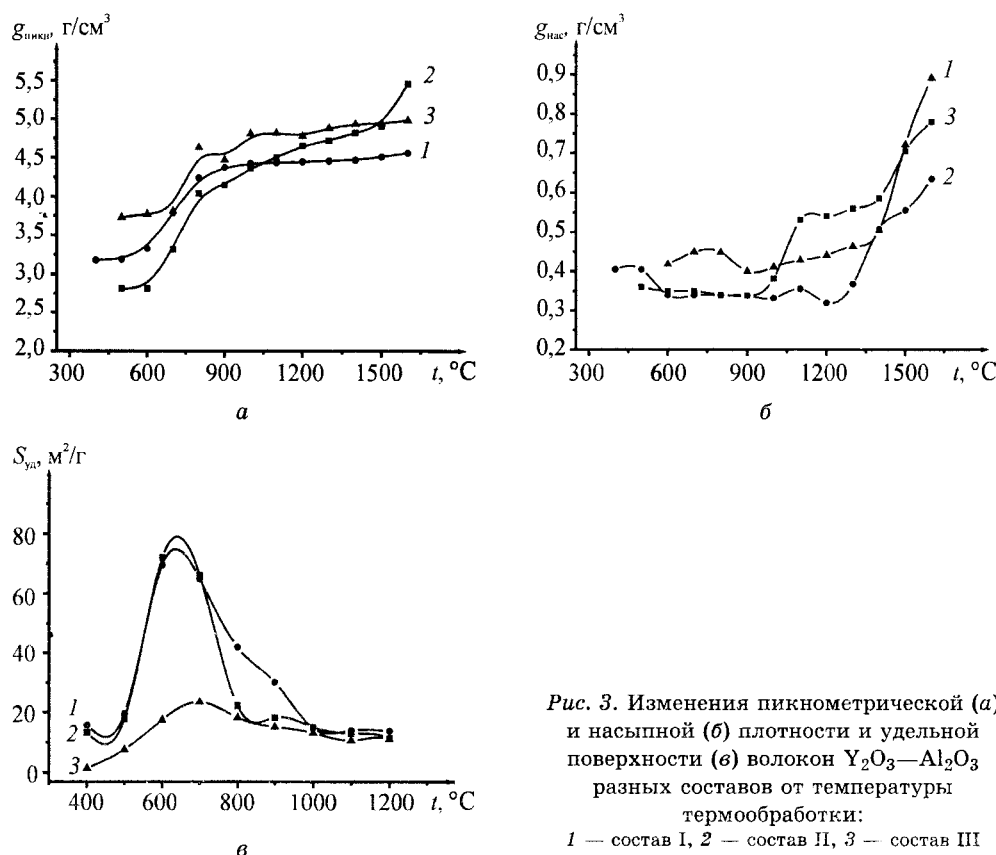


Рис. 3. Изменения пикнометрической (а) и насыпной (б) плотности и удельной поверхности (в) волокон $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ разных составов от температуры термообработки:
1 — состав I, 2 — состав II, 3 — состав III

наноразмерных частиц оксидов иттрия и алюминия, обладающих повышенной реакционной активностью. Согласно данным изменения удельной поверхности бикомпонентных волокон в указанной области температур, материалы имели микро- и мезопоры (размер пор 1—15 нм). Выше 1100 °C характер пористости изменялся: микро- и мезопоры закрывались, и образовывались макропоры (0,2—1,0 мкм). Следует отметить, что в отличие от данных известных работ в синтезированных нами образцах индивидуальных оксидов металлов не было обнаружено. Даже в случае нестехиометрического соотношения компонентов кроме основной фазы граната присутствовал алюминат иттрия моноклинной структуры, но не индивидуальные оксиды иттрия или алюминия.

ВЫВОДЫ

Синтезированы наноструктурные волокнистые материалы с химическим составом, соответствующим алюминатам иттрия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ кубической структуры и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ моноклинной структуры. Установлено, что благодаря высокодисперсному состоянию вещества в волокнах химические соединения образуются в процессе термолиза введенных в полимерную матрицу солей с образова-

нием нанокристаллических реакционно-активных алюминатов иттрия. Показано, что при температурах 1000—1200 °С происходит частичное диспропорционирование соединения $Y_4A_{12}O_9$ с образованием граната и оксида иттрия, который с повышением температуры термообработки образует с основной фазой твердый раствор. Изменения физико-химических свойств синтезированных бикомпонентных волокон коррелируют с их структурными превращениями. Проведенное исследование служит основой для разработки технологии получения волокнистых наноструктурных материалов Y_2O_3 — Al_2O_3 с заданным химическим составом и свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торопов Н. А., Бондарь И. А., Галахов Ф. Я. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 7. С. 1158—1164.
2. Сичинава М. А., Кобяков, В. П. Тарановская В. Н. // Неорг. материалы. 1999. Т. 35, № 9. С. 1135—1138.
3. Коротков Н. А., Зайцев А. А., Лазарев Э. М. // Изв. АН СССР. Мет. 1978. № 4. С. 251—255.
4. Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Витязь П. А. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48, № 2. С. 103—107.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1984. 306 с.
6. Книга М. В., Михалева Т. Г., Ривкин М. Н. // Ж. неорг. химии. 1972. Т. 17, вып. 6. С. 1744—1745.

УДК 541.182.024

Ю. В. БОКШИЦ, Н. Н. ПЕТРОВСКАЯ, Н. П. ОСИПОВИЧ,
Г. П. ШЕВЧЕНКО

ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Cu—Ag ПО РЕАКЦИИ КОНТАКТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Интерес к химии процессов формирования биметаллических наноструктур вызван возможностью варьирования их свойств за счет изменения химического состава и структуры частиц. В литературе описаны различные методы получения биметаллических частиц, в основном благородных металлов. К наиболее известным относится методика получения, основанная на соосаждении металлов из их солей подходящим восстановителем [1—3]. Для получения биметаллических частиц со структурой типа ядро — оболочка используется метод осаждения одного из металлов на поверхность другого (как частный случай, метод контактного восстановления менее активного металла более активным) [4—7].

Цель данной работы — исследование возможности формирования наночастиц медь — серебро со структурой ядро — оболочка при использовании реакции контактного осаждения (КО), а также изучение их свойств в зависимости от соотношения $Cu^0 : Ag^+$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Золь меди получали химическим восстановлением водного раствора CuSO_4 борогидридом натрия при мольном соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{BH}_4^- = 2 : 1$, что обеспечивало полный расход восстановителя в ходе реакции, в присутствии поливинилового спирта (ПВС) как стабилизатора, при температуре 55°C . Концентрация дисперсной фазы составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH 11,0. Для получения наночастиц Cu—Ag со структурой ядро — оболочка к золю меди при перемешивании добавляли раствор AgNO_3 , содержащий ПВС и необходимое количество H_2SO_4 для регулирования pH конечного раствора. Процесс КО проводили при pH 4,0—4,5 и соотношении $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+$, равном 5 : 1; 7 : 1; 10 : 1.

Концентрации вступивших в реакцию контактного восстановления меди и ионов серебра определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре типа ААС-1N, фазовый состав конечного продукта — рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 с использованием CuK_α -излучения. Изменение морфологии и размеров частиц исследовали методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ЭМ) на приборах LEO 906E и LEO 1420 соответственно. Оптические спектры поглощения снимали на двухлучевом спектрофотометре Spescord M-40 в диапазоне длин волн 250—700 нм. Электрохимические исследования проводили на потенциостате ПИ-50 в стандартной трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. В качестве рабочих электродов использовали стержни из спектрально чистого графита с механически нанесенными на поверхность исследуемыми частицами металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение серебра на частицы меди коллоидных размеров. По данным ЭМ-исследований исходный золь меди состоит из частиц округлой формы с размерами 6—8 нм (рис. 1, а). В случае осаждения серебра на частицы меди при уменьшении соотношения $\text{Cu} : \text{Ag}$ с 10 до 5 наблюдается заметное увеличение среднего размера формирующихся частиц, постепенное исчезновение мелких частиц (около 6 нм) и появление частиц размером 16—20 нм. При макси-

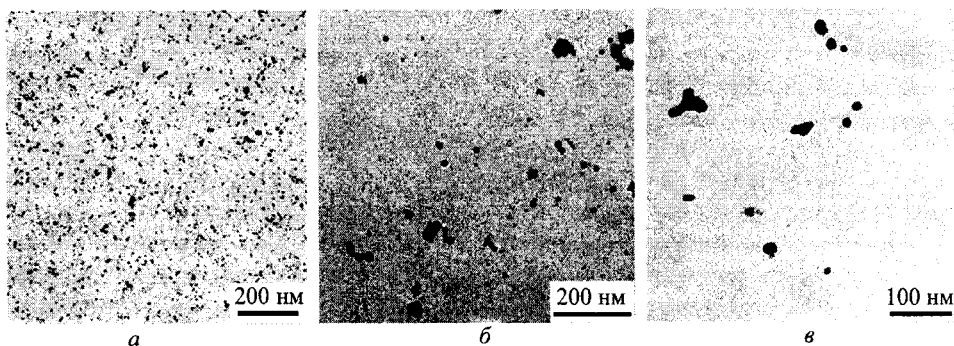


Рис. 1. ЭМ-снимки наночастиц в золях меди (а) и Cu—Ag при мольном соотношении:

б — $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+ = 10 : 1$; в — $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+ = 5 : 1$

мальной концентрации серебра в золе (соотношение Cu : Ag = 5 : 1) образуются преимущественно частицы округлой формы средним размером ~ 16 нм, в то же время мелкие частицы отсутствуют (рис. 1, в).

Оптический спектр исходного золя меди характеризуется общим поглощением в исследуемой области длин волн с небольшим максимумом при 570 нм. При добавлении к золю меди раствора, содержащего ионы серебра, практически сразу наблюдается изменение его окраски от красной до темно-коричневой. При этом в оптическом спектре наряду с максимумом поглощения меди, который несколько смещается в коротковолновую область, появляется поглощение в области 380—400 нм, характерное для коллоидного серебра (рис. 2, а). При уменьшении соотношения $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+$ с 10 : 1 до 5 : 1 наблюдается небольшое смещение максимумов поглощения в коротковолновую область (с 395 до 385 нм для серебра и с 575 до 565 нм для меди) наряду с уменьшением оптической плотности металла ядра (меди) и ее увеличением для металла оболочки. Такой сдвиг максимумов поглощения может быть обусловлен образованием в системе частиц смешанного медь-серебряного состава [8, 9].

Исследования показали, что независимо от мольного соотношения $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+$ процесс контактного восстановления протекает сразу, и при хранении (не более 24 ч) вид спектра практически не изменяется, наблюдается только постепенное уменьшение оптической плотности в области поглощения коллоидной меди (рис. 2, б). Отметим, что при хранении в течение 24 ч коллоидного раствора меди происходит окисление наночастиц меди, сопровождающееся полным исчезновением их характеристического поглощения (рис. 2, б, кривая 1). Большая стабильность частиц меди к окислению в биметаллических золях, а также характер изменения оптических спектров во времени указывают на формирование в системе структур типа ядро — оболочка. Наблюдаемое при хранении частичное окисление меди свидетельствует об образовании не сплошной, а гранулярной серебряной оболочки. Уменьшение соотношения $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+$ (т. е. увеличение толщины оболочки) приводит к повышению устойчивости биметаллических зольей при хранении.

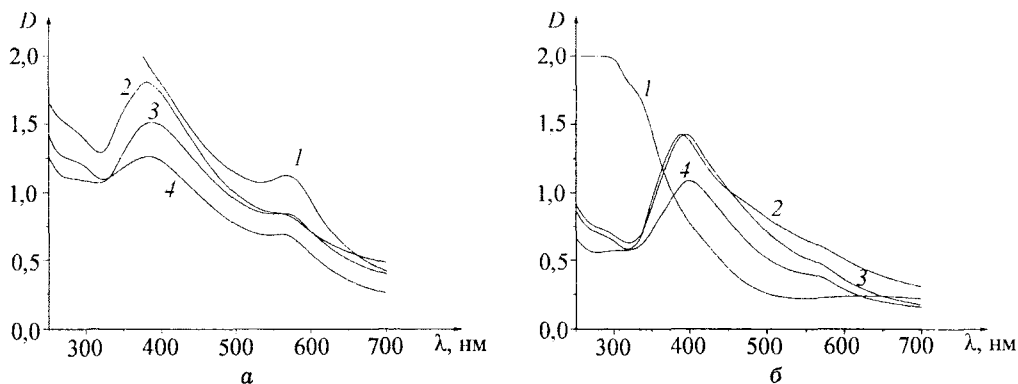


Рис. 2. Оптические спектры поглощения исходных (а) и хранившихся в течение 24 ч (б) зольей меди (1) и Cu—Ag, полученных осаждением ионов серебра на частицы меди при pH 4:
2 — $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+ = 5 : 1$; 3 — $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+ = 7 : 1$; 4 — $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+ = 10 : 1$

Осаждение серебра на медные порошки. Для установления структуры образующихся биметаллических частиц были изучены процессы их анодного окисления. Проведение подобных опытов затруднено плохой адсорбцией золей биметаллических частиц на поверхности рабочего электрода. Для данных исследований получали порошки, состоящие из частиц меди сферической формы размерами 100—500 нм ($d_{\text{ср}} \approx 250$ нм) с осажденным на их поверхности серебром по реакции контактного восстановления. Частицы меди получали при химическом восстановлении CuSO_4 цитратными комплексами Ti(III) , раствор имел следующий состав (моль/л): $C_{\text{CuSO}_4} = 5 \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{TiCl}_3} = 1 \cdot 10^{-1}$, $C_{\text{Na}_3\text{Cit}} = 1 \cdot 10^{-1}$, $C_{\text{NH}_3} = 1,5$; pH 9,0. Выбранные соотношения реагентов (AgNO_3 и порошка меди) $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+ = 1 : 1$; $5 : 1$; $10 : 1$ обеспечивали полное восстановление содержащихся в растворе ионов серебра; pH раствора 4,0; процесс проводили при температуре 60 °С.

Рентгенографическое исследование порошков, полученных после проведения реакции контактного восстановления ионов серебра на частицах меди, независимо от мольного соотношения компонентов показало наличие в системе трех фаз: меди, серебра и оксида меди (I). По данным атомно-абсорбционного анализа в процессе контактного восстановления ионов серебра медью наблюдается отклонение от стехиометрического количества растворенной меди и осажденного серебра: количество ионов меди в 6—8 раз превышает рассчитанное. Такое несоответствие можно объяснить тем, что параллельно с реакцией контактного восстановления в данных условиях (pH 4,0, на воздухе) протекает процесс растворения частиц меди с образованием Cu_2O .

Изучение процессов анодного окисления порошков меди и серебра, их механических смесей в различных пропорциях и порошков из частиц меди с контактно осажденным на их поверхности серебром показало, что так же, как и в случае формирования таких частиц в золях, образующийся на поверхности медных частиц порошка слой серебра не является сплошным (рис. 3). Так, потенциалы погружения электродов, с нанесенной на их поверхность смесью порошков меди и серебра в различных пропорциях и порошков меди с контактно осажденным на поверхности серебром, очень близки и практически совпадают с потенциалом погружения электрода с порошком меди (около 0,05 В), в то время как

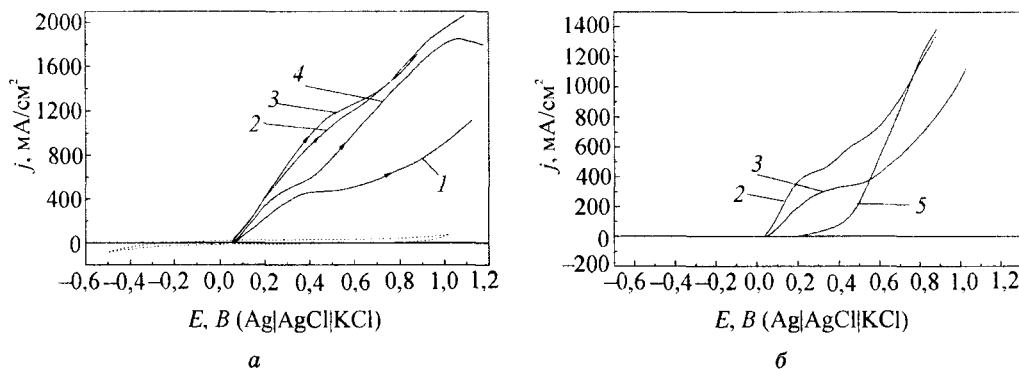


Рис. 3. Вольтамперограммы (20 мВ/с) порошков, полученных при контактном осаждении серебра на меди (а) и смесении порошков серебра и меди (б) при мольном соотношении $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+ :$
 1 — 1 : 0, 2 — 1 : 1, 3 — 5 : 1, 4 — 10 : 1, 5 — 0 : 1; раствор 0,1 моль/л NaClO_4 + 0,1 моль/л HClO_4

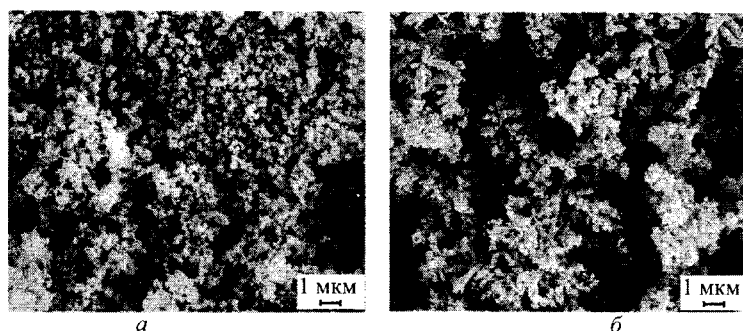


Рис. 4. ЭМ-снимки:

a — порошка меди; *б* — порошка из частиц меди с контактно осажденным на них серебром при соотношении $\text{Cu}^0 : \text{Ag}^+ = 10 : 1$

потенциал погружения серебряного электрода имеет гораздо более анодное значение (около 0,2 В). Все анодные вольтамперограммы начинаются с окисления меди, а при потенциалах более 0,4 В начинается окисление серебра.

ЭМ-исследование поверхности меди показало существенные изменения ее морфологии при осаждении серебра (рис. 4). Частицы серебра образуют на поверхности меди агрегаты в виде дендритов, палочек и нитей, размер которых зависит от первоначальной концентрации ионов серебра по отношению к количеству порошка меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучен процесс контактного восстановления ионов серебра на наночастицах меди и определены условия его протекания. Показано, что величина оптической плотности и положение максимумов в области плазмонных резонансов двух металлов при формировании структуры ядро — оболочка зависят от мольной доли каждого металла. Формирование подобных структур подтверждается также высокой стабильностью частиц меди в таких биметаллических золях к окислению при хранении в условиях ограниченного доступа воздуха. Установлено, что формирующийся на поверхности частиц меди слой серебра не является сплошным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Henglein A., Brancewicz C. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 2164—2167.
2. Link S., Wang Z. L., El-Sayed M. A. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 3529—3533.
3. Sang Woo Han, Yunsoo Kim, Kwan Kim // J. Colloid and Interface Sci. 1998. Vol. 208. P. 272—278.
4. Srnova-Sloufova I., Lednický F., Gemperle A., Gemperlova J. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 9928—9935.
5. Yugang Sun, Wiley B. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 9399—9406.
6. Henglein A. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 104. P. 2201—2203.
7. Якутик И. М., Шевченко Г. П., Браницкий Г. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2003. Т. 3. С. 51—56.
8. Топорко А., Цветков В., Ягдовский В. // Ж. физ. химии. 1996. Т. 70, № 10. С. 1794—1798.
9. Catalano M., Carlino E., De G. // Phyl. Mag. B. 1997. Vol. 76, № 4. P. 621—628.

УДК 541.18:535

М. Н. НИЧИК, С. А. ВОРОБЬЕВА, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, А. В. КУХТО

МЕЖФАЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА И ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В последние годы возрос интерес к созданию новых гибридных наноструктурированных органо-неорганических материалов на основе матриц из полимеров с поли- π -сопряженными связями с введенными в них наночастицами, обеспечивающими полупроводниковые, каталитические и электрокаталитические свойства, редокс-чувствительность и другие специфические свойства [1, 2]. Одним из перспективных направлений при получении таких материалов является синтез в гетерофазных, в частности, двухфазных системах, заключающийся во взаимодействии реагентов, растворенных в несмешивающихся водно-органических средах. Наличие границы раздела, пространственная разобщенность реагентов и продуктов реакции создают особые условия для формирования частиц дисперсной фазы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коллоидные растворы золота и серебра в органической среде получали в результате окислительно-восстановительного взаимодействия борогидрида натрия и смеси комплексов серебра и золота с четвертичным аммониевым соединением (ЧАС) — нитратом тетрадециламмония, растворенных, соответственно, в водной и органической фазах двухфазной системы. Для этого к смеси растворенных в толуоле или толуольном растворе полиэпоксипропилкарбазола (ПЭПК) комплексных соединений серебра и золота с ЧАС, полученных по методикам [3, 4], добавляли свежеприготовленный водный раствор борогидрида натрия и перемешивали в течение 35 мин, не нарушая границы раздела фаз.

После завершения реакции органическую фазу отделяли от водной и использовали для изготовления пленок ПЭПК с включенными в них металлическими частицами золота и серебра. Для исследования влияния условий введения полимера на морфологию образующихся частиц и оптические свойства содержащих их пленок коллоидные растворы металлов в растворах полимеров получали как непосредственно в растворе полимера по описанной выше методике, так и растворением ПЭПК в свежеприготовленном толуольном растворе, содержащем частицы золота и серебра.

Методика изготовления полимерных пленок с включенными в них частицами металлов заключалась в следующем: свежеприготовленную дисперсию золота и серебра в толуольном растворе полимера впрыскивали на кварцевое стекло, вращающееся со скоростью 500 об/мин. Вращение продолжали в течение 20 с. Толщина пленок, измеренная на рефрактометре и рассчитанная по данным весового анализа, не превышала 150 нм.

Коллоидные растворы и полученные с их использованием пленки исследовали методами атомно-абсорбционного анализа, электронной микроскопии, оптической и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа. Концентрацию серебра и золота в растворах до восстановления определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-1N. Электронно-микроскопические исследования проводили на трансмиссионном электронном микроскопе LEO-906E. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV-Vis-NIR. Рентгенофазовый анализ дисперсной фазы коллоида проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α -излучение, MnO_2 -фильтр). ИК-спектры записывали на инфракрасном спектрометре TermoNicolet AVATAR-330 в диапазоне $500\text{—}4000\text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате межфазного восстановления смеси комплексов серебра и золота в органической фазе двухфазной системы, независимо от ее состава, образуется красно-коричневый коллоидный раствор золота и серебра. Изменение цвета органической фазы наблюдается через 1—2 мин после сливания реагентов. В оптических спектрах толуольной фазы наблюдается максимум в области 510 нм, который постепенно смещается в коротковолновую область (до 428 нм). Отобранные спустя 35 мин пробы характеризуются уменьшением интенсивности максимума на кривой поглощения, что обусловлено, очевидно, нарушением агрегативной устойчивости образующихся коллоидных растворов. Введение полимера не приводит к увеличению времени завершения реакции. По данным атомно-абсорбционного анализа содержание золота в органической фазе составляет $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, серебра — $4,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты электронно-микроскопических исследований дисперсной фазы коллоидных растворов золота и серебра в толуоле и толуольном растворе ПЭПК представлены на рис. 1. Видно, что дисперсные фазы коллоидных растворов, полученных в системах вода — толуол и вода — толуольный раствор ПЭПК, образованы преимущественно дискретными сферическими частицами диаметром 1,4—1,8 нм и их агрегатами размером от 4 до 10 нм (рис. 1, а, в). Полупрозрачные агрегаты, образующиеся в фазе толуола, состоят из 2—5 дискретных наночастиц (рис. 1, а). В толуольном растворе ПЭПК крупные частицы металлов (4—10 нм) имеют высокую плотность и непрозрачны (рис. 1, в). Кроме дискретных частиц, в толуольном коллоидном растворе образуются фрактальные кластеры, размерность которых составляет 1,57, что, согласно [5], свидетельствует об образовании фракталов в результате кластер-кластерного взаимодействия в соответствии с RLCA-моделью.

В пленке, наряду с частицами диаметром 1,4 нм ($\sigma = 0,11$), наблюдаются более крупные частицы ($d_{\text{осн}} = 6,3$ нм; $\sigma = 0,18$). В спектрах поглощения пленок ПЭПК с частицами металлов в области 400—550 нм, характерной для наночастиц серебра и золота, наблюдается широкий бесструктурный максимум (рис. 2).

Результаты исследования оптических свойств коллоидных растворов золота и серебра в толуоле и толуольном растворе ПЭПК (рис. 3) свидетельствуют о том, что введение полимера в коллоидный раствор приводит к некоторому уве-

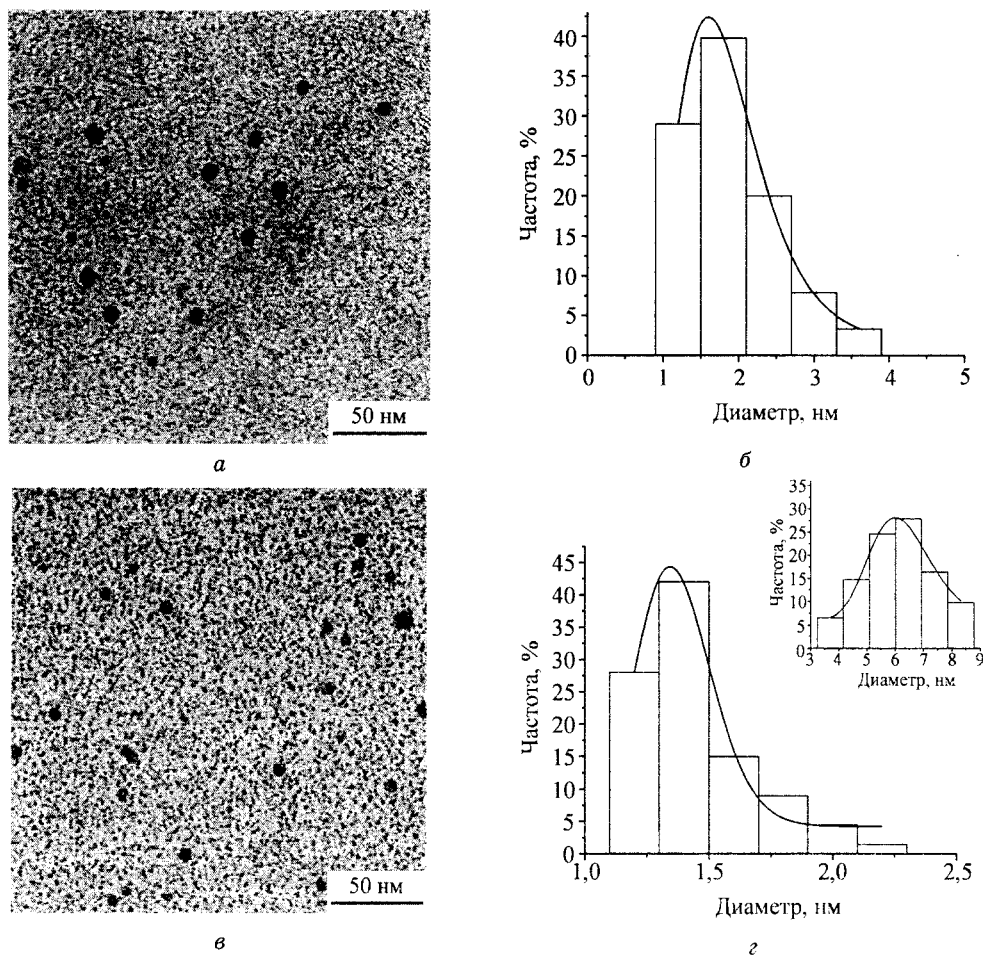


Рис. 1. Микрофотографии (а, в) и гистограммы (б, г) частиц Ag—Au, полученных: а, б — в толуоле; в, г — толуольном растворе ПЭПК; вставка на рис. 1, г — гистограмма крупных частиц золота и серебра

личению интенсивности поглощения и смещению $\lambda_{\max}$ от 426 до 436 нм. В оптическом спектре Ag—Au коллоида, синтезированного в присутствии ПЭПК, максимум поглощения наблюдается при $\lambda = 432$ нм.

Сравнительное ИК-спектроскопическое исследование пленок ПЭПК показало, что образующиеся в результате межфазного восстановления наночастицы золота и серебра взаимодействуют с функциональными группами полиэпоксипропилкарбазола. При этом характер взаимодействия определяется условиями введения полимера. Для изучения особенностей взаимодействия наночастиц металлов с оптически активным полимером, было проведено ИК-спектроскопическое исследование в тонких пленках, отлитых из толуольных растворов ПЭПК. Сравнивали ИК-спектры полученных высушиванием на воздухе при температуре 18 °С тонких пленок ПЭПК с тетрадециламмоний нитратом и с тетрадециламмоний нитратом и наночастицами.

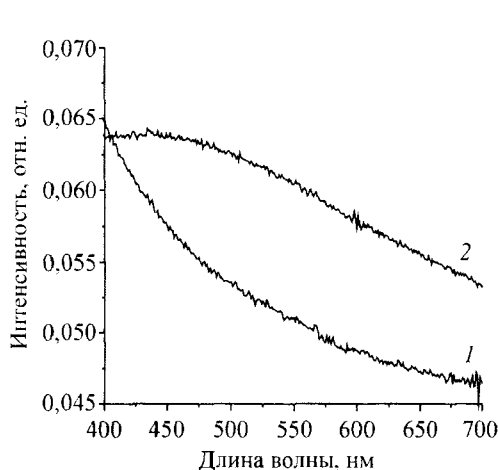


Рис. 2. Спектры поглощения пленок
ПЭПК:
1 — без частиц золота и серебра,
2 — с наноразмерными частицами золота
и серебра

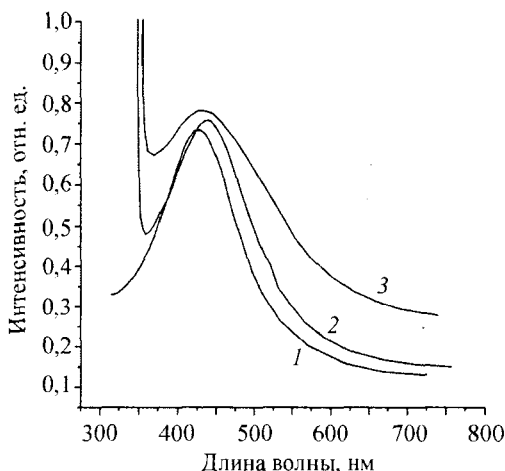


Рис. 3. Спектры поглощения
коллоидного раствора:
1 — без ПЭПК, 2 — полученного с введением
раствора ПЭПК в свежеприготовленный коллоид;
3 — синтезированного в присутствии ПЭПК

Как следует из сравнения ИК-спектров (рис. 4), введение полимера в све-
жеприготовленный коллоидный раствор приводит к смещению пика в области
 $1560\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, который соответствует валентным колебаниям бензольных
колец пиримидиновой группы [7]. Пик 1664 см^{-1} смещается в область мень-
ших частот до 1645 см^{-1} . Одновременно происходят изменения соотношения
интенсивностей пиков при 1328 см^{-1} ($\nu_{\text{ас}}$ ароматических аминов) и 1456 см^{-1}
($\nu_{\text{ас}}$ плоскостных колебаний $\text{C}=\text{C}$ в сопряженных системах), что косвенно сви-

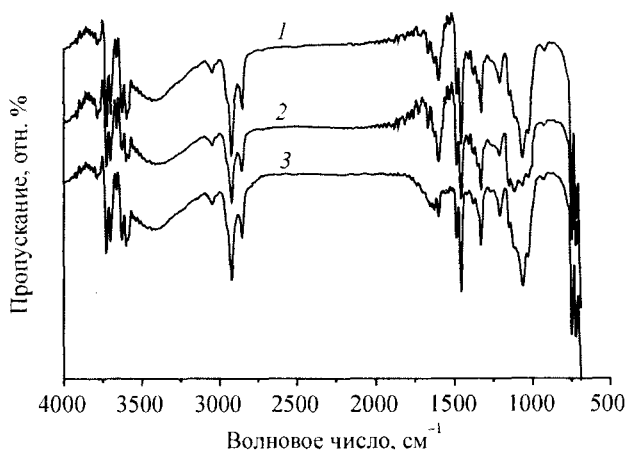


Рис. 4. ИК-спектры пленок:
1 — содержащих ПЭПК и тетрадециламмоний нитрат, 2 — ПЭПК и тетрадециламмоний нитрат
(наночастицы получены в присутствии ПЭПК), 3 — ПЭПК и тетрадециламмоний нитрат
(ПЭПК растворен в свежеприготовленном коллоидном растворе, содержащем
наночастицы золота и серебра)

детельствует об изменении электронной плотности в пиримидиновой группе. При этом наблюдается смещение пика, соответствующего группе R_3NH^+ , от 1408 см^{-1} до 1417 см^{-1} при уменьшении его интенсивности. Сопоставление представленных данных позволяет предположить взаимодействие свежеприготовленных наночастиц золота и серебра с π -системой бензольных колец пиримидиновой группы. Такое взаимодействие наиболее характерно для частиц серебра [2].

Исследование пленок, полученных из раствора ПЭПК, в среде которого формировались наночастицы, показало, что при отсутствии смещения положения пика 1664 см^{-1} в область меньших частот наблюдается перераспределение интенсивностей поглощения в области $1065\text{—}1150\text{ см}^{-1}$, характерной для валентных колебаний связи $C-N$ (третичный) и группы $-CH_2-O-CH_2-$. Пики в области $1020\text{—}1220\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связи $C-N$ (третичный) и характеризуются уширением полосы поглощения в рассматриваемой области, в то же время пики в области $900\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям группы $-CH_2-O-CH_2-$. Как показано на рис. 4, при получении наночастиц в присутствии полимера наблюдается сдвиг интенсивности поглощения в сторону больших частот, что можно объяснить взаимодействием формирующихся биметаллических частиц с неподеленной парой электронов у третичного атома азота, делокализованных в пиримидиновом кольце. В отсутствие наночастиц отмечается незначительное смещение пика 1028 см^{-1} , что можно отнести к слабому взаимодействию с неподеленной электронной парой кислорода группы $-CH_2-O-CH_2-$.

Полученные данные свидетельствуют о различном характере взаимодействия наночастиц $Ag-Au$ с функциональными группами полимера. При внесении в полимер свежеприготовленные наночастицы взаимодействуют с π -системой бензольных колец пиримидиновой группы, что обеспечивает дополнительную стабилизацию системы. Перераспределение интенсивностей пиков поглощения в области 1400 см^{-1} , очевидно, обусловлено взаимодействием системы, состоящей из ПЭПК, ЧАС и наночастиц, с восстановителем. При синтезе ультрадисперсных частиц в присутствии ПЭПК отмечено слабое взаимодействие коллоидных частиц с группой $-CH_2-O-CH_2-$, а перераспределение интенсивностей пиков поглощения в области $1065\text{—}1180\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о взаимодействии частиц с неподеленной электронной парой третичного атома азота в пиримидиновом кольце.

ВЫВОДЫ

Межфазным взаимодействием в системах вода — толуол, вода — толуольный раствор ПЭПК получены и исследованы коллоидные растворы серебра и золота и пленки на их основе. Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие в системе металл — полиэпоксипропилкарбазол. Показано, что условия введения полимера определяют характер взаимодействия коллоидных частиц с его функциональными группами. В соответствии с полученными данными при введении полимера в свежеприготовленный коллоидный раствор наноразмерные частицы золота и серебра взаимодействуют с π -системой бензольных колец пиримидиновой группы полиэпоксипропилкарба-

зола. Межфазное восстановление в среде полимера приводит к взаимодействию биметаллических частиц с третичным атомом азота пиримидиновой группы и дополнительному взаимодействию с функциональной группой полиэпоксипропилкарбазола.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X04-073).

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000. 765 с.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М., 2003. 287 с.
3. Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Sobal N. S. // Colloids and Surfaces A. 2001. Vol. 152. P. 375—377.
4. Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В., Ничик М. Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2005. № 2. С. 4—10
5. Смирнов Б. М. Физика фрактальных кластеров. М., 1991. 136 с.
6. Сильверстрейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977. 590 с.

УДК 535.8; 544.77; 666.1

В. С. ГУРИН, В. П. ПОРОШКОВ,
А. А. АЛЕКСЕЕНКО, С. А. ЗОЛOTOVСКАЯ, К. В. ЮМАШЕВ

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНИДА МЕДИ В СТЕКЛАХ ДЛЯ НОВЫХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Разработка методов формирования материалов, содержащих ультрадисперсные частицы полупроводников, представляет интерес вследствие их перспективных функциональных свойств, обусловленных присутствием частиц нанометрового размера [1—3]. Полупроводниковые наночастицы обнаруживают разнообразные квантово-размерные эффекты, которые определяются как размерами частиц и их химической природой, так и кристаллической структурой, особенностями состояния поверхности и степенью организации в материале [4, 5]. Инкорпорирование наночастиц в твердотельные матрицы (в частности, в стекла для оптических применений) — самостоятельная задача как технологического, так и научного значения в связи с тем, что свойства наночастицы в матрице могут отличаться от их свойств в иных средах. Золь-гель технология — один из методов формирования твердотельной матрицы, открывающий широкие возможности для получения композиционных материалов, содержащих наночастицы разной химической природы [6—8].

В настоящей работе исследованы процессы формирования и оптические свойства кварцевых стекол с наночастицами селенидов меди, получаемых по золь-гель технологии [9, 10]. Стекла представляют собой нанокомпозиты типа

частицы полупроводника — диоксид кремния, в которых особенности состояния селенида меди определяют вариацию оптических свойств стекол, отличающихся от известных оптических материалов с частицами CdS, CdSe, PbS и другими, использующихся для изготовления оптических фильтров. Цель работы — показать возможности регулирования спектров поглощения стекол в ближней ИК-области за счет изменения состава наночастиц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика приготовления образцов кварцевых стекол, содержащих наночастицы селенида меди, базировалась на известной золь-гель технологии, включающей гидролиз тетраэтилортосиликата [6—8]. Для формирования наночастиц производили допирование соединениями меди с последующими стадиями их химического превращения до Cu_xSe . Золь диоксида кремния после гелирования переводили в ксерогель термообработкой по установленному режиму. Введение меди осуществляли пропиткой пористого ксерогеля в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. В результате термообработки таких ксерогелей в атмосфере водорода получали частицы меди в матрице SiO_2 . Спекание ксерогеля до состояния прозрачного стекла проводили в парах селена при разном давлении в запаянных ампулах.

Исследование морфологии наночастиц производили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) УЭМБ-100ЛМ методом угольных реплик с извлечением, измерения спектров поглощения — на спектрофотометре CARY-17D.

Химическая природа процессов, приводящих на разных стадиях обработки к формированию рассматриваемого ряда соединений меди, в целом понятна, однако подлежат исследованию особенности состояния наночастиц, определяющие их конечные свойства. Селенид меди существует в виде ряда фаз переменного состава [11], и кроме того, большое значение имеют размер частиц и их локализация в матрице SiO_2 . Последовательность происходящих реакций следующая:

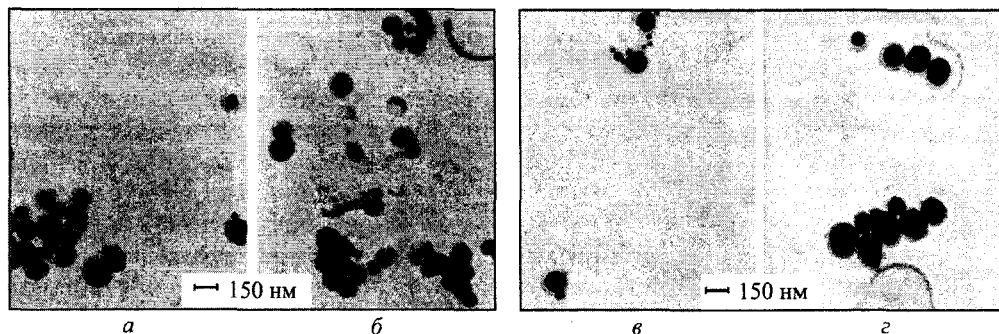
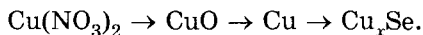


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц селенида меди в золь-гель стекле:

а—г — образцы 1—4, полученные при разной концентрации меди; и разном давлении селена (образцы 2 и 4 содержат в 3 раза больше меди, чем соответственно образцы 1 и 3, для образцов 1 и 2 давление селена было в 10 раз меньше, чем для образцов 3 и 4 соответственно)

Протекают они не в свободном пространстве, а в матрице SiO_2 , роль которой весьма значительна в обеспечении стабильности частиц. Но с другой стороны, матрица затрудняет получение прямой информации о составе наночастиц.

Вследствие того, что температура плавления селенидов меди ниже температуры спекания матрицы (1200°C), процесс образования частиц Cu_xSe внутри спекаемой SiO_2 -матрицы можно представить как зародышеобразование и рост из расплава, следствием чего является близкая к сферической форма частиц, и эффективный их рост до десятков нанометров. В зависимости от содержания меди и селена в образцах размеры полученных частиц селенида меди составляют 20—100 нм, а картина их распределения мало зависит от количества селена, в то время как при увеличении концентрации меди наблюдается рост концентрации частиц без существенного изменения их размера (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения стекол, содержащих наночастицы селенида меди, сформированные как при варьировании концентрации меди, так и селена (путем изменения давления его паров при спекании Cu -допированных ксерогелей) приведены на рис. 2. Основные особенности спектров поглощения рассматриваемых стекол — край фундаментального поглощения полупроводника в области 500—600 нм и интенсивная полоса поглощения в ближней ИК-области (1000—1400 нм). Положение края фундаментального поглощения соответствует незначительному высокоэнергетическому смещению за счет размерного эффекта с учетом того, что ширина запрещенной зоны (E_g) монокристаллического Cu_2Se составляет $\sim 1,2$ эВ и несколько повышается при переходе к CuSe и другим промежуточным составам [11]. Появление интенсивной полосы поглощения в ближней ИК-области является специфической особенностью стекол, содержащих халькогениды меди, и не наблюдается в случае наночастиц других полупровод-

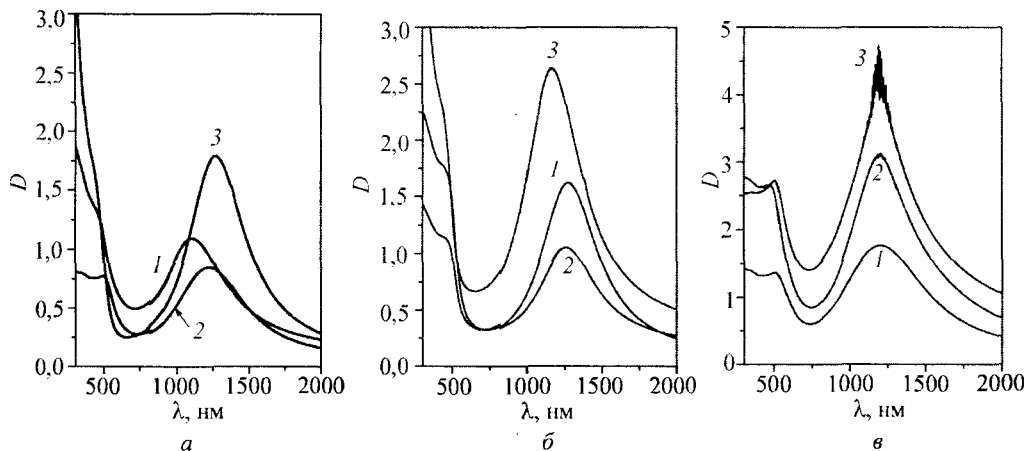


Рис. 2. Спектры поглощения золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди, полученные при вариации соотношения $\text{Cu} : \text{Se}$:

a — при постоянной (3 ммоль/л) концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при пропитке ксерогелей и давлении паров селена при спекании: 1 — 1,0 атм, 2 — 0,3 атм, 3 — 0,1 атм; *б* — при давлении паров селена 0,1 атм и концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 1 — 3 ммоль/л, 2 — 6 ммоль/л, 3 — 20 ммоль/л; *в* — при давлении паров селена 1 атм и концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 1 — 10 ммоль/л, 2 — 20 ммоль/л, 3 — 40 ммоль/л

ников, являясь следствием нестехиометрии селенида меди и наличия переходов между уровнями, образованными медью в разной степени окисления.

Для ряда образцов с разным соотношением Cu : Se наблюдается (таблица) систематическое изменение положения максимума поглощения ($E_{\max}$) в интервале 0,89—1,23 эВ (~ 1000—1400 нм), но нет корреляции с изменением положения края фундаментального поглощения (т. е. шириной запрещенной зоны).

Спектральные характеристики образцов стекол с наночастицами Cu_xSe и значения E_g , полученные аппроксимацией спектров для не прямых разрешенных переходов

Образец	1	2	3	4	5
$E_{\max}$, эВ	1,23	1,17	1,07	1,03	0,89
E_g , эВ	2,0	1,4	1,8	2,0	1,8

Появление интенсивной дополнительной полосы поглощения для стекол, содержащих наночастицы селенида меди, может быть связано с возникновением уровней энергии внутри запрещенной зоны. Такие уровни могут быть образованы при участии дефектных либо примесных состояний, в частности, на поверхности наночастиц. Последнее предположение основано на известном факте, что по сравнению с массивным кристаллическим либо аморфным материалом доля поверхностных атомов частиц нанометрового диапазона значительно больше. В халькогенидах меди особенности химических свойств могут определять появление дополнительных состояний и уровней внутри запрещенной зоны вследствие склонности меди к образованию соединений переменной стехиометрии с разным валентным состоянием. Для разных образцов в зависимости от соотношения Cu : Se такой внутризонный уровень может менять свое положение относительно дна зоны проводимости, что будет обуславливать вариации в положении полосы поглощения в спектре.

Из данных, приведенных на рис. 2, можно заключить, что при одинаковых условиях обработки образцов изменение концентрации меди (рис. 2, б, в) может сказываться на интенсивности поглощения и на смещении максимума поглощения. В то же время при одинаковой концентрации меди, но разном давлении паров селена вид спектров также изменяется весьма заметно (рис. 2, а). Смещение максимума поглощения в длинноволновую область коррелирует с увеличением соотношения Cu : Se в образующихся частицах, и следовательно, с изменением стехиометрии селенида меди Cu_xSe в сторону больших значений x . Ранее было установлено [12], что в подобных образцах фазовый состав наночастиц селенида меди близок к Cu_2Se , и может быть представлен как $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, где $\delta = 0,0—0,3$. По-видимому, изменение стехиометрии Cu_xSe для образцов на рис. 2, а имеет место в небольшом интервале ($x = 2 - \delta$). Образование селенидов состава Cu_2Se отвечает условиям термодинамического равновесия при 1200 °C [13]. В случае изменения концентрации меди (рис. 2, б, в) смещение полосы поглощения и, следовательно, стехиометрии Cu_xSe наблюдается только при низком (0,1 атм) давлении селена (рис. 2, б), которое допускает вариацию x в образовавшихся наночастицах. Меньшими значениями x при этом, как и в случае серии, представленной на рис. 2, а, отвечает более коротковолновое положение максимума поглощения.

Полученные стекла по спектральным характеристикам могут быть использованы в качестве светофильтров, поскольку наблюдается значительная разность в величинах пропускания в соседних диапазонах длин волн: видимой области и ближней ИК-области и имеются возможности варьирования спектральных характеристик без изменения технологии их изготовления с сохранением высокого оптического качества.

Выбор режима формирования наночастиц позволяет регулировать точное положение полосы поглощения в спектрах стекол и использовать такие стекла для разработки оптических элементов с выраженным нелинейно-оптическим откликом, максимальным на определенной длине волны. Ранее для образцов стекол, легированных селенидом меди, была установлена возможность их функционирования в качестве пассивных затворов в лазерах с непрерывной диодной накачкой, работающих в диапазоне длин волн 1,0—1,3 мкм, эффективность модуляции добротности лазерного излучения составляла до 10 % [14].

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология приготовления кварцевых золь-гель стекол с допированием их соединениями меди, обеспечивающим получение наночастиц селенида меди.

2. Исследовано формирование наночастиц селенида меди в матрице SiO_2 из допированных медью пористых ксерогелей.

3. Изучены оптические свойства стекол, содержащих наночастицы Cu_xSe , и показана возможность регулирования положения и интенсивности полосы поглощения в ближней ИК-области, что обуславливает перспективы применения стекол в качестве новых оптических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tjong S. C., Chen H. // Mater. Sci. and Eng. R., 2004, Vol. 45, № 1. P. 1—88.
2. Губин С. П., Катаева Н. А., Хомутов Г. Б. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 4, С. 811—836.
3. Бобович Я. С. // Оптич. ж. 2001. Т. 68, № 1. С. 6—17; № 3. С. 3—18.
4. Yoffe A. D. // Adv. Phys. 1993. Vol. 42. P. 173—262.
5. Gaponenko S. V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge, 1998. 245 p.
6. Hench L. L., West J. K. // Chem. Rev. 1990. Vol. 90. № 1. P. 33—72.
7. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science. N. Y. 1990. 908 p.
8. Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель, 2002. 210 с.
9. Gurin V. S., Prokopenko V. B., Melnichenko I. M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. Vol. 232/234. P. 162—168.
10. Gurin V. S., Prokopenko V. B., Kovalenko D. L., Alexeenko A. A. // J. Sol-Gel Sci. and Technol. 2003. Vol. 26. P. 961—966.
11. Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}$. М., 1980. 132 с.
12. Gurin V. S., Alexeenko A. A., Zolotovskaya S. A., Yumashev K. V. // Mater. Sci. and Eng. C. 2005. Vol. 26, № 5/7. P. 952—955.
13. Глазов В. М., Пашинкин А. С., Федоров В. А. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36, № 7. С. 775—787.
14. Золотовская С. А., Поснов Н. Н., Прокошин П. В. и др. // Физ. и техн. полупроводников. 2004. Т. 38, № 7. С. 846—851.

УДК 546.41+661.728

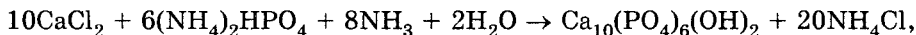
О. Н. МУССКАЯ, Л. А. ЛЕСНИКОВИЧ,
А. И. КУЛАК, И. В. ТРОФИМОВА, В. К. КРУТЬКО,
Т. Л. ЮРКШТОВИЧ, С. А. БЕЛЯЕВ

ПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И ФОСФАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В современной медицине для лечения и замены поврежденных тканей и органов широко используются биоматериалы и имплантаты на основе гидроксиапатита [1, 2], как в индивидуальном состоянии, так и в виде частиц, распределенных в матрице из керамических либо стеклообразных неорганических материалов [3], биополимеров (коллаген, фибрин) [4] и биоинертных органических полимеров (полиэтилен [5], полилактиды [6], полиметилметакрилат [7]). Естественно, что наличие полимера существенным образом воздействует не только на механические свойства имплантата, но и на уровень его биоактивности, биорезорбируемости и биосовместимости. С учетом ранее показанной перспективности использования фосфатов целлюлозы в качестве биоматериалов [8] и основы для препаратов медицинского назначения [9] нами предпринята попытка использовать фосфаты целлюлозы в роли матрицы композиционного материала, содержащего частицы биоактивного нанокристаллического гидроксиапатита (нано-ГА). Предполагается, что такие биоматериалы могут быть перспективными для применения в различных областях медицины, в частности, в проктологии для закрытия поврежденной ткани.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления композитов использовали водный гель гидроксиапатита (ГА), синтезированный по ранее разработанной нами методике [10, 11], основанной на реакции взаимодействия ионов кальция и гидрофосфата в среде аммиака:



с последующим созревaniem геля ГА в течение 7—10 сут и многократной отмывкой его от растворимых примесей. Фосфорилированную целлюлозу получали путем этерификации целлюлозы 87 % раствором ортофосфорной кислоты в присутствии мочевины (0,06 моль/л) по известной методике [12]. Соотношение концентраций одно-, двух- и трехзамещенных производных целлюлозы рассчитывали из сопоставления обменной емкости фосфата целлюлозы и содержания в ней фосфора. Обменную емкость определяли титриметрически с использованием 0,1 н. соляной кислоты, а содержание фосфора —

колориметрически по цветной реакции с молибдатом натрия. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). ИК-спектры образцов, запрессованных в таблетки бромида калия, получены на Фурье ИК-спектрометре MIDAC 2000. Электронно-микроскопические снимки поверхности композитов получены на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для приготовления ГА-целлюлозных композитов использовали немодифицированную целлюлозу (образец 1) и три серии образцов с различным содержанием фосфатных групп (образцы 2—4). Нано-ГА вводили путем обработки целлюлозной матрицы погружением ее в гель ГА с содержанием сухого вещества 3—7 %, а также обработкой 3—5 % раствором поливинилового спирта (ПВС) либо 0,5—5,0 % раствором агар-агара с добавкой 3—7 % порошка нано-ГА и 5 % глицерина (пластификатор) с последующим высушиванием композита при комнатной температуре и в сушильном шкафу при 40 °С. При увеличении времени обработки целлюлозной матрицы в геле ГА от 5 мин до 2 ч количество абсорбированного нано-ГА возрастает в 1,5—2,0 раза (рис. 1), причем максимальное содержание нано-ГА на поверхности целлюлозной матрицы наблюдается для образца 4 с наибольшей степенью этерификации (таблица).

Как следует из таблицы, величина обменной емкости образцов фосфорилированной целлюлозы в 2 раза превышает содержание фосфорнокислых групп, что свидетельствует об образовании линейных эфиров целлюлозы и ортофосфорной кислоты.

**Обменная емкость (ОЕ), содержание фосфорнокислых групп (C_p)
в образцах фосфорилированной целлюлозы и максимальное
количество нано-ГА, удерживаемое целлюлозной матрицей ($C_{\text{ГА}}$)**

Номер образца	ОЕ, мг-экв/г	C_p , мг-экв/г	$C_{\text{ГА}}$, мг/г
1	$0,26 \pm 0,01$	0	75
2	$0,77 \pm 0,01$	$0,385 \pm 0,005$	82
3	$1,65 \pm 0,01$	$0,825 \pm 0,005$	94
4	$3,35 \pm 0,05$	$1,675 \pm 0,025$	117

Данные обработки образцов целлюлозной матрицы гелем ГА с содержанием сухого вещества 3,3 % свидетельствуют о том, что с повышением времени модифицирования увеличивается масса исходных образцов (рис. 1). Кроме того, по мере повышения степени фосфорилирования, т. е. с большей обменной емкостью, масса образцов возрастает, что свидетельствует об увеличении адсорбционной емкости. При использовании ПВС адсорбция дополнительно осложняется участием в процессе полимера, при этом состав образцов не оказывает влияния на модифицирование.

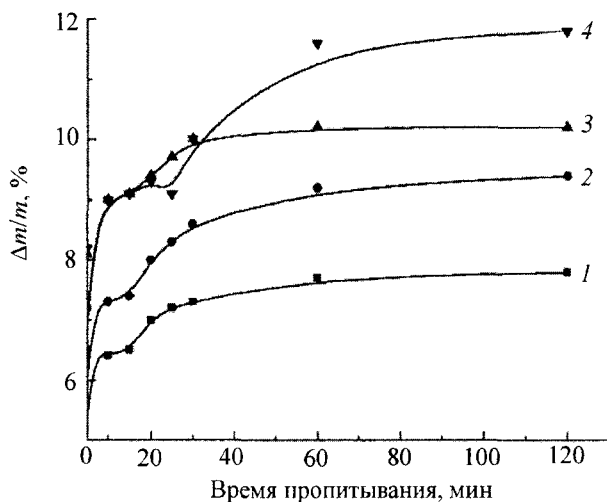


Рис. 1. Зависимость прироста массы на 1 г целлюлозы нефосфорилированной (Ц) и фосфорилированной (ФЦ) при модифицировании 3,3 % гелем ГА от времени:
1 — Ц; 2 — ФЦ с ОЕ = $0,77 \pm 0,01$ мг-экв/г; 3 — ФЦ с ОЕ = $1,65 \pm 0,01$ мг-экв/г;
4 — ФЦ с ОЕ = $3,35 \pm 0,05$ мг-экв/г

Результаты опытов показали, что для модифицирования целлюлозной матрицы наиболее пригодными являются гель ГА с содержанием сухого вещества от 3 до 5 % и 3—5 % раствор ПВС (с добавкой 5 % глицерина), в котором диспергировали 3—7 % порошка ГА. Установлено, что варьирование условий сушки (при 20 и 40 °С) не влияет на свойства образцов.

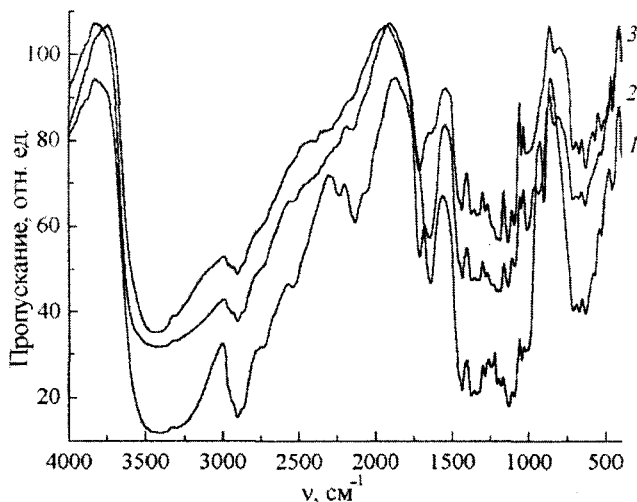


Рис. 2. ИК-спектры образцов, немодифицированных (1, 2) и модифицированного (3) гелем ГА:
1 — Ц; 2, 3 — ФЦ с ОЕ = $3,35 \pm 0,05$ мг-экв/г

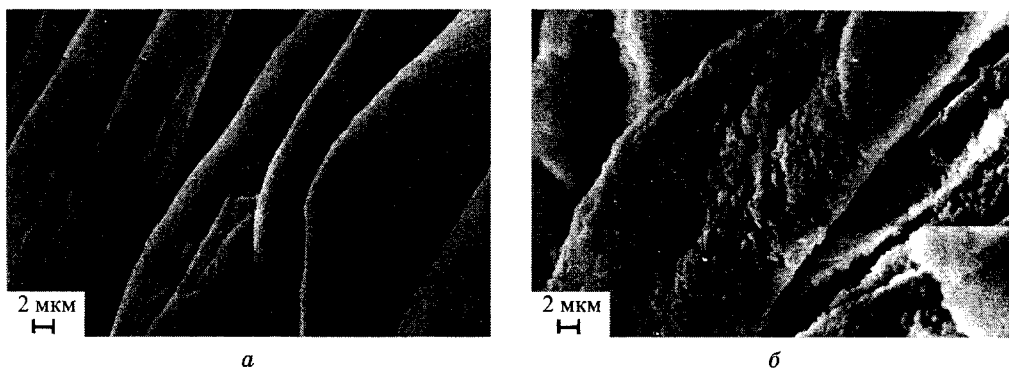


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки поверхности целлюлозной матрицы, немодифицированной (а) и модифицированной гелем ГА (б)

В результате модифицирования целлюлозной матрицы на ИК-спектрах (рис. 2) наряду с линиями поглощения, типичными для целлюлозы, появляется пик в области $960\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний связей Р—О, характерный для ГА, а полоса валентных колебаний ОН-групп 3575 см^{-1} не проявляется. Таким образом, полученные данные могут свидетельствовать о химическом связывании ГА с полимерной матрицей.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что структура образцов нефосфорилированной и фосфорилированной целлюлозы без ГА и модифицированной гелем ГА остается неизменной. Установлено, что ГА покрывает целлюлозные волокна (рис. 3, б) равномерным слоем, и его частицы соединены друг с другом, образуя сплошное покрытие по всей поверхности волокон.

Композиционный материал на основе целлюлозы, модифицированной ГА, передан в БелМАПО для проведения доклинических испытаний на животных с целью дальнейшего использования в проктологической хирургии.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения новых композиционных материалов на основе целлюлозы (нефосфорилированной и фосфорилированной с обменной емкостью $0,77 \pm 0,01$, $1,65 \pm 0,01$ и $3,35 \pm 0,05$ мг-экв/г) и нанокристаллического ГА.

2. Установлены оптимальные условия получения композиционных материалов: модифицирование целлюлозы гелем ГА с содержанием сухого вещества 3,3 % или 3 % раствором ПВС (с добавкой 5 % глицерина), в котором диспергировано 3,1 % порошка ГА, в течение 20 мин; сушка на воздухе в течение 24 ч.

3. Методом растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности образцов и установлено, что ГА образует равномерное сплошное покрытие по всей поверхности волокон целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю. Д. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 9. С. 899—916.
2. Орловский В. П., Комлев В. С., Баринев С. М. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38, № 10. С. 1159—1172.

3. Дубок В. А., Ульянин Н. В. // Ортопедия, травматология и протезирование. 1998. Т. 6, № 3. С. 26—30.
4. Bakos D., Soldan M., Hernandez-Fuentes I. // Biomaterials. 1999. Vol. 20, № 2. P. 191—195.
5. Wang M., Joseph R., Bonfield W. // Biomaterials. 1998. Vol. 19, № 24. P. 2357—2366.
6. Kasuga T., Ota Y., Nogami M. et al. // Biomaterials. 2001. Vol. 22, № 1. P. 19—23.
7. Liu Q., de Wijn J. R., van Blitterswijk C. A. // J. Biomed. Mater. Res. 1998. Vol. 40, P. 257—263.
8. Petreus Oana, Bubulac T., Petreus I. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90, № 2. P. 327—333.
9. Granja P. L., Pouysegu L., Petraud M. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Vol. 82, № 13. P. 3341—3353.
10. Лесникович Л. А., Трофимова И. В., Ильющенко А. Ф. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 1999. № 1. С. 15—19.
11. Пат. РБ № 2302. Способ получения порошка гидроксипатита; опубл. 30.09.98.
12. Капуцкий Ф. Н., Юрkitович Т. Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Мн., 1989. 111 с.

УДК 546.48:661.182;8.511

А. Н. КУДЛАШ, С. А. ВОРОБЬЕВА, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, А. В. КУХТО

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНОГО СУЛЬФИДА КАДМИЯ

В последние годы появился ряд работ, посвященных получению металлов и их соединений в жидких двухфазных системах. В отличие от гомогенных реакций, межфазный синтез может происходить на границе раздела фаз, в водной или органической фазе, либо при переходе активной частицы с одной стороны поверхности раздела фаз на другую. Область протекания реакции зависит от условий ее проведения: исходной концентрации реагентов, температуры, скорости перемешивания реагентов, условий диффузии на границе раздела жидких фаз.

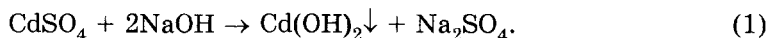
Наночастицы полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, диспергированные в среде оптически прозрачных полимеров, проявляют уникальные нелинейно-оптические, люминесцентные и фотокаталитические свойства и являются перспективными материалами для многих отраслей науки и техники. В литературе описаны способы получения наночастиц сульфида кадмия с использованием тиоглицерата кадмия, обратных мицелл четвертичных аммониевых солей, микроэмульсионный метод синтеза частиц $CdSe$ (ядро)— CdS (оболочка) и др. [1—5]. Как правило, для всех этих способов получения необходимы подходящие стабилизирующие реагенты. В их отсутствие образующиеся частицы имеют микронные размеры или широкий разброс размера частиц. Вместе с тем для достижения требуемых оптических свойств необходимо получать частицы с узким распределением по размерам. С этой точки зрения весьма интересным

представляется способ получения наноразмерных частиц CdS без специально вводимого защитного полимера.

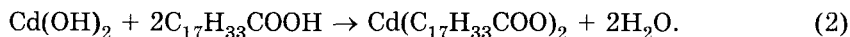
Цель данного исследования — изучение возможности и разработка способа получения нанодисперсных частиц сульфида кадмия в органическом растворителе при межфазном синтезе в системе толуол — вода, исследование их размера, фазового состава и оптических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На первой стадии получали гидроксид кадмия обменным взаимодействием сульфата кадмия с гидроксидом натрия по реакции:



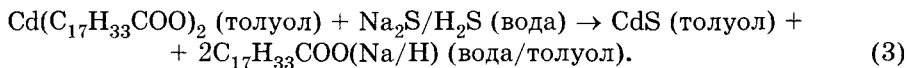
Для получения олеата кадмия (прекурсора) осуществляли реакцию обмена между свежесоздавленным гидроксидом кадмия и олеиновой кислотой:



Смесь указанных веществ в стехиометрическом соотношении помещали в фарфоровую чашку и нагревали на песчаной бане, поддерживая температуру $(95 \pm 5)^\circ\text{C}$.

По окончании реакции (2), для удаления механических примесей и остатков непрореагировавших веществ, проводили перекристаллизацию олеата кадмия из гексана с последующей отгонкой растворителя.

Вторая стадия эксперимента состояла в проведении межфазного синтеза сульфида кадмия, который осуществляли двумя способами — обменным взаимодействием раствора олеата кадмия (CdOl_2) в толуоле с водным раствором сульфида натрия или насыщенным водным раствором сероводорода. Для этого к раствору Na_2S (0,15 моль/л, 60 мл) или насыщенного раствора H_2S , не нарушая границу раздела фаз, приливали раствор олеата кадмия ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 30 мл) в толуоле. Реакцию проводили при комнатной температуре в колбе с мешалкой, обеспечивающей двухуровневое перемешивание. Уравнение реакции может быть записано следующим образом:



Продукты реакции в виде коллоидных растворов сульфида кадмия в толуоле исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, оптической спектроскопии.

Микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе LEO-906. Образцы для исследования готовили нанесением коллоидного сульфида кадмия в толуоле на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, с последующим высушиванием их на воздухе.

Рентгенофазовый анализ дисперсной фазы коллоидного раствора в толуоле проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, используя CoK_α -излуче-

ние в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$. Для выделения дисперсной фазы коллоидный раствор, хранившийся в течение одной недели, центрифугировали, выпавший осадок отделяли и промывали дистиллированной водой декантацией с последующей сушкой при комнатной температуре в эксикаторе над оксидом фосфора(V).

Оптические спектры коллоидных растворов сульфида кадмия в толуоле в области видимого и УФ-излучения записывали на спектрофотометре Cary 500 Scan UV-Vis-NIR, используя кварцевую кювету 1 мм.

Спектры фотolumинесценции коллоидных растворов записывали на спектрофлуориметре SFL-1211A (Solar TII); длина волны возбуждения составляла 420 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе межфазного синтеза сульфида кадмия в реакционной системе происходили изменения, которые зависели от соотношения исходных концентраций реагентов и условий проведения реакции. Общая закономерность такова: по мере протекания реакции водная (или толуольная) фаза изменяла свой цвет от прозрачного к светло-желтому, а затем к насыщенному желтому.

Таблица 1

Влияние соотношения концентраций исходных реагентов на область локализации сульфида кадмия и его состояние в системе толуол — вода

Концентрация CdOl_2 , моль/л	Соотношение концентраций $\text{CdOl}_2 : \text{Na}_2\text{S}$	Область локализации CdS, его состояние	Время синтеза, ч
$1 \cdot 10^{-2}$	1 : 1	водн. фаза, коллоид. р-р	1,00
$1 \cdot 10^{-2}$	1 : 2	водн. фаза, коллоид. р-р	0,75
$1 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$	1 : 3	водн. фаза + орг. фаза, коллоид. р-р; преимущ. орг. фаза, коллоид. р-р	0,75 0,50
$1 \cdot 10^{-2}$	1 : 4	а) водн. фаза + орг. фаза, коллоид. р-р б) граница раздела фаз, осадок	0,50

Из данных табл. 1 следует, что при увеличении концентрации осадителя меняется область локализации сульфида кадмия. Причем, при соотношении концентраций $\text{CdOl}_2 : \text{Na}_2\text{S} = 1 : 3$, CdS в максимальной степени концентрируется в толуоле. По этой причине дальнейший поиск условий, при которых CdS локализуется в органической жидкой фазе, проводили, соблюдая это соотношение.

В табл. 2 представлены данные, иллюстрирующие влияние исходной концентрации прекурсора на область локализации сульфида кадмия в двухфазной системе. Оптимальная исходная концентрация олеата кадмия составляет $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, поскольку в этом случае CdS концентрируется преимущественно в фазе толуола в виде коллоидного раствора. Дальнейшее увеличение концентрации прекурсора приводит к образованию в обеих фазах системы толуол — вода частиц сульфида кадмия, имеющих микронные размеры.

Таблица 2

**Влияние исходной концентрации прекурсора на область локализации
сульфида кадмия в двухфазной системе толуол — вода**

Номер образца	Концентрация CdOl_2 , моль/л	Осадитель	Концентрация осадителя, моль/л	Область локализации CdS , его состояние	Время синтеза, ч
1	$1 \cdot 10^{-3}$	Na_2S	$3 \cdot 10^{-3}$	водн. фаза, коллоид. р-р	1,5
2	$5 \cdot 10^{-3}$	Na_2S	$15 \cdot 10^{-3}$	водн. фаза, коллоид. р-р	1,0
3	$1 \cdot 10^{-2}$	Na_2S	$3 \cdot 10^{-2}$	водн. и орг. фазы, коллоид. р-р	0,5
4	$5 \cdot 10^{-2}$	Na_2S	$15 \cdot 10^{-2}$	преимущ. орг. фаза, коллоид. р-р	0,5
5	$1 \cdot 10^{-2}$	H_2S^*	—	преимущ. орг. фаза, коллоид. р-р	0,5
6	$5 \cdot 10^{-2}$	H_2S^*	—	преимущ. орг. фаза, коллоид. р-р	0,5

* В качестве осадителя использовали насыщенный водный раствор H_2S .

На основании отработанных методик получения сульфида кадмия были проведены эксперименты с использованием вместо Na_2S насыщенных водных растворов H_2S , в которых соотношение объемов толуольной и водной фаз равно 1 : 2. Анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, показывает, что оптимальными условиями получения сульфида кадмия в виде коллоидного раствора в толуоле являются условия получения образца 6 (табл. 2).

Сопоставляя полученные результаты, можно сделать вывод, что использование в качестве осадителя насыщенного раствора H_2S приводит к образованию коллоидного раствора CdS преимущественно в фазе органического растворителя (толуола). Отметим, что скорость перемешивания реакционной системы практически не влияет на характер оптических спектров поглощения коллоидных растворов.

Согласно данным электронно-микроскопических наблюдений (рис. 1), дисперсная фаза коллоидного раствора сульфида кадмия в толуоле сформирована из сферических частиц. Анализ гистограмм (рис. 1, в, г) показывает, что средний размер частиц CdS возрастает с 2,7 нм (стандартное квадратичное отклонение $\delta = 0,55$) до 3,0 нм ($\delta = 0,43$) при увеличении концентрации прекурсора с 1 до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

На рентгенограмме дисперсной фазы, выделенной из коллоидного раствора сульфида кадмия в толуоле (рис. 2), наблюдаются три участка с гало в области углов $2\theta = 30,8^\circ$, $51,5^\circ$ и $61,3^\circ$, которые соответствуют наиболее интенсивным рефлексам кристаллического CdS кубической модификации.

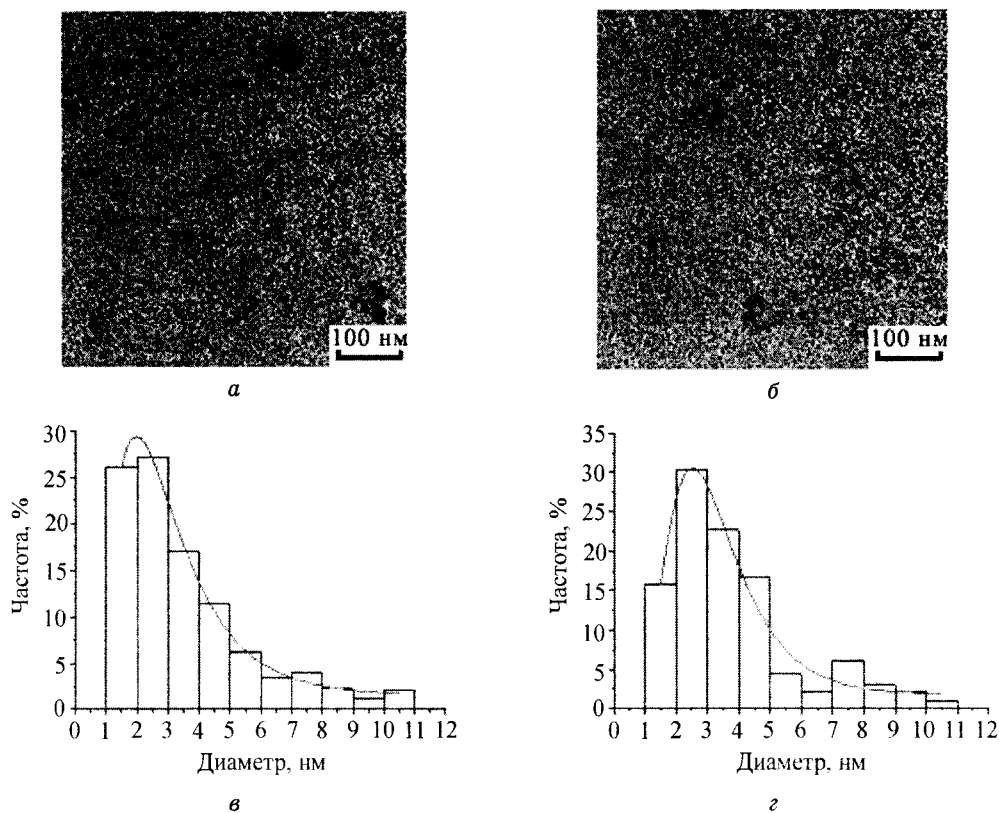


Рис. 1. Микрофотографии (а, б) и гистограммы (в, г) частиц дисперсной фазы коллоидного раствора сульфида кадмия в толуоле, полученного в результате обменного взаимодействия олеата кадмия и сероводорода

в двухфазной системе толуол — вода:

а, в — концентрация прекурсора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; б, г — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

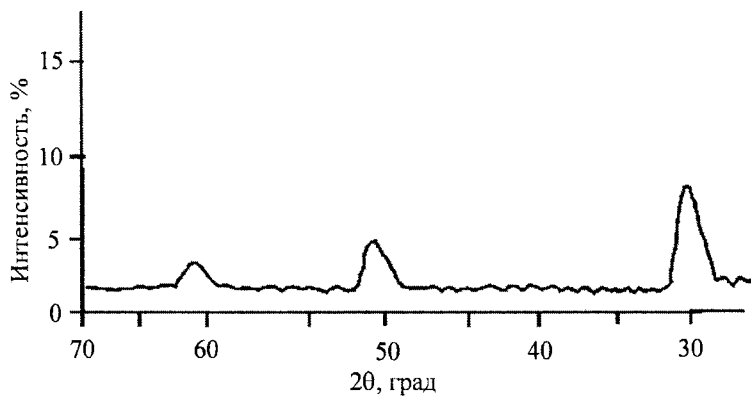


Рис. 2. Рентгенограмма дисперсной фазы, выделенной из коллоидного раствора сульфида кадмия в толуоле

На рис. 3. представлены оптические спектры поглощения коллоидных растворов CdS в толуоле, полученных межфазным взаимодействием олеата кадмия с Na_2S и H_2S , при скорости перемешивания реакционной системы 60 и 120 об/мин. Видно, что скорость перемешивания практически не влияет на характер оптических спектров поглощения коллоидных растворов, полученных осаждением насыщенным раствором сероводорода, в отличие от случаев, когда в качестве осадителя использован сульфид натрия.

Максимумы поглощения для обоих рассмотренных случаев находятся при 310 нм. Однако при использовании в качестве осадителя H_2S пики более узкие и имеют большую интенсивность, их форма (рис. 3, б) свидетельствует об узком распределении частиц CdS по размерам. Согласно [6], поглощение в области 310 нм соответствует диаметру частиц 2 нм, что хорошо согласуется с данными, представленными на гистограммах (рис. 1, в, г).

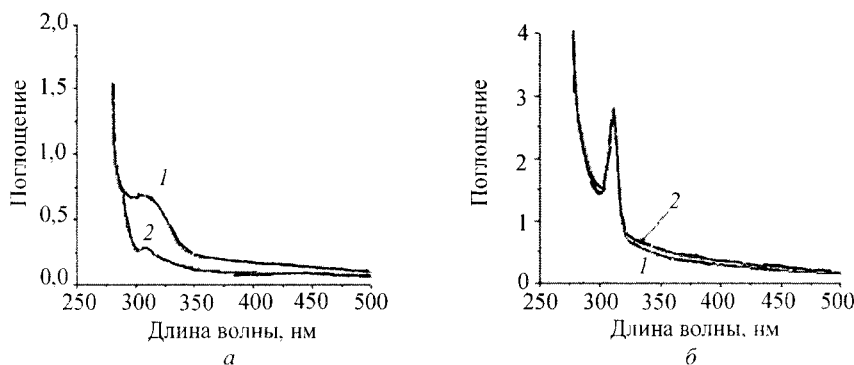


Рис. 3. Оптические спектры коллоидных растворов сульфида кадмия в толуоле, полученных при межфазном взаимодействии олеата кадмия с сульфидом натрия (а) и сероводородом (б):
1 — скорость перемешивания 120 об/мин, 2 — 60 об/мин

Спектры фотолюминесценции коллоидных растворов сульфида кадмия в толуоле приведены на рис. 4. Видно, что при уменьшении скорости перемешивания происходит незначительный (10 нм) гипсохромный сдвиг максимума полосы излучения, что может быть связано с уменьшением размеров образующихся наночастиц сульфида кадмия [2].

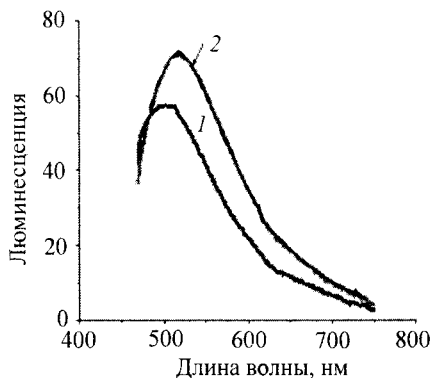


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции коллоидных растворов сульфида кадмия в толуоле (осадитель — H_2S):
1 — скорость перемешивания реакционной системы 60 об/мин ($\lambda_{\text{max}} = 514$ нм),
2 — 120 об/мин ($\lambda_{\text{max}} = 524$ нм)

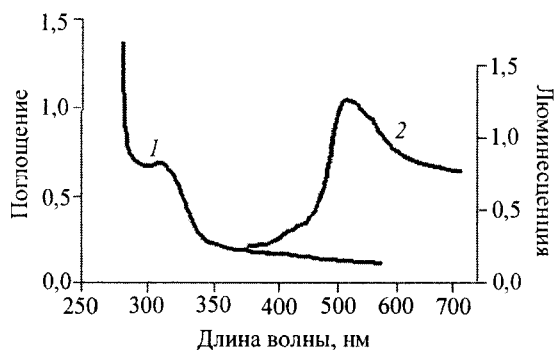


Рис. 5. Спектры полимерных пленок, содержащих наночастицы сульфида кадмия:
1 — оптический спектр ($\lambda_{\text{max}} = 310$ нм);
2 — фотолюминесцентный спектр ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм)

Подобно коллоидным растворам сульфида кадмия в толуоле, оптический спектр поглощения и спектр люминесценции полимерных пленок сульфида кадмия в полиэпоксипропилкарбазоле (рис. 5), имеют максимумы при 310 и 520 нм соответственно. На основании этого можно сделать вывод, что введение CdS в полимер не изменяет в значительной степени оптические свойства нанокристаллов и указывает на то, что наблюдаются основной экситонный пик и высокоэнергетические переходы. Уменьшение интенсивности линий в спектрах может быть объяснено снижением оптической прозрачности композита [3].

ВЫВОДЫ

1. Межфазным взаимодействием в системе толуол — вода в органической фазе получен коллоидный раствор сферических наночастиц сульфида кадмия, большинство из которых имеет диаметр 2—3 нм.
2. Показано, что оптические спектры коллоидных растворов сульфида кадмия имеют максимум поглощения при 310 нм.
3. Установлено, что спектры фотолюминесценции характеризуются наличием максимума в области 520 нм.
4. С учетом узкого распределения полученных частиц сульфида кадмия по размерам, описанный способ синтеза перспективен для получения материалов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Artemyev M. V., Sperling V., Woggon U. // J. Cryst. Growth. 1998. Vol. 184/185. P. 374—376.
2. Zhang J., Sun L., Liao C. et al. // Solid State Commun. 2002. Vol. 124. P. 45—48.
3. Tamborra M., Striccoli M., Comparelli R. et al. // Nanotechnology. 2004. Vol. 15. P. 240—244.
4. Marandi M., Taghavinia N., Irazji A. et al. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 334—338.
5. Hao E., Sun H., Zhou Z. et al. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 3096—3102.
6. Weller H., Schmidt H. M., Koch U. et al. // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 6. P. 557—560.

УДК 541.18.182+546.571

Л. Т. ПОТАПЕНКО, Ю. А. ФЕДУТИК, А. А. ЧЕРНЯВСКАЯ,
Г. В. ШИШКО, Н. В. ЛОГИНОВА, Г. П. ШЕВЧЕНКО

ФОРМИРОВАНИЕ ОБОЛОЧЕК ОКСИДА КРЕМНИЯ(IV) НА ЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА

В настоящее время представляет интерес использование коллоидных частиц металлов для создания новых наноструктурированных материалов в системах хранения информации высокой плотности, катализе, при изготовлении химических и биологических сенсоров, нелинейной оптике. Среди многочисленных проблем медицинской химии особо важной является задача создания контейнеров для биологически активных форм (БАФ), которые могли бы выполнять роль капсул, обеспечивающих возможность регулирования скорости перехода БАФ в среду. Одним из перспективных типов контейнеров для БАФ с регулируемой проницаемостью могут служить неорганические полимерные некристаллические материалы на основе силикатов и диоксида кремния, а объектом, обладающим биологической активностью, нанодисперсное серебро.

Цель работы — разработка методики синтеза наноструктур типа $\text{Ag}(\text{ядро})\text{—SiO}_2(\text{оболочка})$ и изучение влияния способа получения серебра и размера его частиц на условия формирования оксидных оболочек кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Частицы серебра получали по методикам, описанным в [1—4] при некоторой их модификации (таблица). Известны [5—6] два основных метода нанесения SiO_2 -оболочек на металлические частицы: из раствора силиката натрия и спиртового раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС).

Осаждение диоксида кремния из силиката натрия на частицы серебра осуществляли в три этапа: 1) к золю серебра, для создания на поверхности частиц серебра силанольных групп, добавляли бифункциональный модификатор поверхности — 3-аминопропил-триэтоксисилан (АПС), в количестве достаточном для формирования монослоя [7] и перемешивали в течение 1 ч. Концентрация АПС в растворе составляла $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 2) к активированному золю серебра добавляли раствор силиката натрия для создания SiO_2 -оболочки и выдерживали в течение 24 ч; 3) для увеличения толщины оболочки проводили коацервацию SiO_2 за счет добавления четырехкратного объема этанола при интенсивном перемешивании в течение разного времени.

При использовании ТЭОС процесс проводили в одну стадию, добавляя частицы серебра в щелочной раствор ТЭОС.

Свойства частиц $\text{Ag}(\text{ядро})\text{—SiO}_2(\text{оболочка})$ исследовали методами оптической спектроскопии с помощью спектрофотометра Specord M-40 в диапазоне длин волн 250—700 нм и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе LEO-640.

Условия получения нанодисперсных частиц серебра

Номер образца	Литература	Концентрация (состояние) дисперсной фазы, моль/л	Температура проведения синтеза, °С	Восстановитель	Стабилизатор	Средний размер частиц, нм
1	[1]	$3 \cdot 10^{-4}$ (золь)	20 ± 2	Борогидрид натрия	Трилон Б	5
2	[2]	$1 \cdot 10^{-3}$ (золь)	120 ± 2	Этиленгликоль	Поливинил-пиролон	25
3	[3]	$1 \cdot 10^{-3}$ (суспензия)	20 ± 2	Аскорбиновая кислота	Гуммиарабик	1500
4	[4]	$1 \cdot 10^{-4}$ (золь)	20 ± 2 , разложение комплекса AgL_2	L	L	25*

*Резветвленные агрегаты частиц.

Примечание: L — лиганд — 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанесение оболочек SiO_2 из раствора силиката натрия на частицы серебра. При постоянном объемном соотношении растворов исходных компонентов было исследовано влияние концентрации силиката натрия (0,02—0,2 масс. %), на второй стадии, и длительности контролируемого осаждения диоксида кремния в процессе коацервации, на третьей стадии, на толщину формирующихся оболочек.

При добавлении к золю серебра, состоящего из частиц размером 5 нм (образец 1, $\lambda_{\max} = 390$ нм), 0,02 % раствора силиката натрия (мольное соотношение $Ag : SiO_2 = 1,0 : 1,5$) независимо от длительности проведения процесса коацервации (24—72 ч) $\lambda_{\max}$ смещается в длинноволновую область на 10 нм при некотором снижении оптической плотности. Такое смещение, согласно [8], свидетельствует об образовании оболочек SiO_2 на Ag-частицах, что подтверждается данными ПЭМ-исследования (рис. 1, а). Однако в данном случае осаждение SiO_2 происходит не на отдельные частицы, а на группы частиц (~ 2—4 частицы в оболочке). Индивидуальных частиц с оболочкой очень мало, что, по-видимому, обусловлено стерическим фактором: соотношение размеров частиц серебра (5 нм) и SiO_2 (15—20 нм). Повышение концентрации раствора силиката натрия до 0,1 масс. % (мольное соотношение $Ag : SiO_2 = 1,0 : 7,5$) не приводит к увеличению толщины оболочки; наблюдается образование отдельных частиц диоксида кремния. При концентрации раствора Na_2SiO_3 0,2 масс. % серебряный золь разрушается.

В дальнейшем осаждение SiO_2 на частицы серебра, полученные различными способами (см. таблицу), проводили из 0,02 масс. % раствора силиката нат-

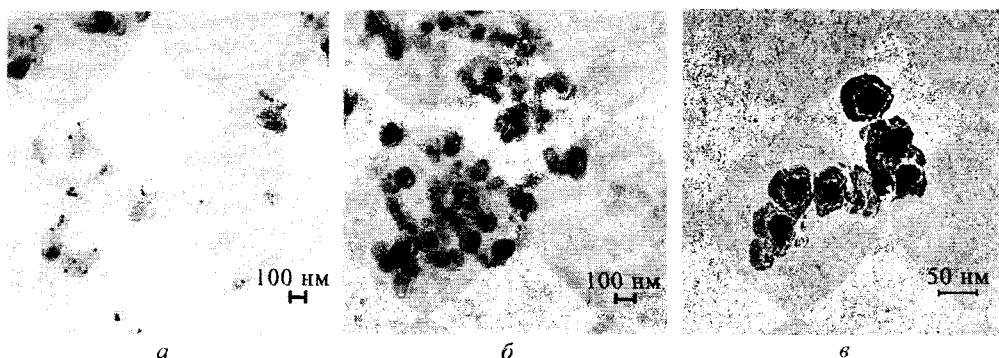


Рис. 1. Электронные микрофотографии структур Ag—SiO₂, полученных при осаждении SiO₂ из раствора силиката натрия (а, б) и спиртового раствора ТЭОС (в) на частицы серебра: а, в — 5 нм, б — 25 нм

рия. При осаждении SiO₂ на частицы серебра размером 25 нм (образец 2) происходит формирование оксидных оболочек на отдельных частицах и не происходит их агрегирование. За 72 ч осаждения толщина оболочки SiO₂ достигает 15 нм, однако наблюдается большое количество частиц SiO₂ в объеме раствора (рис. 1, б). Формирование оболочек SiO₂ на частицах серебра 1,5 мкм (образец 3) в зависимости от времени проведения процесса представлено на рис. 2: через 24 ч образуется очень тонкая оболочка, которая увеличивается до 140 нм через 72 ч, за 120 ч ее толщина достигает 400 нм.

По данным оптической спектроскопии при нанесении SiO₂-оболочек на частицы серебра, сформированные из комплекса AgL₂ (образец 4), в их спектре наблюдается значительное смещение максимума поглощения серебра в коротковолновую область с 420 до 310 нм (рис. 3, а). ПЭМ-исследование показало, что при этом происходит изменение морфологии исходных частиц: вместо разветвленных агрегатов из частиц средним размером ~ 25 нм (рис. 3, б) наблюдаются отдельные частицы размером менее 5 нм (рис. 3, в). Наночастицы таких размеров (субколлоидные частицы), по данным работы [9], характеризуются поглощением в более коротковолновой области ($\lambda_{\text{max}} = 280\text{--}300\text{ нм}$) по

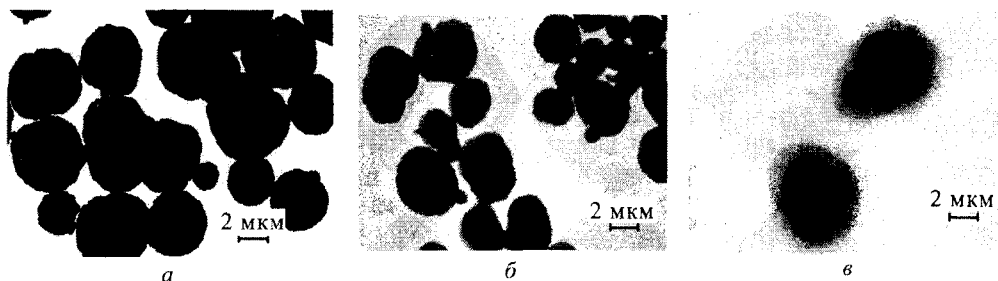


Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц серебра (1,5 мкм): а — без оболочки; б, в — с оболочкой SiO₂, полученной из силиката натрия в зависимости от времени ее осаждения

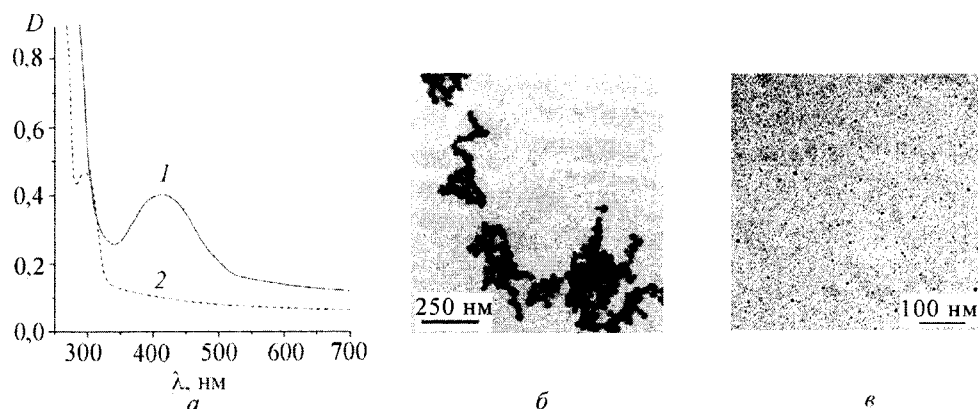


Рис. 3. Оптические спектры поглощения (а) и электронные микрофотографии (б, в) серебра, полученного при разложении комплекса AgL_2 (а, кривая 1; б) и обработанного силикатом натрия (а, кривая 2; в)

сравнению с коллоидными частицами серебра размерами 10—25 нм. Следовательно, в данном случае под действием силиката натрия частицы типа ядро-оболочка не образуются, а происходит диспергирование исходных частиц серебра до субколлоидных размеров.

Нанесение оболочек SiO_2 из щелочного раствора ТЭОС на частицы серебра. Осаждение оболочек оксида кремния на частицы серебра проводили из разбавленных (0,03 моль/л) аммиачно-спиртовых растворов ТЭОС при объемном соотношении ТЭОС : NH_3 (16 масс. %) = 2,0 : 1,5. По данным оптической спектроскопии при осаждении SiO_2 на Ag-частицы (образец 1), происходит изменение оптического спектра исходного золя серебра: через 24 ч

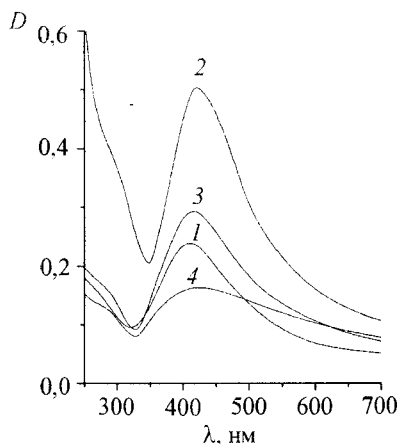


Рис. 4. Изменение оптических спектров поглощения частиц серебра в зависимости от времени осаждения на них SiO_2 :
1 — свежеприготовленный, 2 — 24 ч,
3 — 72 ч, 4 — 120 ч

максимум поглощения частиц серебра смещается в длинноволновую область с 390 до 400 нм с одновременным увеличением оптической плотности (рис. 4). При дальнейшем осаждении SiO_2 (72—120 ч) наблюдается уменьшение оптической плотности при смещении λ_{max} до 420 нм.

ПЭМ-исследования показали, что в данном случае вначале происходит агрегирование мелких (5 нм) частиц до размера 40—50 нм (рис. 1, в), а затем осаждение на этих агрегатах диоксида кремния с образованием оболочек. Поэтому первоначальное увеличение оптической плотности золя серебра, по-видимому, можно связать с уве-

личением размера частиц, а дальнейшее ослабление полосы поглощения и смещение максимума в длинноволновую область до 420 нм — с образованием SiO_2 -оболочки на частицах серебра и увеличением ее толщины. Так, через 72 ч толщина оболочки достигает 10 нм, через 120 ч она увеличивается до 30 нм. При более длительном проведении процесса (240 ч) по данным ПЭМ частицы Ag-SiO_2 исчезают, наблюдается значительное увеличение количества частиц SiO_2 с равномерно распределенными между ними частицами серебра. Отметим также, что при этом агрегаты Ag -частиц, образовавшиеся в начале процесса, начинают разрушаться, их размер уменьшается, т. е. происходит диспергирование агрегатов частиц серебра. При использовании для осаждения SiO_2 -оболочек более концентрированных растворов ТЭОС (0,1 моль/л) частицы Ag-SiO_2 не образуются, агрегация частиц размером 5 нм не происходит, наблюдается их равномерное распределение в формирующейся в этих условиях матрице оксида кремния(IV).

Показано, что в данных условиях осаждение оксидных оболочек на частицы серебра размером 25 нм и 1,5 мкм (образец 2 и 3 соответственно) из раствора ТЭОС (0,03 моль/л) не происходит; наблюдается образование частиц SiO_2 в объеме раствора. Для частиц серебра, полученных при разложении комплекса AgL_2 (образец 4) в органических средах использование аммиачно-спиртового раствора ТЭОС приводит к разрушению золь серебра.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что формирование оболочек SiO_2 на частицах серебра определяется не только химической природой и концентрацией SiO_2 -прекурсора, но и размерами частиц серебра и способом их получения (тип восстановителя, природа стабилизирующей добавки и др.). Установлен диспергирующий эффект действия SiO_2 -частиц на агрегаты частиц серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X05-101).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2013374 РФ, МКИ А 61 К 39/39. Способ получения биоспецифических маркеров-конъюгатов коллоидного золота.
2. Duvauchelle N., Vijaykrishnan V., Elhsissen K. T. // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6. P. 573—577.
3. Velikov K. P., Zegers G. E., Blaaderen A. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 1384—1389.
4. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Осипович Н. П. и др. // Коллоид. ж. 2006. Т. 68, № 3. С. 1—5.
5. Liz-Marzan L. M., Ciersing M., Mulvaney P. // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 4329—4334.
6. Graf C., van Bladeren A. // Langmuir. 2002. Vol. 18. P. 524—529.
7. Makarova O. V., Ostafin A. E., Miyoshi H. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 9080—9087.
8. Ung T., Liz-Marzan L. M., Mulvaney P. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 6770—6773.
9. Ершов Б. Г., Сухов Н. Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1029—1934.

УДК 544.163,539.23

Е. А. КЕКАЛО, Г. К. ЖАВНЕРКО, В. Е. АГАБЕКОВ

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Магнитные носители широко используются в методах кодирования, записи и считывания информации для защиты и идентификации ценных бумаг, документов, кредитных карт и пропусков. В настоящее время особое внимание уделяется разработке ферромагнитных наноструктурированных тонкопленочных слоев для модификации металлизированной фольги, используемой в дальнейшем для «hot-stamping» технологии, в которой сформированный на бумажном носителе клеевой слой, содержащий магнитный материал, припрессовывается к фольге. Условия данного технологического процесса предъявляют определенные требования к составу и свойствам используемых магнитных материалов. Промышленные аналоги магнитной жидкости (МЖ), как правило, гидрофобны по своей природе и не совместимы с водной клеевой композицией. Очевидно, что создание совместимой с клеем ферромагнитной жидкости и формирование на ее основе тонкого однородного магнитного слоя на металлизированной фольге является весьма актуальной задачей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокодисперсные частицы магнетита получали соосаждением смеси оксидов железа из растворов их солей в присутствии аммиака и последующей отмывкой методом магнитной декантации [1]. Суспензию магнетита в воде концентрировали центрифугированием (1000 об^{-1} , 5 мин). К осадку для получения МЖ-1 добавляли стабилизатор тетраметиламмония гидроксид (ТМАГ), МЖ-2 — олеат триэтаноламина (ТЭА), МЖ-3 — цистеин. Смесь тщательно перемешивали и подвергали центрифугированию при 7000 об^{-1} в течение 10 мин [2].

Магнитную жидкость, стабилизированную цистеином, фракционировали центрифугированием, после чего супернатанты адсорбировали на модифицированные пластины кремния методом послойной самоорганизации. Заряд частиц полученного коллоида устанавливали экспериментально по снимкам сканирующей электронной микроскопии (СЕМ) [3]. На положительно и отрицательно заряженную поверхности кремниевой пластины наносили МЖ, выдерживали 20 мин, после чего подложку тщательно промывали дистиллированной водой. Полученные образцы просматривали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-806.

Магнитную клеевую композицию получали смешением концентрата акрилового клея и двух водных магнитных жидкостей МЖ-1 и МЖ-2 [4]. Тонкие магнитные клеевые слои (1—5 мкм) формировали нанесением магнитной клеевой композиции на оттисненную фольгу прокаткой через систему валиков.

Рост многослойных тонких пленок, сформированных осаждением катионных полиэлектролитов — полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДДА) и полиаллиламин гидрохлорид (ПАХ) — и отрицательно заряженных частиц магнетита Fe_3O_4 , изучали с помощью УФ-спектроскопии. Расчет содержания магнетита в МЖ проводили с использованием калибровочного графика. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord UV/VIS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что МЖ адсорбируется лишь на положительно заряженной (ПДДА) поверхности кремния (данные СЕМ). При увеличении числа слоев (рис. 1) в системе полиэлектролит — магнетит от 1 до 9 равномерность адсорбции несколько ухудшалась, возникали дефекты и разрывы пленки, усиливающиеся по мере увеличения ее толщины.

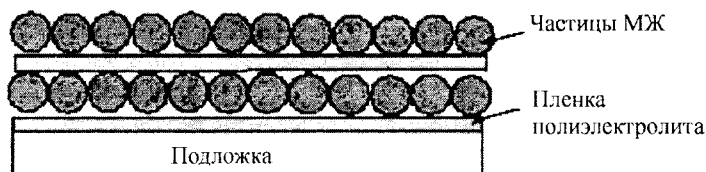


Рис. 1. Схематичное изображение мультислойной системы полиэлектролит — магнетит из магнитной жидкости

Тем не менее рост многослойных тонких пленок, сформированных катионным полиэлектролитом ПДДА и отрицательно заряженными частицами магнетита Fe_3O_4 , подтвержден данными УФ-спектроскопии: наблюдалось линейное увеличение интенсивности поглощения света тонкими пленками

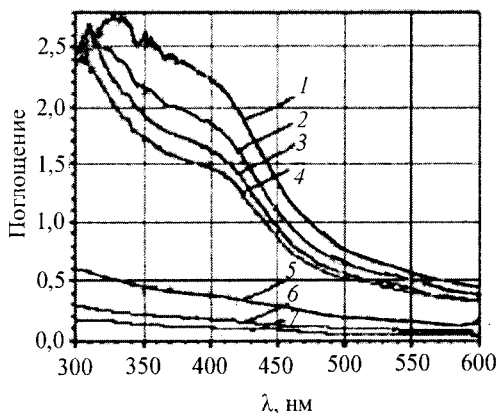


Рис. 2. Спектры поглощения пленок с различным числом слоев полиэлектролит — магнетит: 1 — 18, 2 — 16, 3 — 14, 4 — 12, 5 — 6, 6 — 4, 7 — 2

ПДДА— Fe_3O_4 , адсорбированными на кварцевом стекле по мере увеличения числа нанесенных слоев (рис. 2).

Как видно из рис. 3, зависимость интенсивности поглощения тонкими пленками ПАХ— Fe_3O_4 , адсорбированными на кварцевом стекле, увеличивается прямо пропорционально увеличению числа адсорбированных слоев.

В процессе нанесения МЖ-1 на алюминиевую фольгу установлено, что в водных растворах ПДДА происходит растворение тонкой пленки алюминия, в то время как в растворах ПАХ алюминиевый слой на полимерной основе достаточно стабилен. Поэтому, в случае ПДДА слой комплекса полиэлектролит — магнитная жид-

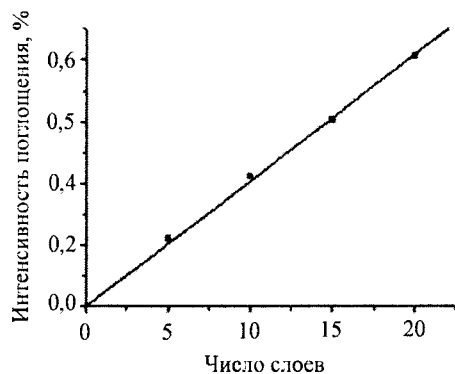


Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения пленок ПАХ— Fe_3O_4 от числа слоев магнетита ($\lambda_{\text{max}} \approx 410 \text{ нм}$)

кость наносили только на одну сторону фольги, а именно на полимерную основу для предотвращения растворения алюминиевого покрытия. Время адсорбции полиэлектролита и МЖ составляло 2—3 мин. Далее следовала тщательная двойная промывка рабочей стороны фольги дистиллированной водой. Гидрофобная поверхность фольги приобретала гидрофильные свойства через три-четыре цикла. Установлено, что уже на пятом цикле нанесения модифицированная фольга приобретает достаточно сильные магнитные свойства и становится магнитоуправляемой. Таким образом можно формировать слой толщиной до 250 нм.

Путем варьирования соотношения количеств МЖ-1 и МЖ-2 и концентрации акрилового клея (5—25 масс. %) удалось обеспечить получение стабильных во времени магнитных клеевых композиций. Стабильность клеевого композита составляет: с магнетитом нестабилизированным — 2—7 сут, с МЖ-1 от 2 мин до 15 сут в зависимости от концентрации магнетита, с МЖ-2 — более 2 месяцев.

Полученные клеевые композиции были нанесены на металлизированную фольгу путем прокатки через систему валиков (рис. 4) и испытаны в условиях техпроцесса склейки голографического изображения с бумажной основой. Как видно из рис. 5, намагниченность сформированных магнитных клеевых слоев менее чем в 5 раз уступает намагниченности дискеты, тогда как коэрцитивная сила H_c отличается в 2 раза (360 и 720 Э). Магнитные характеристики сформированных магнитных клеевых слоев соизмеримы, а по некоторым параметрам даже превосходят аналогичные характеристики магнитофонных лент [5]. Так, относительная намагниченность магнитофонной ленты равна 0,22, а коэрцитивная сила составляет 320—350 Э.

Разработанные полиэлектролитные пленки обладают такими достоинствами как простота их получения на различных субстратах, стабильность при хранении, устойчивость к действию полярных и неполярных растворителей, воспроизводимость толщины формируемых пленок, возможность предварительной химической модификации поверхности полиэлектролитом.

К преимуществам пленок, полученных путем совмещения МЖ с клеевыми растворами, можно от-

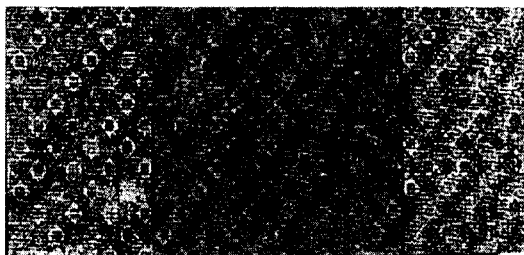


Рис. 4. Изображение металлизированной фольги с нанесенным магнитным клеевым слоем

нести следующие: производство не требует изменения промышленного технологического процесса нанесения клеевых слоев на металлизированную фольгу, имеется возможность формирования слоев толщиной 1 мкм и более.

Полученные результаты показывают, что созданные клеевые композиции могут быть использованы не только как магнитные метки, но и для записи информации на ценных бумагах при условии наличия чувствительного метода детекции.

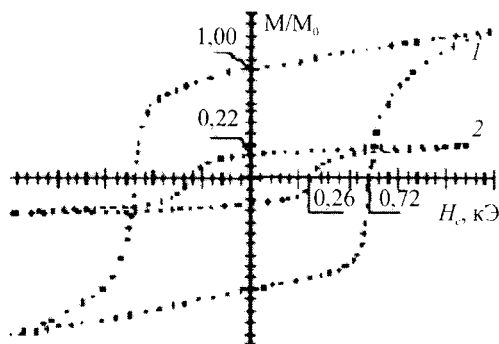


Рис. 5. Петли гистерезиса для магнитного слоя из флоппи-диска Verbatim 2HD (1) и образца магнитного клеевого слоя (2)

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза и исследованы свойства водных магнитных жидкостей с основным — гидроксид тетраметиламмония (МЖ-1), нейтральным — олеат триэтанолamina (МЖ-2), и аминокислотным — цистеин, стабилизаторами.

2. Показана принципиальная возможность формирования на поверхности различных материалов (кремний, металлизированная фольга) методом послойного осаждения систем полиэлектролит — магнетит, содержащих до 25 слоев магнетита (с поликатионами ПДДА и ПАХ) и имеющих общую толщину около 250 нм. Этот подход позволяет сформировать очень тонкие слои магнетита, создание которых невозможно другими методами.

3. На основе синтезированных МЖ, введенных в соответствующие клеевые эмульсии, сформированы относительно «толстые» (~ 1—5 мкм) композиционные магнитные пленки, которые могут быть пригодны для магнитной идентификации и, возможно, для записи-считывания информации.

Установлено, что сформированные пленки обладают остаточной намагниченностью (360 Э) и сохраняют клеящие свойства (положительная адгезия к различным типам бумаги и картона), достаточные для склейки голографического изображения и бумаги.

Авторы выражают благодарность В. П. Кутавичюсу и В. В. Еверкину за помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блум Э. Я., Майоров М. М., Цеберс А. О. Магнитные жидкости. Рига, 1989. 386 с.
2. Patricia Berger, Nicholas B. Adelman, Katie J. Beckman et al. // J. Chem. Educ. 1999. Vol. 76, № 7. P. 943—948.
3. Парфенова М. С., Парибок И. В., Жавнерко Г. К. и др. // Магнитные материалы и их применение: Тез. докл. II Междунар. науч. конф., Мн., 2002. С. 127.
4. Агабеков В. Е., Жавнерко Г. К., Кекало Е. А. и др. Заявка на патент Республики Беларусь. Способ получения магнитной клеевой композиции. Заявл. 29.06.2005. № а20050648.
5. Красный-Адмони В. Фотокиноматериалы и магнитные ленты. Л., 1991. 240 с.

УДК 541.183.12:543.544

Н. А. САНКЕВИЧ, В. Е. ГАЙШУН, О. В. БОЖКО,
А. В. СЕМЧЕНКО, В. В. СИДСКИЙ, С. А. МЕЧКОВСКИЙ

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ SiO_2 И Fe_3O_4

Ионообменные процессы в природных и искусственных гетерогенных системах с развитой поверхностью межфазного контакта характеризуются исключительно высокой чувствительностью к протонной активности жидкой фазы [1—4]. Априорная оценка протонных эффектов в системах такого рода связана с серьезными затруднениями в связи с существенными отклонениями от линейности изотерм распределения ионов между фазами [1, 2, 5]. В этом плане не являются исключением и гибридные ионообменные материалы, перспективность которых определяется широкими возможностями варьирования емкостных и селективных свойств, гранулометрического состава, а также доступностью химически и термически стабильных материалов, обладающих требуемыми ионообменными свойствами. Несомненный интерес представляют гибридные ионообменные материалы, проявляющие магнитные свойства [6]. Благодаря высокой накопительной способности к микроэлементам, эти ионообменники важны для оптимизации процессов водоочистки, извлечения ценных компонентов из жидких сред, пульп, очистки грунтов, твердых поверхностей. Особую значимость приобретают магнитные сорбенты в геохимических исследованиях [7]. В данной работе нами изучена зависимость емкостных характеристик обмена ионов Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} и Pb^{2+} на ион H^+ от pH водной фазы на серии гибридных сорбентов $\text{SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4$ при содержании в композиции 5, 10, 20 и 30 масс. % Fe_3O_4 . Определены уровни нелинейности связи между степенью превращения ионообменника в металл-форму и pH внешнего раствора. Метод бренстедовской pK -спектроскопии [4] применен для количественной оценки влияния природы иона металла на емкость обмена $\text{M}^{m+}\text{—H}^+$ в интервале pH 2—11.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Емкость обмена протон — металл определяли на основе измерения pH водных суспензий сорбентов в присутствии ионов исследуемых металлов (растворы нитратов) при отношении сорбент : металл = 1,0 г : 6,7 ммоль. Изменение pH суспензии достигалось постепенным воздействием водного раствора щелочи. Измеренный расход щелочи, отвечающий заданному значению pH, использовали для вычисления емкости протонного обмена. На основе кривых емкость обмена — значение pH строили pK -спектры бренстедовской кислот-

ности [8]. Соответствующие pK -спектры для водных растворов NaNO_3 , CsNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, снятые в отсутствии сорбента, использованы для вычисления приращений протонной емкости (dq) жидкой фазы (при заданных pK), вызываемых воздействием ионов металлов на сорбент.

Угловые коэффициенты функции Грегора [1] вычисляли по уравнению:

$$pH = pK + n \lg(\alpha/(1 - \alpha)), \quad (1)$$

где pH — показатель внешнего раствора, pK — «кажущаяся» константа диссоциации бренстедовской кислотности, n — угловой коэффициент, α — доля нейтрализованных ионогенных групп.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные, отражающие функциональную связь между степенью превращения сорбентов в металл-форму и pH внешнего раствора. Линеаризация данной функции, согласно [1], дает наглядную информацию о характере влияния природы противоиона и соотношения SiO_2 и Fe_3O_4 в сорбенте на обменное равновесие металл — протон. Угловые коэффициенты функций $pH = f(\lg[\alpha/(1 - \alpha)])$ и протяженность линейных участков, отвечающих определенным значениям этих коэффициентов, можно рассматривать в качестве критериев, характеризующих емкостные и интенсивные составляющие процесса иммобилизации ионов металлов исследуемыми сорбентами. При этом особую значимость приобретает факт высокой чувствительности рассматриваемых критериев к изменениям свойств и фазы сорбента, и внешнего раствора.

Результаты экспериментов (рис. 1) указывают на существование качественных различий ионообменного процесса в разных областях pH жидкой фазы, контактирующей с сорбентом. Для большинства изученных систем характерно наличие двух четко выраженных участков линий. Участки с относительно низкими угловыми коэффициентами, как правило, расположены в области $pH > 7$. Исключение составляет система $\text{H}^+ - \text{Pb}^{2+}$, где линии с малыми наклонами смещены в область $pH < 7$. Последнее можно объяснить исключительно высокой склонностью ионов Pb^{2+} к образованию комплексов с кислородсодержащими функциональными группами [9].

Как показывают данные таблицы, участки функций $pH = f(\lg[\alpha/(1 - \alpha)])$ с малыми углами наклона характеризуются угловыми коэффициентами, близкими к единице. Эти участки могут быть отнесены к обменным процессам, протекающим в режимах, соответствующих эквивалентности обмена протона на ион металла, или близких к эквивалентности. Поэтому можно судить о способности ионов металлов к образованию гидроксокомплексов как о факторе, определяющем интенсивность переноса в фазу сорбента в средах с повышенной кислотностью.

Области с большими угловыми коэффициентами функций $pH = f(\lg[\alpha/(1 - \alpha)])$ заслуживают специального рассмотрения. В случае ионов свинца значения n , существенно отличные от единицы, наиболее характерны для участков, отвеча-

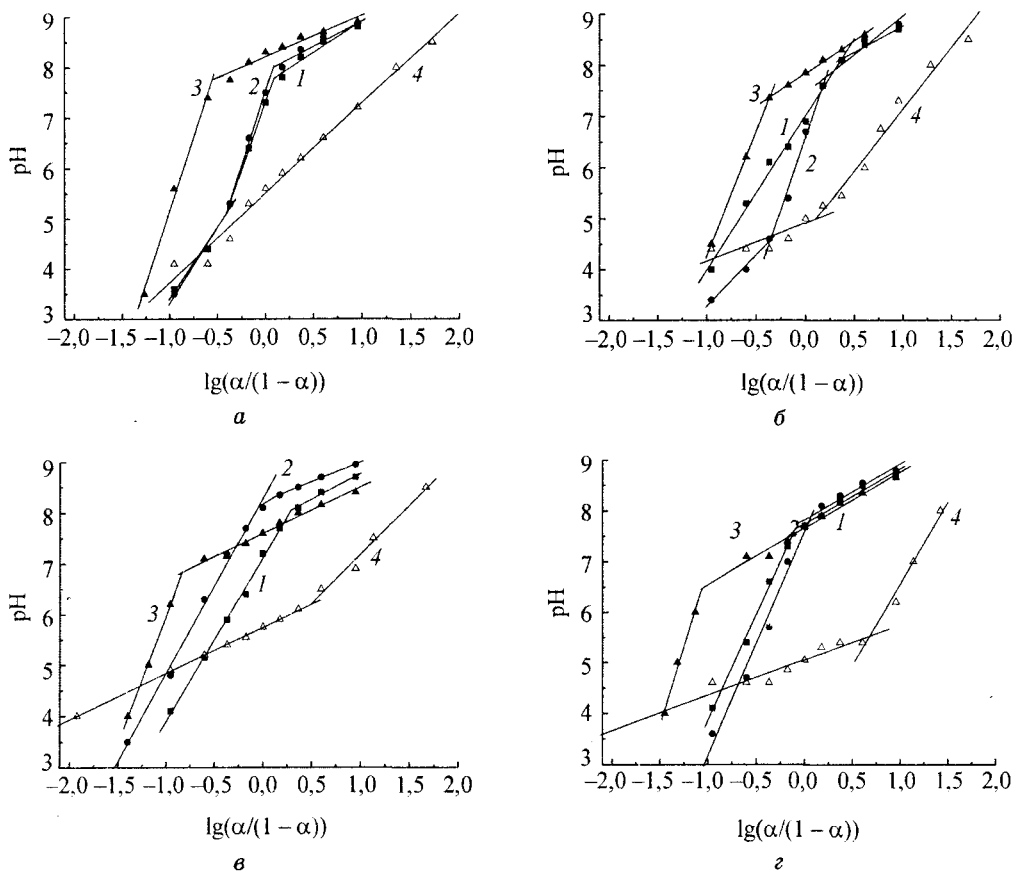


Рис. 1. Функции Грегора при содержании Fe_3O_4 в сорбенте:

а — 5 масс. %, б — 10 масс. %, в — 20 масс. %, г — 30 масс. %; 1 — Cs^+ , 2 — Na^+ ,
3 — Sr^{2+} , 4 — Pb^{2+}

ющих высоким степеням превращения сорбента в металл-форму (область значений $\lg(\alpha/(1-\alpha))$ от 0,5 до 1,5). При этом просматривается тенденция к возрастанию n по мере увеличения доли Fe_3O_4 в сорбенте. Объяснить последнее можно, исходя из представлений [10] о влиянии Pb^{2+} на агрегатное состояние высокодисперсных твердых фаз. С учетом того факта, что относительно высокие значения угловых коэффициентов характерны в области $\text{pH} > 5$, можно судить об особой роли взаимодействия ионов свинца с кислородом поверхности частиц в процессе агрегации. Именно для данной области pH характерно образование различных соединений между Pb^{2+} и OH^- [9]. Поскольку увеличение значений n наблюдается с возрастанием содержания Fe_3O_4 , есть основание считать, что данная фаза является ответственной за иммобилизацию ионов свинца. Важно при этом отметить, что увеличение значений n в работах [1, 11] отождествляется с усилением эффектов кооперативности во взаимодействии сорбент — сорбат.

Угловые коэффициенты (n) функции Грегора

Фон	Содержание Fe_3O_4 , масс. %							
	5		10		20		30	
	интервал pH	n	интервал pH	n	интервал pH	n	интервал pH	n
NaNO_3	3,0—5,5	3,0	3,0—4,5	2,0	3,0—8,0	3,4	3,0—8,0	4,4
	5,5—7,5	6,0	4,5—7,5	5,7	8,0—9,0	0,8	8,0—9,0	1,1
	7,5—9,0	1,0	7,5—9,0	1,5				
CsNO_3	3,0—5,5	2,8	3,0—8,0	3,0	3,0—8,0	3,2	3,0—7,5	4,2
	5,5—7,5	5,4						
	7,5—9,0	1,2	8,0—9,0	1,0	8,0—9,0	1,0	7,5—9,0	1,1
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	3,0—7,5	5,8	3,0—7,5	4,9	3,0—6,0	5,0	3,0—6,0	6,2
	7,5—9,0	0,8	7,5—9,0	1,3	6,0—9,0	0,9	6,0—9,0	1,1
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	3,0—9,0	1,8	3,0—5,0	0,8	3,0—6,0	0,9	3,0—5,5	0,7
			5,0—9,0	2,4	6,0—9,0	1,9	5,5—9,0	3,2

Качественно иной характер влияния степени замещения ионов H^+ на металл наблюдается в случае ионов стронция. Как типичная жесткая кислота ионы Sr^{2+} проявляют способность к образованию мостиковых связей с кислородсодержащими функциональными группами поверхностей частиц как SiO_2 , так и Fe_3O_4 . Исключительно высокие значения n для всех изученных композиций указывают на высокую степень кооперативности образующихся связей [1].

Для ионов Na^+ и Cs^+ характерно сходство функций $\text{pH} = f(\lg[\alpha/(1-\alpha)])$ во всем диапазоне значений pH. Сходно также расположение областей эквивалентного обмена катионов ($n \approx 1$) и областей с повышенным проявлением кооперативности (значения n от 3,0 до 6,0). Относительно оси $\lg[\alpha/(1-\alpha)]$ зоны, характеризующиеся высокой степенью кооперативности, для ионов Na^+ и Cs^+ занимают промежуточное положение между Sr^{2+} и Pb^{2+} . В этом проявляется способность ионов металлов не только воздействовать на степень диссоциации Н-форм функциональных групп оксигидратных сорбентов, но и существенно влиять на структуру и сольватационную способность воды, содержащейся в фазе сорбента [12].

Существенное отличие функции Грегора в случае ионов свинца в сравнении с ионами s-элементов может быть объяснено исключительно высокой склонностью ионов Pb^{2+} к образованию прочных комплексов переменного состава с кислородсодержащими лигандами [9]. Функции

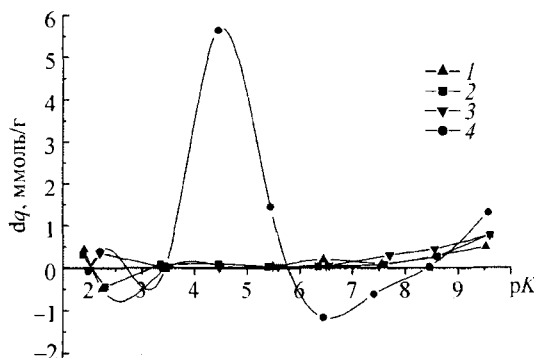


Рис. 2. Изменение приращений протонной емкости (dq) при содержании в сорбенте 10 масс. % Fe_3O_4 :
 1 — Cs^+ , 2 — Na^+ , 3 — Sr^{2+} , 4 — Pb^{2+}

ональные группы исследуемых композиционных сорбентов, безусловно, различны по донорной способности, и этот фактор, по-видимому, является определяющим [1] в процессе переноса свинца в твердую фазу, что в свою очередь определяет сильное смещение равновесия обмена протона на металл в сторону переноса ионов H^+ в жидкую фазу. На рис. 2 представлены данные по величинам приращения протолитической емкости суспензий как функции pK бренстедовских кислотных групп. Преимущественное высвобождение ионов H^+ в случае обмена протон — ионы свинца не вызывает сомнения. При этом максимальные значения dq относятся к области pK 4,0—5,5. Это отвечает уровню бренстедовской кислотности среды, обеспечивающему оптимальные условия для формирования комплексов ионов свинца с кислородсодержащими лигандами.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что гибридные сорбенты, полученные на основе высокодисперсных SiO_2 и Fe_3O_4 , обладают высокой поглотительной способностью по отношению к ионам Cs^+ , Sr^{2+} и Pb^{2+} . Емкость и селективность сорбции варьируют в широких пределах в зависимости от протолитических свойств внешнего раствора.

2. Функции Грегора в приложении к сорбентам SiO_2 — Fe_3O_4 иллюстрируют высокую степень кооперативности в процессах переноса ионов металлов в твердую фазу при pH внешнего раствора 5—8.

3. «Кажущиеся» константы равновесия обмена в системах протон — ион металла варьируют в зависимости от величины заряда и жесткости ионов металлов, pH среды и содержания Fe_3O_4 в композиции.

4. Установлено аномальное поведение ионов Pb^{2+} в исследуемых системах, что предположительно определяется лабильностью ионов свинца в процессах комплексообразования с кислородсодержащими лигандами как в жидкой фазе, так и в фазе сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейкин Ю. А., Черкасова Т. А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4, вып. 5. С. 625—638.
2. Пинский Д. // Почвоведение. 1998. № 11. С. 1348—1355.
3. Ярославцев А. Б., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 438—469.
4. Рязанов М. А., Дудкин Б. Н. // Коллоид. ж. 2003. Т. 65, № 6. С. 831—836.
5. Асин Л. Д., Федоров А. А., Чекрышкин Ю. С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 1. С. 175—177.
6. SenGupta A. K., DeMarco M. J. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5, вып. 6. С. 242—256.
7. Лукашев В. К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. Мн., 1992. 311 с.
8. Leuenberger B., Schindler P. W. // Anal. Chem. 1986. Vol. 58, № 7. P. 1471—1474.
9. Инцеди Я. Использование комплексных соединений в аналитической химии. М., 1979. 376 с.
10. Курочкина Г. Н., Пинский Д. Л. // Агрохимия. 2004. № 3. С. 55—62.
11. Холин Ю. В., Мирошник Л. В., Бугаевский А. А., Мухин А. В. // Неформальные математические модели в химической термодинамике: Сб. научн. тр. Новосибирск. 1991. С. 26—35.
12. Лук В. // Вода в полимерах. М., 1984. С. 50—80.

УДК 541.185+541.183.5

Н. В. КИТИКОВА, И. Л. ШАШКОВА, Ю. Г. ЗОНОВ, А. И. РАТЬКО

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАЛЬЦИЙДЕФИЦИТНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С ИОНАМИ СВИНЦА(II) В РАСТВОРЕ

Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ представляет научный и практический интерес в течение достаточно продолжительного периода времени. Это связано с особенностями структуры гидроксиапатита (ГА), позволяющими существенно варьировать его физико-химические свойства. Значительная часть исследований посвящена изучению ГА нестехиометрического состава с катионными и анионными замещениями, в том числе кальцийдефицитного (Са-дГА) общей формулы $\text{Ca}_{10-u}(\text{HPO}_4)_u(\text{PO}_4)_{6-u}(\text{OH})_{2-u}$, где $0 \leq u \leq 2$. Имеющиеся в кристаллической решетке такого ГА вакансии и примесные гидрофосфатные ионы вызывают некоторое ее искажение без снижения стабильности, обуславливающее повышение активности в различных процессах [1]. Выяснение природы нестехиометрии состава и ее влияния на химическую активность в различных процессах является целью многих исследований [2], в частности, изучено влияние наличия гидрофосфатных групп на каталитическую активность [3], растворимость [4], биосовместимость [5] и активность в процессах хроматографического разделения органических полимеров [6].

Механизм взаимодействия ГА с ионами металлов в растворе рассматривается как совокупность процессов ионного обмена, растворения и осаждения [7] с преобладанием одних или других, в зависимости от условий проведения сорбции. При этом в ряде наших работ показано, что наиболее эффективно извлечение ионов металлов происходит в случае протекания гетерогенных химических реакций на границе раздела фаз [8, 9]. Мы полагаем, что такой механизм поглощения ионов металлов из раствора наиболее вероятен для нестехиометрического гидроксиапатита, поэтому в настоящей работе изучено влияние химического состава и структуры Са-дГА на механизм взаимодействия ГА с ионами тяжелых металлов в процессе их извлечения из раствора на примере ионов свинца(II).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гидроксиапатит получали осаждением из смеси растворов нитрата кальция и фосфорной кислоты с рН 1 медленным добавлением гидрата аммиака до рН 9,5 при температуре 20 °С. Раствор гидрата аммиака подавался микронасосом со скоростью 2,5—10,0 мл/мин. Молярное отношение Са : Р в исходных растворах реагентов соответствовало стехиометрическому значению для ГА и составляло 1,67. Концентрацию фосфорной кислоты варьировали от 0,06 до 0,42 моль/л. Синтезированные образцы промывали горячей дистиллированной водой, фильтровали, сушили сначала при комнатной температуре, а затем при 150 °С в течение 3 ч.

Содержание кальция в синтезированных продуктах после растворения навески в азотной кислоте определяли методом обратного титрования растворами трилона Б и ZnSO_4 [10], содержание фосфора — методом фотоколориметрии фосфорованадомолибдатного комплекса [11, с. 1090—1092].

Сорбционную активность образцов Са-дГА по отношению к ионам свинца (A_{Pb}) изучали по их поглощению из 0,1 н. раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ статическим методом. Для этого навеску образца массой 0,2 г помещали в 25 мл раствора соли свинца и периодически перемешивали; по истечении 24 ч определяли остаточное содержание ионов свинца в растворе. Погрешность определения элементов $\pm 0,01$ мг-экв/г.

Структуру и состав синтезированных продуктов исследовали методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа. Параметры элементарной ячейки рассчитывали по пяти дифракционным пикам: 002, 211, 222, 213, 004.

Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ определяли по низкотемпературной адсорбции азота [12], ошибка определения 20 %. Все исследования проводили на отсеянной фракции с размером частиц 0,125—0,250 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные (рис. 1, а и таблица) показывают, что изменение концентрации исходных растворов и скорости осаждения оказывают существенное влияние на химический состав и кристаллическую структуру образцов. Синтезированные образцы представляют собой слабозакристаллизованные продукты, со-

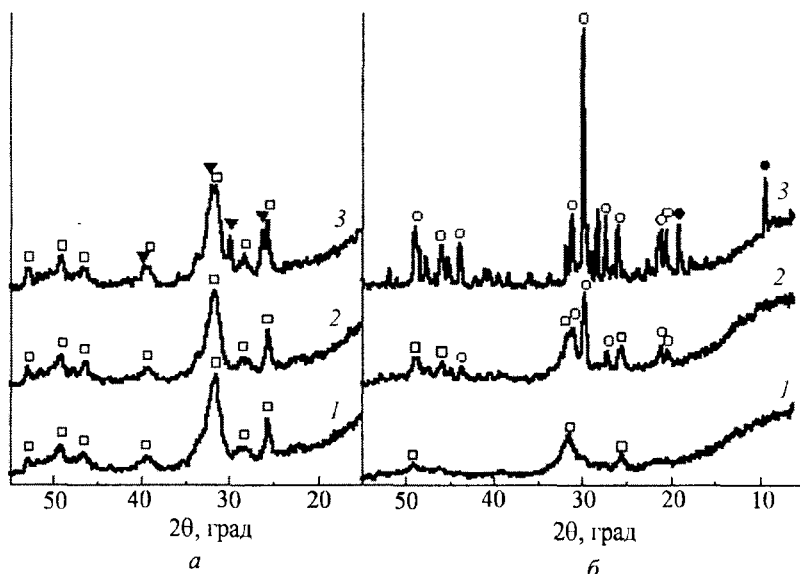


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ГА, полученных при различных концентрациях исходных растворов (а), и продуктов их взаимодействия с раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в течение 24 ч (б):

1—3 — рентгенограммы образцов 1—3 соответственно (см. таблицу); обозначение фаз:

□ — ГА; ▽ — CaHPO_4 ; ○ — $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; ● — $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

державшие либо только ГА (рис. 1, а, кривые 1 и 2), либо ГА с примесью гидрофосфата кальция (рис. 1, а, кривая 3), по химическому составу характеризуются как Са-дГА. Несовершенство кристаллической структуры и нестехиометрический состав отражают также и ИК-спектры. Низкое разрешение полос, относящихся к деформационным (в области $600\text{—}500\text{ см}^{-1}$) и валентным ($1100\text{—}1000\text{ см}^{-1}$) колебаниям PO_4^{3-} -иона, свидетельствует о низкой степени кристалличности гидроксипатитной структуры, а появление полосы в области $875\text{—}872\text{ см}^{-1}$ на спектрах образцов 2, 3, 5 и 6 — о наличии HPO_4^{2-} -групп.

Характеристики структуры и свойства образцов Са-дГА

Номер образца	Варьируемый параметр	Ca : P	$S_{уд},$ м ² /г	Параметры элементарной ячейки			$A_{рб},$ мг-экв/г	
				$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$		
1	Концентрация H ₃ PO ₄ , моль/л	0,06	1,60	140	9,35±0,01	6,86±0,01	520±1	0,38
2		0,25	1,51	93	9,43±0,02	6,87±0,01	529±2	6,25
3		0,42	1,40	80	9,48±0,02	6,95±0,01	541±2	18,00
4	Скорость подачи гидрата NH ₃ , мл/мин	10,0	1,55	99	9,47±0,02	6,93±0,01	538±2	9,50
5		5,6	1,50	90	9,47±0,03	6,93±0,01	539±3	20,78
6		2,5	1,34	84	9,48±0,04	6,93±0,02	540±5	19,84

Кроме этого, на спектрах образцов, полученных из разбавленных растворов или при максимальной скорости осаждения, появляются также полосы при 1417 и 1460 см^{-1} , относящиеся, как и полоса 875 см^{-1} , к карбонатным группам, наличия которых в твердом продукте трудно избежать в случае проведения синтеза на воздухе при высоком значении pH. Согласно данным [2] эти полосы свидетельствуют о замещении фосфатных групп карбонатными.

Варьирование условий осаждения сильно отражается и на морфологии осадков, что видно по заметному изменению $S_{\text{уд}}$. Как известно, уменьшение концентрации исходных растворов чаще всего способствует образованию более крупных частиц, формированию которых в нашем случае препятствуют карбонатные группы, ингибирующие процесс кристаллизации [2]. Их вхождение в структуру подтверждается также более низким значением параметра a , что обусловлено меньшим размером CO_3^{2-} -групп, чем PO_4^{3-} -ионов. Аналогичные изменения наблюдаются и для образца 4, синтезированного в условиях быстрого осаждения из более концентрированного раствора.

Уменьшение удельной поверхности с увеличением концентрации исходных растворов обусловлено, с одной стороны, процессами агломерации первичных частиц, а с другой — наличием в составе Са-дГА, как, например, в образцах 3 и 6, гидрофосфатной фазы, $S_{\text{уд}}$ которой обычно не превышает $1\text{ м}^2/\text{г}$. Как отмечено в работе [13], с ростом концентрации исходных реагентов скорость агрегации частиц превышает скорость их ориентации, что приводит к образованию осадков с несовершенной кристаллической структурой, обладающих внутрикристаллической пористостью. В результате, с увеличением концентрации исходных рас-

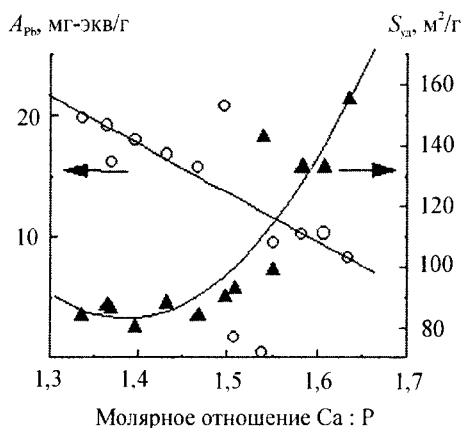


Рис. 2. Взаимосвязь между A_{pb} , $S_{уд}$ и молярным соотношением Ca : P образцов Са-дГА

творов и уменьшением скорости осаждения наблюдается уменьшение молярного отношения Ca : P и удельной поверхности, рост параметров a и c кристаллической решетки и соответственно объема элементарной ячейки (см. таблицу, рис. 2). При этом у образцов, синтезированных из разбавленных растворов или при быстром осаждении, отклонение соотношения Ca : P от стехиометрического возникает в результате замещения PO_4^{3-} на HPO_4^{2-} -анион, а в случае использования более насыщенных растворов и при медленном осаждении — в результате образования смеси слабозакристаллизованного ГА и гидрофосфата кальция.

Отмеченные различия химического состава и структуры существенно влияют как на характер процессов, происходящих в ходе взаимодействия Са-дГА с ионами свинца в растворе, так и на их скорость. Особенно наглядно это демонстрируют кривые изменения значения pH в процессе реакции (рис. 3, а). Согласно данным РФА (рис. 3, б), такое взаимодействие приводит к образованию различных продуктов, что свидетельствует о разнице в механизме протекания реакций [8].

Только образец с минимальным отклонением от стехиометрии сохранил исходную структуру (рис. 1, б, кривая 1) при минимальном поглощении ионов свинца, составившем 0,38 мг-экв/г (см. таблицу). Такой характер поглощения характерен для ионообменного взаимодействия. В этом случае процесс сорбции происходит за счет массопереноса по дефектам в катионной

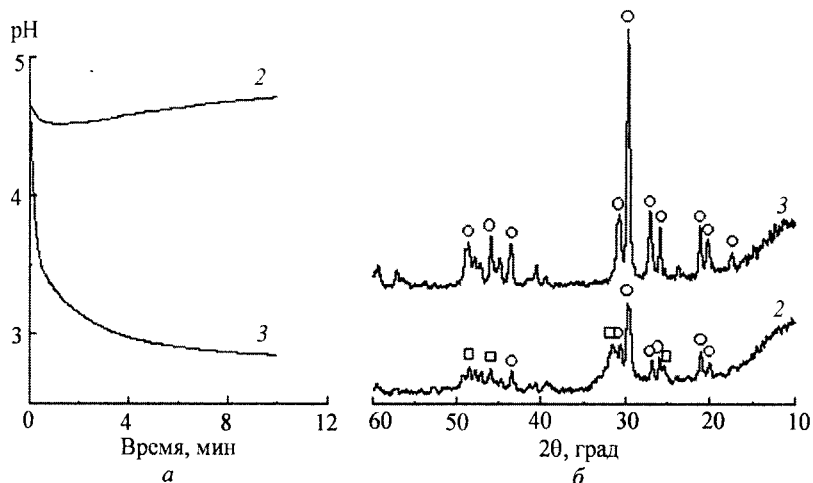


Рис. 3. Изменение pH (а) в первые 10 мин взаимодействия образцов 2 и 3 с раствором $Pb(NO_3)_2$ и рентгенограммы (б) продуктов этого взаимодействия (обозначение фаз см. на рис. 1)

подрешетке, и величина $S_{уд}$ не является определяющей, так как у образца 1 она максимальна. По мере увеличения отклонения состава образцов Са-дГА от стехиометрии в большинстве случаев образуется гидроксиапатит свинца $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (рис. 1, б, кривая 2), а при минимальном молярном отношении Са : Р — даже $Pb_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (рис. 1, б, кривая 3).

Способность образца 3 Са-дГА к такому взаимодействию с ионами Pb^{2+} объясняется тем, что из-за повышенного содержания гидрофосфатных групп в структуре Са-дГА, приводящих к увеличению объема элементарной ячейки, поверхность частиц не только имеет большое количество дефектов решетки, но и отличается высоким содержанием протонов. Вследствие этого ионы Pb^{2+} быстро проникают в решетку, одновременно происходит захват протонами свободных гидроксильных ионов из раствора, что сопровождается снижением pH (рис. 3, а). В случае Са-дГА, образовавшегося в результате замещения PO_4^{3-} гидрофосфатными анионами, ход реакции тормозится, так как имеют место диффузионные затруднения (рис. 3, б). Если Са-дГА представляет собой двухфазную смесь, то по мере роста кристаллов фосфатов свинца новая кристаллизующаяся фаза без труда разрушает решетку исходного материала, в большей степени ослабленную внедрением кристаллической фазы. По этим причинам за первые 10 мин реакции образец 2 поглощает менее 10 % содержащегося в растворе свинца, а образцы 3 и 6 — около 60 %, причем в последнем случае образуются соединения с более совершенной кристаллической структурой.

ВЫВОДЫ

1. Варьированием концентрации исходных реагентов и скорости осаждения получены образцы Са-дГА, отличающиеся механизмом возникновения отклонения от стехиометрического состава, который заключается либо в замещении ионов — PO_4^{3-} на HPO_4^{2-} , либо в образовании смеси слабозакристаллизованного ГА и гидрофосфата кальция.

2. Максимальное с наибольшей скоростью извлечение ионов Pb^{2+} в ходе гетерогенной химической реакции с образованием новых кристаллических фаз обеспечивает Са-дГА, представляющий смесь ГА и гидрофосфата кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vallet-Regi M., Rodriguez-Lorenzo L. M., Salinas A. J. // Solid State Ionics. 1997. Vol. 101—103. P. 1279—1285.
2. Rodriguez-Lorenzo L. M. // J. Mat. Sci.: Mat. in Medicine. 2005. Vol. 16, № 5. P. 393—398.
3. Дыкман А. С. // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 2. С. 234—236.
4. Mavropoulos E., Rossi A. M., Rocha N. C. C. et al. // Mater. Characterization. 2003. Vol. 50, № 2—3. P. 203—207.
5. Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D. // Biomaterials. 2002. Vol. 23, № 4. P. 1081—1089.
6. Tanaka H., Watanabe T., Chikazawa M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. Vol. 93, № 24. P. 4377—4381.
7. Ma Q. Y., Traina S. J., Logan T. J., Ryan J. A. // Environ. Sci. and Technol. 1993. Vol. 27, № 9. P. 1803—1810.

8. Шульга Н. В., Пашкова И. Л., Самусевич В. В. // Ж. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 11. С. 1852—1858.
9. Shashkova I. L., Rat'ko A. I., Kitikova N. V. // Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects. 1999. Vol. 160. P. 207—215.
10. Шеварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970. 360 с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М., 1969. 1206 с.
12. Клячко-Гурвич А. Л. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1961. № 10. С. 1884—1886.
13. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Л., 1980. 208 с.

УДК 546.656'185

А. Ф. СЕЛЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ПРАЗЕОДИМА В СИСТЕМЕ $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$

В настоящее время в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в области составов, содержащих избыток фосфорной кислоты ($\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 \geq 1$), установлено образование четырех соединений: гексагонального $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 0,5$) [1], моноклинного PrPO_4 [2], полифосфата $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ (форма I) [3] и ультрафосфата $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ (форма I) [4]. Кристаллографические характеристики этих фосфатов празеодима приведены в таблице. Поскольку все перечисленные выше фосфаты синтезированы с применением различных методик, то это не позволяет сформировать целостное представление о процессах кристаллизации фосфатов празеодима из растворов и расплавов фосфорных кислот.

Кристаллографические характеристики фосфатов празеодима

Соединение	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				Данные работ
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град	
$\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	<i>P</i> 6 ₂ 22	7,00	—	6,43	—	[1]
PrPO_4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	6,74	7,02	6,36	103,40	[2]
$\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{—I}$	<i>C</i> 222 ₁	11,195	8,568	7,322	—	[3]
$\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{—I}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	8,787(3)	9,041(3)	13,08(1)	90,42(5)	[4]

В этой работе предпринята попытка установить общие закономерности кристаллизации фосфатов празеодима в ходе исследования фазовых равновесий в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в широком интервале температур и соотношений реагентов. Работа продолжает начатые ранее систематические исследования взаимодействия в системах $\text{M}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ (М — трехвалентный металл) с применением разработанного авторами метода тонкого слоя (МТС),

позволяющего изучать фазовые равновесия в вязких, трудно кристаллизующихся системах, содержащих летучий компонент (в данном случае — H_2O) [5]. К настоящему времени с использованием МТС изучены системы, в которых $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Yb}$ и Sc [5—12]. Предварительные исследования фазовых равновесий проведены для систем, где $M = \text{Al}$ [13], Ln (Ln — лантаноиды) и Y [14]. Применение МТС позволило систематизировать сведения о кристаллизации соответствующих фосфатов и получить большое число новых соединений.

Цель настоящей работы — исследование фазовых равновесий в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 20—300 °С, охватывающем области кристаллизации фосфатов различной степени конденсации аниона и гидратированности (от кристаллогидратов монофосфатов до безводных средних ультрафосфатов).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовые равновесия в открытой системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 20—300 °С при мольном соотношении реагентов $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = (3\text{—}10) : 1$ исследованы с применением МТС [5, 14]. В качестве исходных реагентов использовали $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и концентрированную фосфорную кислоту H_3PO_4 ($\rho = 1,7$) квалификации х. ч. Исходные смеси заданного состава помещали в широкие плоскодонные тигли из кварца или стеклоуглерода и выдерживали при комнатной температуре до прекращения фазовых изменений, что контролировали с помощью рентгенофазового (РФА; дифрактометр HZG 4A, CuK_α -излучение, Ni-фильтр) и микрокристаллооптического анализа (оптический микроскоп ERGAVAL). Затем температуру повышали с шагом 25 °С и повторяли наблюдения. Для проведения РФА образующиеся вещества отделяли от маточного раствора (расплава) водой или водно-ацетоновой смесью и сушили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диаграмма полей кристаллизации стабильных фаз в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ построена на основании данных МТС в интервале температур 20—300 °С (рисунок). Как следует из приведенной диаграммы, в условиях эксперимента установлено образование только трех соединений. Далее дано краткое описание фосфатов празеодима, кристаллизующихся в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в порядке уменьшения влагосодержания смесей и/или повышения температуры.

$\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Как показали исследования, гидратированный средний монофосфат празеодима $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 0,5$), об условиях получения, свойствах и кристаллической структуре которого сообщалось в работах [1, 2, 15], при 20 °С является стабильной фазой во всем изученном интервале соотношений реагентов. Это соединение принадлежит семейству изоструктурных соединений $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La—Dy}$) и кристаллизуется в гексагональной сингонии [1, 15—18] (см. таблицу).

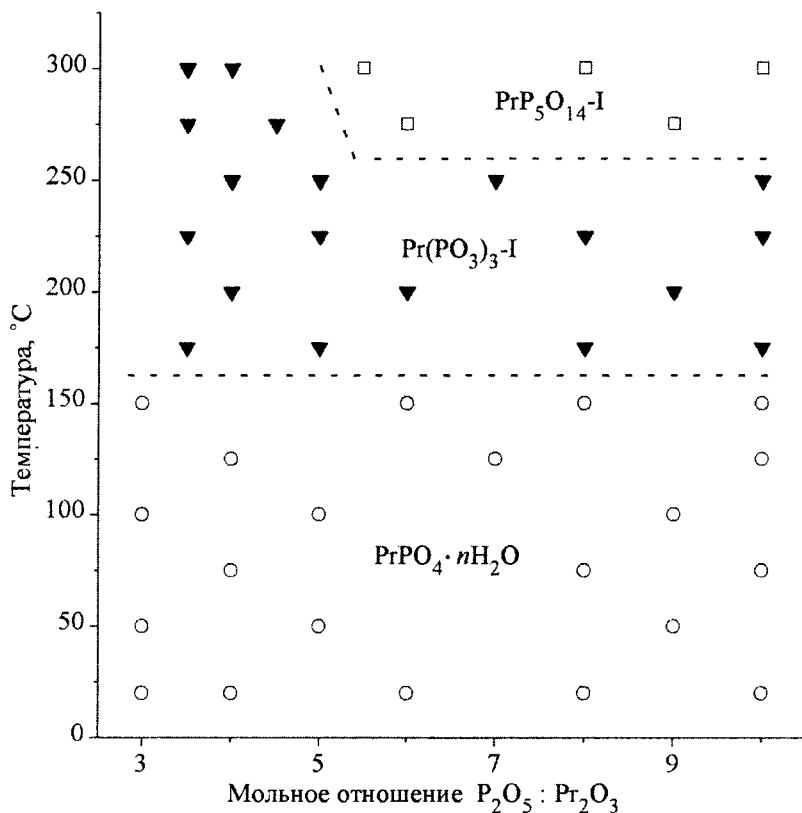


Диаграмма полей кристаллизации фосфатов празеодима в системе

$\text{Pr}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$:

○ — монофосфат $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ▼ — полифосфат $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{--I}$,

□ — ультрафосфат $\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{--I}$

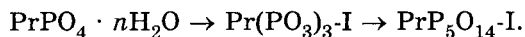
$\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характеризуется низкой растворимостью, поэтому его кристаллизация в исходных композициях начинается вскоре после смешения нитрата празеодима и фосфорной кислоты. Количественно процесс завершается после полного испарения азотной кислоты. Гексагональный монофосфат празеодима является единственной кристаллической фазой в системе вплоть до 150 °C. При этом содержание кристаллизационной воды в соединении уменьшается практически до нуля. На воздухе $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ легко теряет воду, имеющую цеолитную природу, а при нагревании выше 600 °C переходит в безводный моноклинный PrPO_4 , который принадлежит семейству фосфатов LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La--Dy}$), кристаллизующихся в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$ [2, 16—18] (см. таблицу).

$\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$. При повышении температуры смесей до 175 °C $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ постепенно растворяется, в системе появляются кристаллы в виде удлиненных призм. Согласно данным РФА, эти кристаллы принадлежат полифосфа-

ту празеодима $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ (форма I), получение и кристаллографические характеристики которого описаны в работах [3, 16—20]. Полифосфат $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ относится к семейству $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3\text{—I}$ ($\text{Ln} = \text{La—Gd}$), соединения которого кристаллизуются в ромбической сингонии (см. таблицу). Как следует из данных рисунка, полифосфат празеодима является стабильной фазой и обнаруживается во всех смесях вплоть до 250°C . В композициях с близким к стехиометрическому составу ($\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = 3 : 1$) $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{—I}$ является единственной кристаллической фазой и при 275°C , и при 300°C . В то же время в указанном температурном интервале в составах с избытком фосфорной кислоты полифосфат метастабилен.

$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$. При длительном выдерживании смесей с избыточным содержанием фосфорной кислоты ($\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 > 5$) при 275°C в системе появляются кристаллы в виде тонких скошенных призм. В соответствии с данными РФА, кристаллизующееся вещество — ультрафосфат $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ (форма I). $\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{—I}$ является стабильной фазой в этих условиях и при 300°C . Получение, свойства и особенности кристаллической структуры ультрафосфата празеодима детально рассмотрены в работах [3, 4, 17]. Он принадлежит семейству ультрафосфатов $\text{LnP}_5\text{O}_{14}\text{—I}$ ($\text{Ln} = \text{La—Tb}$), соединения которого кристаллизуются в моноклинной сингонии (см. таблицу).

Таким образом, все три фосфата празеодима, синтезированные в ходе эксперимента, являются стабильными фазами. При этом фосфаты, кристаллизующиеся в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в порядке уменьшения влагосодержания смесей и (или) повышения температуры, можно расположить в следующий ряд:



Следует отметить также, что в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$, в отличие от ранее изученных в работах [5—13], не установлено образования кислых фосфатов и олигофосфатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода тонкого слоя в интервале температур $20\text{—}300^\circ\text{C}$ изучены фазовые равновесия в открытой системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ при мольном соотношении реагентов $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = (3\text{—}10) : 1$. Установлено, что фосфаты празеодима, кристаллизующиеся в этой системе в порядке уменьшения влагосодержания смесей и (или) повышением температуры, можно расположить в следующий ряд: $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{—I}$, $\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{—I}$. Показано, что в условиях эксперимента празеодим, в отличие от большинства трехвалентных металлов, не образует кислых фосфатов и олигофосфатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hezel A., Ross D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29, № 8. P. 2085—2089.
2. Репко В. П., Орловский В. П., Сафронов Г. М. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 2. С. 251—254.

3. *Bagieu-Beucher M.* Contribution a l'etude cristallographique des phosphates condenses des cations monovalents, bivalents et trivalents: These doct. Sci. phys. Grenoble, 1980. 380 p. (цит. по *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. N. Y., 1995. 408 p.).
4. *Bagieu-Beucher M., Tranqui D.* // Bull. Soc. franc. miner. cristallogr. 1970. Т. 93, № 5—6. Р. 505—508.
5. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Ж. неорган. химии. 1994. Т. 39, № 8. С. 1386—1390.
6. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Ж. неорган. химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 849—852.
7. *Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Там же. № 11. С. 1907—1913.
8. *Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И.* // Ж. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 2. С. 305—313.
9. *Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 2001. Vol. 12. P. 91—98.
10. *Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. P. 231—234.
11. *Selevich A. F., Khurs K. I., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 234—239.
12. *Селевич А. Ф., Ляхов А. С., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 51—56.
13. *Selevich A. F., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 1996. Vol. 6. P. 277—280.
14. *Selevich A. F., Lyakhov A. S., Lesnikovich A. I.* // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 171—176.
15. *Бондарь И. А., Виноградова Н. В., Демьянец Л. Н. и др.* Соединения редкоземельных элементов: Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М., 1983. 288 с.
16. *Mooney R. C. L.* // Acta crystallogr. 1950. Vol. 3. P. 337—340.
17. *Литвин Б. Н., Маслобоев В. А.* Редкоземельные фосфаты. Л., 1989. 208 с.
18. *Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A.* Topics in phosphate chemistry. Singapore, 1996. 404 p.
19. *Мельников П. П., Комисарова Л. Н., Бутузова Т. А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 11. С. 2110—2112.
20. *Durif A.* Crystal chemistry of condensed phosphates. N. Y., 1995. 408 p.

УДК 548.736

К. А. СЕЛЕВИЧ, Л. С. ИВАШКЕВИЧ, А. Ф. СЕЛЕВИЧ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА β - FeHP_2O_7

Кислые дифосфаты трехвалентных металлов состава $\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_2\text{O}_7$ являются исходными веществами для синтеза двойных дифосфатов $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{I}}\text{P}_2\text{O}_7$, перспективных высокотемпературных ионообменников.

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры одного из соединений указанного ряда, а именно моногидродифосфата железа(III) FeHP_2O_7 . Известны две кристаллические модификации этой соли. Структура одной из них изучена в работе [1] методом рентгеноструктурного анализа монокристалла ($a = 7,346(3)$, $b = 8,272(3)$, $c = 8,270(4)$ Å; $\gamma = 103,06(3)^\circ$, $Z = 4$,

пр. гр. $P2_1/n$). Другая модификация, впервые полученная в работе [2], является метастабильной фазой в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ [3]. Вероятно, это обстоятельство является причиной трудности получения монокристаллов этой модификации, пригодных для структурного анализа, и до настоящего времени она структурно не охарактеризована. В литературе имеются лишь рентгенометрические характеристики порошкового образца [2], а в работе [4] на основании их сопоставления с таковыми для β -MnHP₂O₇ [5] сделано предположение об изоструктурности этих солей.

В этой работе осуществлен синтез метастабильной кристаллической модификации FeHP₂O₇, методом порошковой рентгеновской дифрактометрии изучена ее структура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходными реагентами были порошкообразный Fe_2O_3 и концентрированная фосфорная кислота H_3PO_4 ($\rho = 1,7$) квалификации х. ч. Оксид железа(III) растворяли в кислоте в мольном соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 5$ при нагревании в тигле из кварца. Полученный раствор помещали в печь и выдерживали 3—4 ч при температуре 175 °С до наступления массовой кристаллизации. Для ускорения процесса формирования β -FeHP₂O₇ в нагретый расплав в качестве «затравки» вносили несколько кристалликов ранее синтезированного β -MnHP₂O₇. Реакционную смесь охлаждали, образовавшееся кристаллическое вещество отмывали водой от маточного расплава, затем промывали ацетоном и сушили на воздухе.

Тонкослойная хроматография, комплексный термический и химический анализ показали, что синтезированное вещество имеет состав FeHP₂O₇. Его рентгенометрические характеристики соответствуют данным работы [2].

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные образца FeHP₂O₇ получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α -излучение, Fe-фильтр) при следующих условиях: приемная щель 0,25 мм; щели Соллера на первичном и вторичном пучках; ток и напряжение на трубке 20 мА и 40 кВ соответственно. Рентгенограмму регистрировали в пошаговом режиме в области углов рассеяния $13^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ при времени счета в точке 20 с.

Индицирование дифракционной картины выполнено с помощью программы TREOR90 [6]. Установлено, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии. Критерии достоверности результатов индицирования показывают, что найдено удовлетворительное решение. Систематические погасания, обнаруженные при анализе индексов hkl , согласуются с выбором пространственной группы $P2_1/n$. Результаты индицирования (табл. 1) дают основания считать, что синтезированное соединение FeHP₂O₇ изоструктурно изученному ранее моногидродифосфату марганца(III) β -MnHP₂O₇ [5].

Структурные характеристики β -FeHP₂O₇ получены методом Ритвельда [7]. В качестве начального приближения координат атомов были взяты значения для β -MnHP₂O₇. Уточнение структуры проведено с помощью программного пакета FULLPROF [8] в изотропном приближении.

Таблица 1

Результаты индирования рентгенограммы FeHP_2O_7

hkl	$2\theta_{\text{экс}}, \text{град}$	$2\theta_{\text{расч}}, \text{град}$	hkl	$2\theta_{\text{экс}}, \text{град}$	$2\theta_{\text{расч}}, \text{град}$
110	15,29	15,29	-141	40,31	40,32
020	16,06	16,02	310	40,61	40,63
120	20,70	20,70	240	42,12	42,12
011	22,90	22,89	141	42,52	42,51
-101	23,39	23,37	320	43,14	43,13
-111	24,72	24,74	-102	43,64	43,65
200	26,20	26,21	-112	44,45	44,45
101	26,79	26,79	-321	45,67	45,67
130	27,52	27,52	051	46,52	46,52
111	28,01	28,00	-122	46,80	46,79
-121	28,47	28,47	301	48,57	48,57
220	30,87	30,87	250	49,14	49,14
121	31,37	31,38	311	49,32	49,31
-211	32,46	32,46	151	49,50	49,48
-131	33,85	33,85	241	49,66	49,66
140	35,03	35,03	122	50,65	50,65
-221	35,45	35,45	321	51,47	51,48
211	37,53	37,52	340	52,18	52,18
041	39,15	39,15	-251	52,37	52,37
-231	40,01	40,00	400	53,93	53,93

П р и м е ч а н и е. Для FeHP_2O_7 $a = 7,9805(6)$, $b = 12,831(1)$, $c = 4,8701(7)$ Å; $\beta = 98,647(9)^\circ$.

Учет асимметрии профиля рефлексов выполнялся вплоть до $2\theta = 40^\circ$. Полнопрофильное уточнение включало следующие параметры: 30 атомных координат атомов, 10 изотропных тепловых параметров, масштабный множитель, сдвиг $\Delta 2\theta$, четыре параметра элементарной ячейки, четыре параметра асимметрии профилей и три параметра их полуширины. Атомные координаты и тепловые параметры атомов водорода не уточнялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании уточненных координат атомов получены геометрические характеристики дифосфатной группы $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, координационного полиэдра атома железа и описаны особенности кристаллической структуры $\beta\text{-FeHP}_2\text{O}_7$.

Длины связей P—O в дифосфатном анионе имеют обычные значения: для немостиновых связей они составляют 1,395(9)—1,509(7) Å; мостиновые связи P—O несколько длиннее остальных (1,562(9) Å). Углы O—P—O близки к тетраэдрическим и лежат в интервале 102,2(7)—113,8(8)°, в то время как угол P—O—P мостиновых связей существенно больше — 130,6(6)°. Атомы железа окружены шестью атомами кислорода, образуя искаженный октаэдр. Длины связей Fe—O изменяются в пределах 2,012(8)—2,234(8) Å. Два октаэдра FeO₆ объединены общим ребром, образуя димеры Fe₂O₁₀ (рис. 1). Атомы железа в димере связаны с шестью дифосфатными анионами. Структура представляет собой трехмерный каркас.

В структуре β -FeHP₂O₇ имеются водородные связи, которые соединяют дифосфатные анионы в бесконечные цепи (макроанионы), простирающиеся вдоль оси *b* (рис. 2).

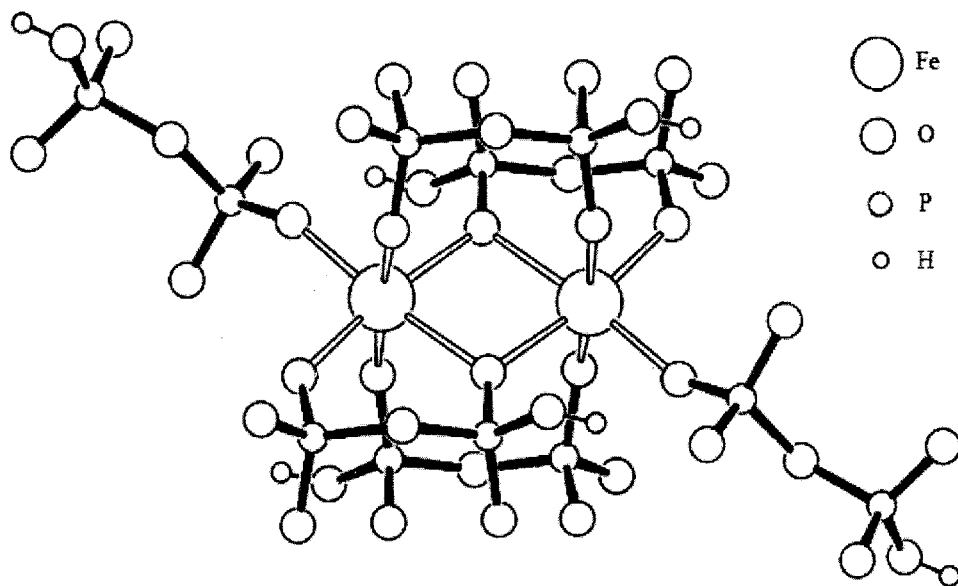


Рис. 1. Окружение димера Fe₂O₁₀ в структуре β -FeHP₂O₇

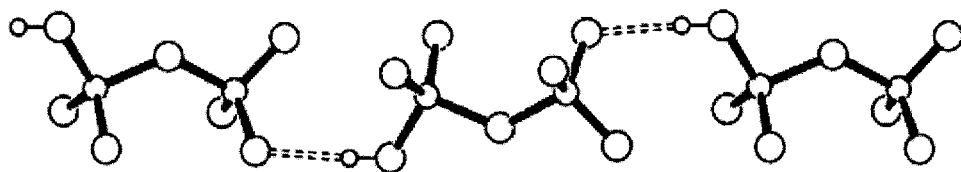


Рис. 2. Фрагмент водородносвязанного макроаниона (HP₂O₇³⁻)_n в кристаллической структуре β -FeHP₂O₇

Таблица 2

Кристаллографические характеристики β -FeHP₂O₇ и β -MnHP₂O₇

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , град	<i>r</i> _{LS} , Å	<i>r</i> _{HS} , Å	<i>V</i> , Å ³
β -FeHP ₂ O ₇	7,9756(1)	12,8260(2)	4,86642(6)	98,6404(8)	0,55	0,65	492,2
β -MnHP ₂ O ₇	7,951(4)	12,645(8)	4,922(2)	100,92(5)	0,58	0,65	485,9

П р и м е ч а н и е. Ионные радиусы металлов, низкоспиновый r_{LS} и высокоспиновый r_{HS} , взяты из работы [9].

Сопоставление структур β -FeHP₂O₇ и β -MnHP₂O₇ показало, что их количественные характеристики (длины связей, валентные и торсионные углы, характеристики системы водородных связей) весьма близки.

Сопоставление кристаллографических данных β -FeHP₂O₇ и β -MnHP₂O₇ (табл. 2) позволило сделать вывод о спиновом состоянии ионов Fe³⁺ и Mn³⁺ в этих соединениях. Как видно из табл. 2, в низкоспиновом состоянии ионный радиус железа(III) меньше, чем у марганца(III), а в высокоспиновом они практически одинаковы. Поскольку объем ячейки β -FeHP₂O₇ больше, то можно сделать вывод о том, что в структуре β -FeHP₂O₇ ион железа(III) находится в высокоспиновом состоянии, а ион марганца(III) в структуре β -MnHP₂O₇ — в низкоспиновом.

ВЫВОДЫ

1. Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии изучена кристаллическая структура метастабильной модификации FeHP₂O₇. Установлено, что данное соединение изоструктурно β -MnHP₂O₇.

2. Методом полнопрофильного анализа получены структурные характеристики β -FeHP₂O₇.

3. Кристаллографические данные для β -FeHP₂O₇ и β -MnHP₂O₇ использованы для установления спинового состояния катионов металлов в этих соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Генкина Е. А., Триодина Н. С., Максимов Б. А., Мельников О. К. // Ж. структур. химии. 1988. Т. 29. 180—183.
2. D'Yvoire F. // Bull. Soc. chim. Fr. Vol. 6. P. 1224—1236.
3. Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Ж. неорганич. химии. 1995. Т. 40, № 5. С. 849—852.
4. Селевич А. Ф., Люцко В. А. // Ж. неорганич. химии. 1984. Т. 29, № 3. С. 629—635.
5. Durif A., Averbuch-Pouchot M. T. // Acta crystallogr. 1982. Vol. 38. P. 2883—2885.
6. Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M. // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—370.
7. Rietveld H. // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 65—71.
8. Rodriguez-Carvajal J. // XV Congress of the IUCr: Abstr. Satellite Meet. on Powder diffraction. Toulouse, 1990. P. 127.
9. Shannon R. D. // Acta crystallogr. 1976. Vol. A32. P. 751.

УДК (621.793)[546.74+546.56]

**А. В. КОБЕЦ, О. В. РЕВА, Т. Н. ВОРОБЬЕВА,
ЛИ ХОНГ КИ, КУ СЕОК БОН**

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ ПЛЕНОК МЕДИ И НИКЕЛЯ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ РАСТВОРОВ

Процессы осаждения пленок металлов из растворов на диэлектрики в производстве изделий электронной техники используются довольно редко. По сравнению с вакуумными технологиями эти процессы значительно дешевле, не требуют дорогостоящего оборудования, и кроме того, обеспечивают равномерную толщину покрытий на изделиях сложного профиля, возможность получения сплавов, композиционных и многослойных тонкопленочных материалов [1, 2]. Однако осаждаемые из растворов пленки металлов, как правило, имеют малую адгезию к подложкам с гладкой поверхностью. Это объясняется недостаточной чистотой поверхности подложки, содержащей адсорбированные из раствора вещества, и отсутствием условий для проникновения атомов металлов вглубь приповерхностного слоя диэлектрика.

Известный способ повышения адгезии пленок металлов — модифицирование поверхности диэлектриков [1—3]. Наиболее распространено создание механическим или химическим путем ее развитого рельефа, что недопустимо во многих случаях (например, при изготовлении изделий радио- и электронной техники). Оригинальный способ — формирование набухающего приповерхностного слоя полимера, в частности, полиимида, что обуславливает сорбцию ионов металлов и формирование зоны адгезионного взаимодействия глубиной до 30 нм, предложен нами ранее [3, 4]. Улучшить адгезионное взаимодействие можно путем создания на поверхности диэлектрика функциональных групп, способных к ионному обмену и обеспечивающих химическое связывание с атомами металлов, или нанесением адгезионных подслоев из полимеров и металлоорганических соединений [5]. Все перечисленные пути повышения адгезии в системе металл — диэлектрик невозможно реализовать при необходимости металлизировать стекло или керамику в изделиях, подвергающихся воздействию повышенных температур (100 °C и выше) при их изготовлении или эксплуатации.

Цель данного исследования — разработка способа модифицирования поверхности силикатного стекла, обеспечивающего осаждение из растворов пленок меди и никеля толщиной до нескольких микрометров с хорошей адгезией к подложке, и изучение природы адгезионного взаимодействия в системе стекло — металл.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве диэлектрической подложки использовали кальциево-натриевые силикатные стекла с гладкой поверхностью. Перед химическим осаждением

пленок меди или никеля подложки подвергали очистке и травлению, а затем проводили модифицирование поверхности стекла, нанесение металлических частиц палладия — катализатора восстановления металлов, последовательной обработкой в растворах SnCl_2 и PdCl_2 [1—4, 6].

Травление стеклянных подложек после обезжиривания проводили в 6 моль/л растворе NaOH . Новой операцией в подготовке поверхности стекла к осаждению металлов была обработка в коллоидном растворе $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который получали путем медленного гидролиза силиката натрия в воде. Концентрация силиката натрия в исходном растворе составляла 0,2—0,5 моль/л. В качестве стабилизатора коллоидного раствора использовали четвертичные аммониевые основания. Пленки металлов толщиной 0,06—0,30 мкм осаждали из слабокислого и щелочного гипофосфитных растворов никелирования и щелочного раствора меднения, составы которых даны в работе [2]. Тонкие металлические слои доращивали путем химического осаждения никеля и электрохимического осаждения меди до толщины 3—6 мкм.

Микроструктуру адгезионного подслоя и коллоидные частицы в объеме растворов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборах ЭМ-125 и LEO-906 E. Коллоидные растворы препарировали прямым методом, нанося каплю раствора на коллодиевую пленку-подложку. Микроструктуру поверхности стекла изучали, препарируя образцы методом реплик с растворением подложки в концентрированной плавиковой кислоте. Химический состав поверхности на различных стадиях обработки подложки изучали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе ЭС-2401 с рентгеновским MgK_α -излучением ($h\nu = 1253$ эВ). Адгезионную прочность системы пленка металла — подложка определяли, измеряя усилие отрыва пленки, а также оценивали косвенным путем, отслаивая пленки с помощью клейкой ленты или нанесением сетки царапин на расстоянии 0,5 мм друг от друга.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке способа нанесения адгезионного подслоя на основе коллоидных частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ важным представлялось подобрать способ травления стекла, определяющий микрорельеф поверхности и концентрацию участвующих в адгезионном взаимодействии функциональных групп (в данном случае Si—OH), а также метод приготовления устойчивого коллоидного раствора $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, способного сформировать нанослой коллоидных частиц, имеющий хорошую адгезию к стеклу и способствующий формированию равномерной островковой пленки гидроксосоединений олова в соответствии с требованиями, предъявляемыми к этим пленкам при металлизации диэлектриков.

Из нескольких вариантов травления (хромовые смеси, растворы HF в присутствии и отсутствии NH_4F , щелочные растворы) мы выбрали обработку в 6 моль/л растворе NaOH , поскольку она обеспечивала наибольшую адгезию пленок никеля и меди к стеклу. ПЭМ-исследование реплик поверхности стекол после травления показало, что после обработки в растворе NaOH создается равномерный волнистый рельеф (рис. 1, б), а в других растворах вытравливаются одиночные расположенные далеко друг от друга ямки травления.

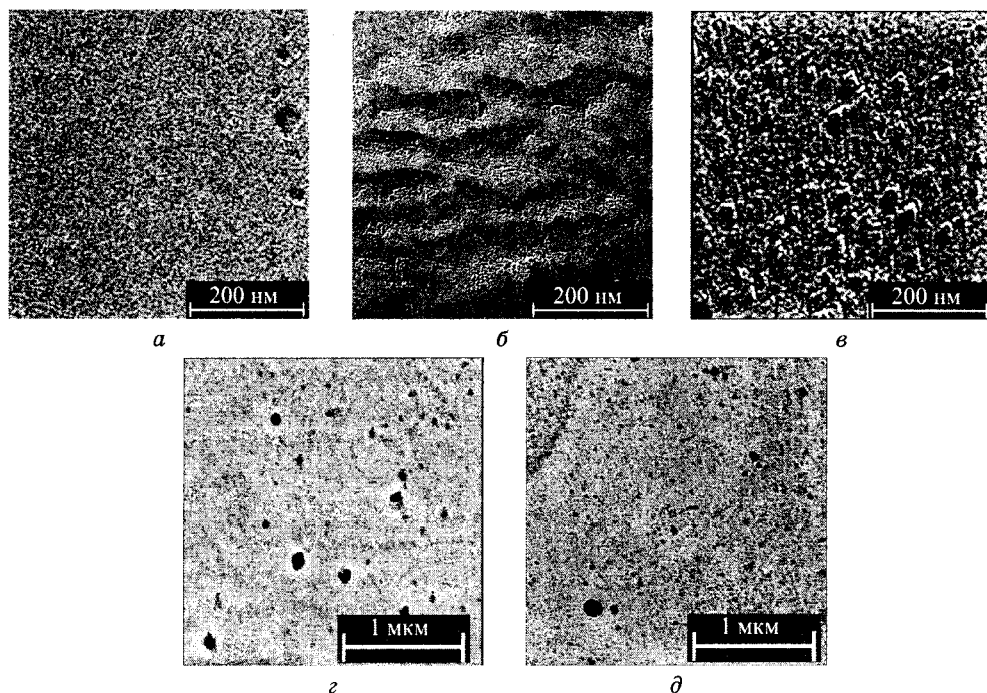


Рис. 1. ПЭМ-снимки поверхности стекла:

a — исходной; *б* — после травления в растворе NaOH; *в*—*д* — после травления в растворе NaOH и обработки: *в* — раствором $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *г* — раствором SnCl_2 , *д* — растворами $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и SnCl_2

Для получения частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ определенных размеров и формы, пригодных для формирования на стекле адгезионного подслоя, был синтезирован ряд растворов с различной концентрацией силиката натрия, добавками и pH. Установлено, что в зависимости от условий синтеза, могут формироваться сферические, иглоподобные, дендритообразные частицы размерами от 10 до 300 нм. Наилучшими свойствами обладал адгезионный подслей, получаемый при обработке стекла в коллоидных растворах с исходной концентрацией Na_2SiO_3 0,2—0,5 моль/л и pH 11,0—11,5, содержащих сферические частицы. Основная масса частиц (около 97 %) имеет размеры, не превышающие 50 нм, а 85—90 % из них — менее 25 нм (рис. 2, *a*). Распределение частиц по размерам существенно не изменяется в течение 30 сут хранения раствора и более.

На рис. 3 представлены кривые зависимости толщины пленок (*L*) меди и никеля от длительности осаждения. Последние точки на кривых 1, 4 и 5 соответствуют предельной толщине покрытий. Эти данные свидетельствуют о том, что скорость роста пленок на стекле в отсутствие слоя частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ убывает от 3 до 0,5 мкм/ч в следующей последовательности: осаждение никеля из щелочного раствора → осаждение никеля из слабокислого раствора → осаждение меди. Пленки никеля и меди, полученные из щелочных растворов, отслаиваются после достижения толщины ~ 0,04 мкм, а никеля, осажденного из слабокислого раствора, — после 0,45 мкм. В случае стекла с нанесенной на него

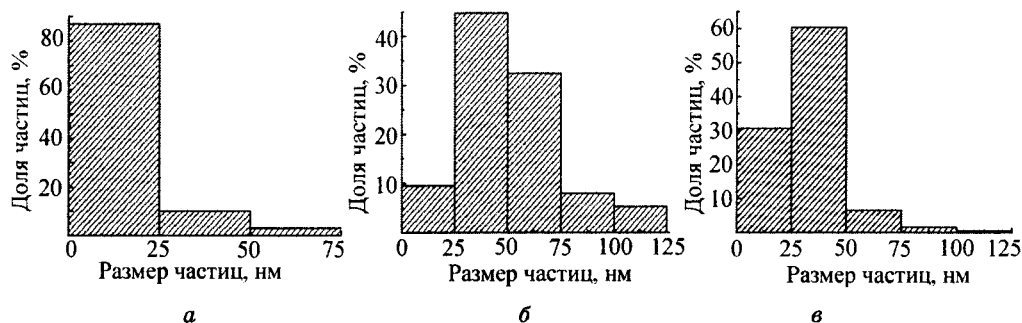


Рис. 2. Гистограммы, отражающие частотно-размерные характеристики частиц:

а — в коллоидном растворе $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, б — соединений Sn(II) на поверхности стекла, в — соединений Sn(II) на адгезионном подслое $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

пленкой наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сохраняются те же соотношения скорости осаждения пленок металлов и их предельной толщины, но значения этих величин в 1,3—1,8 раза больше. С адгезионным подслоем частиц наибольшая толщина пленки металла составляет 0,6 мкм при химическом осаждении никеля из слабокислого раствора. Такие пленки, в отличие от осажденных на стекло без подслоя, имеют хороший внешний вид, равномерные и зеркальные; они электропроводны и могут доращиваться до толщины 3—5 мкм путем электрохимического осаждения меди или химического осаждения никеля, а также они не отслаиваются липкой лентой и при нанесении сетки царапин. На свойства адгезионного подслоя влияет длительность обработки травленого стекла в коллоидном растворе $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Так, скорость осаждения пленок меди и никеля и их предельная толщина проходят через максимум при обработке в течение 20—40 мин.

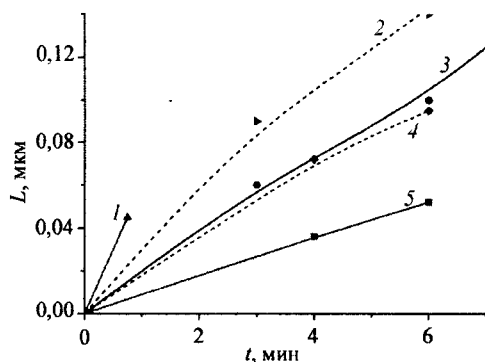


Рис. 3. Зависимость толщины слоя металла от времени его осаждения:

1 — осаждение из щелочного раствора никелирования; 2, 3 — слабокислого раствора никелирования; 4, 5 — раствора меднения; 1, 3, 5 — без обработки коллоидным раствором $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 2, 4 — после нанесения на стекло адгезионного подслоя

Измерение адгезионной прочности системы стекло — пленка металла методом отрыва пленки металла от подложки показало, что тонкие пленки никеля (толщиной 60—100 нм), осажденные на стекло с нанесенным на него адгезионным подслоем из частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, имеют адгезию к подложке выше 1,5—3,0 МПа. Пленки никеля толщиной 1,8—1,9 мкм, полученные доращиванием первоначальных тонких никелевых слоев путем химического осаждения никеля из слабокислого раствора, имеют адгезию, превышающую 1,5 МПа. Адгезия пленок меди толщиной 6 мкм, полученных при электрохимическом доращивании тонких пленок никеля

превышает 2,4 МПа. Без модифицирования поверхности стекла наночастицами $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ адгезионная прочность системы пленка никеля (меди) — стекло после доразмивания слоев металла до указанной толщины не превышает 0,9 и 1,5 МПа соответственно.

Причиной слабого адгезионного взаимодействия пленок металла с подложкой в отсутствие адгезионного подслоя может быть недостаточное число частиц соединений олова, адсорбированных гладкой химически инертной поверхностью стекла и отвечающих за формирование на этой поверхности частиц палладия. Так, данные ПЭМ-исследования показывают, что на поверхности стекла сорбируется не более $(2-3) \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$ частиц соединений олова (рис. 1, з) с размерами большей части из них $\sim 25-75 \text{ нм}$ (рис. 2, б), причем их распределение по подложке неравномерное. Для сравнения, на поверхности полиимида в случае, когда обеспечивается хорошая адгезия пленок металла, количество адсорбированных частиц в 50—60 раз больше, а их размеры составляют 5—15 нм [3, 4].

ПЭМ-исследование поверхности стекла после щелочного травления и нанесения адгезионного подслоя показало, что в результате осаждения наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ площадь поверхности подложки возрастает вследствие формирования нанозернистой пленки (рис. 1, в). Созданный таким образом подслоя способствует увеличению числа адсорбированных частиц соединений олова до $1 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ (рис. 1, д), причем размеры частиц составляют $\sim 20-50 \text{ нм}$ (рис. 2, в).

Исследование методом РФЭС поверхности стекла на различных стадиях его обработки показало, что после адсорбции частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит сдвиг пика $\text{Si } 2p$ на 0,3 эВ в сторону более высоких энергий, уменьшение полуширины пика с 2,4 до 2,0 эВ и увеличение его интенсивности на 28 % в сравнении с исходным стеклом (рис. 4). Сдвиг положения пика может быть следствием присутствия на поверхности стекла с адгезионным подслоем диоксида кремния в гидратированном состоянии, в отличие от диоксида кремния в стекле [7]. Уменьшение полуширины пика может свидетельствовать о том, что соединения кремния становятся более однородными по составу. После обработки стекла с нанесенным на его поверхность адгезионным подслоем раствором SnCl_2 полоса $\text{Si } 2p$ сдвигается в сторону более низких энергий. Данный факт может свидетельствовать о формировании связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$, так как олово менее электроотрицательно, чем кремний. Таким образом, можно утверждать, что нанесение адгезионного подслоя обеспечивает формирование химических связей между стеклом и осаждаемым металлом и увеличение площади адгезионного контакта.

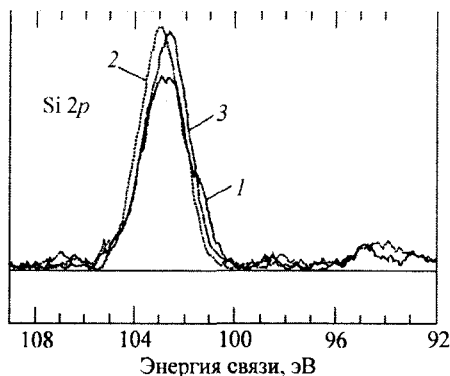


Рис. 4. РФЭС-спектры поверхности стекла:

- 1 — после щелочного травления,
- 2 — нанесения подслоя наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 — травления, нанесения слоя частиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и обработки в растворе SnCl_2

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ модифицирования поверхности силикатного стекла, заключающийся в формировании на его поверхности адгезионного подслоя наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при обработке стеклянных подложек после щелочного травления в коллоидном растворе поликремниевых кислот.

2. Установлено, что нанесение такого подслоя обеспечивает получение сплошных равномерных пленок никеля и меди толщиной 2—3 мкм и увеличение их адгезии, в частности для никеля до величины, превышающей 2,4 МПа, против 0,9 МПа для необработанных образцов.

3. Показано, что повышение адгезии пленок меди и никеля к стеклу обусловлено химическим взаимодействием атомов осаждаемого из раствора металла с активными группами нанесенного на поверхность стекла слоя наночастиц поликремниевых кислот и увеличением шероховатости поверхности подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electroless Plating: Fundamentals & Applications / Ed. by G. O. Mallory, J. B. Hajdu. American Electroplaters and Surface Finishers Society: Orlando F 1, 1990. 273 p.
2. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
3. Vorobyova T. N. // J. Adhes. Sci. and Technol. 1997. Vol. 11, № 2. P. 167—182.
4. Рева О. В., Воробьева Т. Н. // Ж. прикл. химии. 1998. № 3. С. 498—502.
5. Химия привитых поверхностных соединений. М., 2003. 589 с.
6. Sviridov V. V., Gaevskaya T. V., Stepanova L. I., Vorobyova T. N. // Chemical problems of the development of new materials and technologies: Coll. art. Minsk, 2003. Vol. 1. P. 9—59.
7. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М., 1987. 600 с.

УДК 544.77.022.823+537.622

Т. А. ШИЧКОВА, Г. Г. ЭМЕЛЛО, Л. А. БАШКИРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАНГАНИТОВ СИСТЕМЫ (1 - x)La_{0,6}Pb_{0,4}MnO₃-xNd_{0,6}(Sr_{0,7}Pb_{0,3})_{0,4}MnO₃, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В настоящее время продолжается поиск новых методов синтеза конструкционной и функциональной керамики, среди которых часто встречаются методы с использованием жидких растворов [1—4]. К таким методам относится и золь-гель технология, разработке которой (для синтеза твердых растворов манганитов лантана) посвящен ряд наших работ [5—9].

Цель данной работы — синтез твердых растворов манганитов квазидвойной системы $(1 - x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0$)

с использованием золь-гель метода, определение параметров кристаллической решетки, исследование их магнитных и электрических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Отличие золь-гель технологии получения твердых растворов манганитов от традиционной керамической (оксидной) состоит в том, что в качестве исходного материала, подвергающегося термообработке, используются порошки ксерогелей. Приготовление порошков ксерогелей исследуемых составов золь-гель методом описано ранее в [6]. В этой работе синтезированы порошки ксерогелей трех составов, соответствующих по стехиометрическому соотношению компонентов твердым растворам $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ с $x = 0,0; 0,5; 1,0$. Для осуществления твердофазных реакций порошки ксерогелей прессовали в таблетки и обжигали на воздухе в течение 1 ч при 500, 700, 900 и 1100 °C.

Размер частиц порошков ксерогелей и синтезированных после термообработки твердых растворов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Jeol JSM 5610LV (ускоряющее напряжение электронной пушки 30 кВ). Изучение фазового состава обожженных образцов проводили на установке ДРОН-2 в CuK_α -излучении (Ni-фильтр, скорость записи 1 град/мин). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовали информацию, приведенную в картотеке JCPDS. Вычисление параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки образцов твердых растворов было проведено с помощью соответствующего программного обеспечения. Исследование температурной зависимости удельной намагниченности насыщения проводили методом Фарадея в поле 5 кЭ в интервале температур 100—400 К. Электропроводность образцов измеряли на воздухе при 293—1000 К четырехзондовым методом с использованием серебряных электродов. Нагрев осуществляли в печи сопротивления, измерения проводили в динамическом режиме со средней скоростью нагрева и охлаждения 3 К/мин. Значение энергии активации электрического сопротивления рассчитывали по линейным участкам зависимостей $\ln R = f(1/T)$ в интервале температур 300—1000 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЭМ-исследование порошков ксерогелей, а также порошков твердых растворов, синтезированных после термообработки на воздухе в течение 1 ч при 700 и 900 °C, позволило установить, что размеры зерен в порошках ксерогелей не превышают 0,1 мкм, и в них хорошо просматриваются границы частиц, имеющих более высокую степень дисперсности. Термообработка приводит к тому, что структура порошка становится более мелкозернистой и однородной, при этом нанодисперсность сохраняется.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что процессы кристаллизации в образцах независимо от их состава начинаются при 400—500 °C, и уже после термообработки спрессованных в таблетки порошков в течение всего 1 ч при 700 °C происходит образование фазы соответствующего твердого раствора с четкими признаками структуры перовскита. Высокая дисперсность исходных прекурсоров (порошков ксерогелей) является одной из причин высокой

реакционной способности и приводит к существенному снижению температуры начала твердофазных реакций. Отметим, что при керамическом методе получения твердых растворов манганитов необходимо проводить более длительную термообработку (~ 5—6 ч) при 1200—1300 °С. Характер искажения и параметры кристаллической решетки синтезированных золь-гель методом манганитов приведены в таблице.

Параметры кристаллической решетки и магнитные характеристики синтезированных золь-гель методом* порошков твердых растворов $(1 - x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$

Значение x	Симметрия	a , Å	b , Å	c , Å	σ_{100} , Гс · см ³ /г	μ_{100} , μ_B	$\sigma_{\text{теор}}$, Гс · см ³ /г	$\mu_{\text{теор}}$, μ_B
0,0	Гексагональная	5,510(1)	—	13,417(1)	73,5	3,53	74,7	3,6
0,5	О'-орторомбическая	5,471(2)	5,492(1)	7,712(2)	78,4	3,54	79,1	3,6
1,0	О'-орторомбическая	5,472(1)	5,475(1)	7,683(1)	80,5	3,42	84,2	3,6

*Синтезированы после обжига при температуре 900 °С в течение 1 ч.

Особый интерес представляло изучение температурной зависимости удельной намагниченности и электрической проводимости образцов твердых растворов системы $(1 - x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ с $x = 0,0; 0,5; 1,0$, синтезированных золь-гель методом, и сравнение полученных данных с результатами для образцов, полученных по традиционной керамической технологии.

Установлено, что измеренная при 100 К величина удельной намагниченности σ_{100} зависит от состава твердого раствора (значения x) и температуры обжига (температуры синтеза твердого раствора). Так, значение σ_{100} независимо от состава твердого раствора увеличивается с повышением температуры термообработки образцов (рис.1).

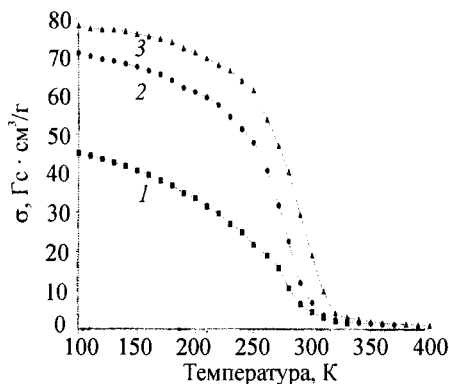


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения твердого раствора $0,5\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - 0,5\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, полученного после обжига порошков соответствующего состава на воздухе в течение 1 ч при температуре: 1 — 700 °С, 2 — 900 °С, 3 — 1100 °С

Как и следовало ожидать, с повышением температуры обжига увеличивается магнитная однородность образцов. При этом удельная намагниченность насыщения σ_{100} достигает максимального значения после обжига при 900 и 1100 °С. Следует отметить, что значения σ_{100} , полученные для твердых растворов, синтезированных с использованием золь-гель технологии при этих температурах за 1 ч, для всех значений x были выше, чем для образцов твердых растворов тех же составов, полученных керамическим методом после многочасового обжига при 1200 °С (рис. 2). Интересным является также тот факт, что экспериментально измеренная величина удельной намагниченности насыщения σ_{100} и рассчитанная по ее значению намагниченность одной формульной единицы

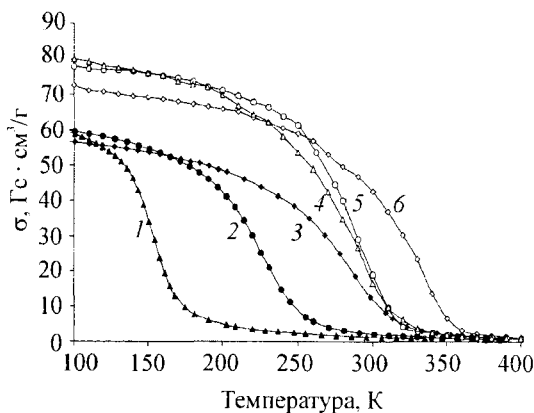


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, синтезированных керамическим методом при 1200 °С 6 ч (1—3) и золь-гель методом 1 ч при 1100 °С (4—6):
 1, 4 — $x = 0,0$; 2, 5 — $x = 0,5$; 3, 6 — $x = 1,0$

n_{100} (выраженная в магнетонах Бора) для образцов твердых растворов системы $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, полученных золь-гель методом, отличаются от теоретически рассчитанных при 0 К ($\sigma_{\text{теор}}$ и $n_{\text{теор}}$) не более, чем на 3—5 % (см. таблицу). В то же время для образцов аналогичного состава, полученных по керамической технологии, это различие составляет 25—30 %.

Определенная путем экстраполяции кривых температурной зависимости удельной намагниченности насыщения на ось температур точка Кюри (температура фазового перехода из ферро- в парамагнитное состояние T_K) для синтезированных твердых растворов оказалась выше комнатной и значительно превысила T_K для аналогичных по составу образцов, полученных керамическим методом (рис. 2).

Так, величина T_K для порошков твердых растворов, синтезированных при 900 °С при любом значении x была такой же, как и для синтезированных при 1100 °С, и составляла 360 К для $x = 0$ и 320 К для $x = 1$, а для керамических образцов аналогичного состава T_K была 310 К и 180 К соответственно.

Результаты измерения температурной зависимости электрического сопротивления образцов показывают, что все полученные золь-гель методом твердые растворы манганитов при температурах выше комнатной имеют полупроводниковый тип проводимости (рис. 3). По-видимому, температура фазового перехода металл — полупроводник синтезированных твердых растворов манганитов лежит ниже комнатной и не совпадает с температурой перехода из ферро- в парамагнитное состояние, т. е. с их температурой Кюри.

Следует отметить также отсутствие гистерезиса на кривых температурной зависимости электрического сопротивления при нагревании и охлаждении, что свидетельствует о равновесном состоянии образцов в ходе проводимого эксперимента.

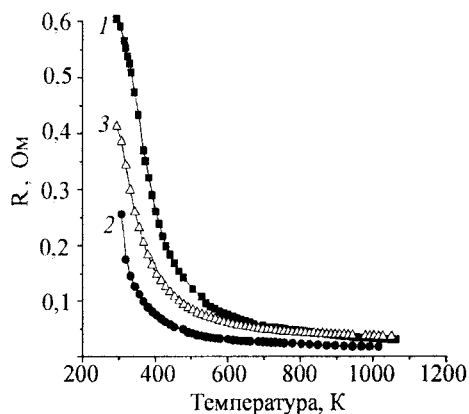


Рис. 3. Температурная зависимость электрического сопротивления твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$: 1 — $x = 0,0$; 2 — $x = 0,5$; 3 — $x = 1,0$ (синтезированы после обжига порошков соответствующего состава на воздухе в течение 1 ч при 1100°C)

С использованием уравнения $R = R_0[\exp(E_a/RT)]$, преобразованного в логарифмическую зависимость, была определена энергия активации электрического сопротивления твердых растворов $(1-x)\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3-x\text{Nd}_{0.6}(\text{Sr}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_{0.4}\text{MnO}_3$ для всех x . Значение E_a составило $\sim 0,11$ эВ, что хорошо согласуется со значением для соответствующих по составу твердых растворов, синтезированных керамическим методом.

ВЫВОДЫ

Разработанный золь-гель метод позволяет не только на $200\text{--}300^\circ\text{C}$ понизить температуру начала твердофазных реакций и сократить время синтеза твердых растворов манганитов, содержащих свинец (что дает возможность уменьшить потери свинца из-за возможной сублимации), но и получать нанодисперсные образцы, превосходящие керамические по величине удельной намагниченности насыщения и значению температуры Кюри.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михалева Е. В., Васильев В. Г., Носов А. П. и др. // Химия твердого тела и функциональные материалы: Тез. докл. Всеросс. научн.-практ. конф. Екатеринбург, 2000. С. 243.
2. Зубковская В. Н., Вишняков А. В., Филатов А. В. и др. // Ж. неорганич. химии. 2000. Т. 45, № 4. С. 575—580.
3. Licci F., Turilli G., Ferro P., Ciccarone A. // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86, № 3. P. 413—419.
4. Антипов А. Б., Григорьев А. Н., Гаршев А. В., Кауль А. Р. // Неорганич. материалы. 2004. Т. 40, № 6. С. 756—761.
5. Башкиров Л. А., Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г., Курган С. В. // Тр. БГТУ. Сер. 3. Мн., 2002. Вып. X. С. 61—68.
6. Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г. // Тр. БГТУ. Сер. 3. Мн., 2003. Вып. XI. С. 17—26.
7. Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г., Башкиров Л. А., Юрко В. А. // Тр. БГТУ. Сер. 3. Мн., 2004. Вып. XII. С. 37—43.
8. Shitchkova T., Emello G., Bashkirov L. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Rev. and Short Not. to Nanomeet. 2005. P. 428—430.
9. Shitchkova T., Emello G., Bashkirov L. // Functional Materials: ICFM-2005: Abstr. Intern. Conf. Ukraine, Crimea, Partenit., 2005. P. 123.

УДК 546.4'39'185

Е. В. ГРУШЕВИЧ, А. Ф. СЕЛЕВИЧ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЕ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ

Возрастающие требования к огнеретардантам полимерных материалов инициируют поиск новых соединений, проявляющих высокие огнезащитные свойства. Перспективно использование в качестве специальных добавок, снижающих горючесть полимерных композиций, двойных конденсированных фосфатов металла-аммония [1, 2]. В НИИ ФХП БГУ разработан эффективный способ получения соединений этого класса путем взаимодействия соединений металлов с полифосфатом аммония [3], который позволяет синтезировать фосфаты с анионами различного строения: моно-, ди-, три-, тетра-, поли-, цикло- и смешанные по аниону соединения [4—6]. С помощью данного метода синтезированы новые соединения, которые не удавалось получить другими известными способами.

Ранее, на примере систем $Mg(OH)_2-NH_4PO_3$ и $CaCO_3-NH_4PO_3$, нами изучены закономерности кристаллизации фосфатов магния и кальция в расплаве полифосфата аммония [7, 8]. При этом были синтезированы два новых соединения — полифосфаты $Mg(NH_4)_2(PO_3)_4$ и $Ca(NH_4)_2(PO_3)_4$.

Цель настоящей работы — изучение общих закономерностей кристаллизации фосфатов стронция и бария в расплаве полифосфата аммония в интервале температур 300—500 °С, определение условий образования как известных, так и впервые синтезированных двойных аммонийсодержащих конденсированных фосфатов, средних цикло- и полифосфатов соответствующих металлов, а также установление закономерностей кристаллизации фосфатов в системах $MO-NH_4PO_3$ в ряду щелочноземельных металлов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали аналитически чистые $Sr(NO_3)_2$, BaO и NH_4PO_3 (ПФА). Мольное соотношение компонентов в исходных смесях изменялось от 1 : 1 до 1 : 8, т. е. от стехиометрических до составов со значительным избытком ПФА. Взаимодействие соединений металлов с ПФА проводили при прогреве смесей заданного состава в фарфоровых тиглях в диапазоне температур 300—500 °С. Синтезированные соединения, при необходимости, отмывали от избытка фосфатов аммония водой, промывали уксусом и сушили на воздухе. Контроль взаимодействия веществ в ряде случаев осуществляли с помощью визуального микрокристаллооптического (микроскоп ERGAVAL) и рентгенофазового анализа (РФА). Соединения идентифицировали с привлечением РФА (дифрактометр HZG 4A, CuK_α -излучение, Ni-фильтр), количественной тонкослойной хроматографии (КТСХ), комплекс-

ного термического анализа (КТА; дериватограф OD-103 «МОМ»; скорость подъема температуры 5 °С/мин, навеска 200 мг) и химического анализа (ХА). Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого фосфорованадиевомолибденового комплекса [9], азота — по методу Кьельдаля, бария — гравиметрически [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные взаимодействия ПФА с нитратом стронция и оксидом бария приведены в табл. 1 и 2.

Как следует из данных табл. 1, при взаимодействии нитрата стронция с ПФА при соотношении компонентов 1 : 1 при температуре 300 и 400 °С образуется только одного кристаллическое соединение — дифосфат стронция $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. При этом вначале взаимодействия формируется аморфная фаза, представляющая собой смесь фосфатов стронция-аммония переменного состава.

При всех других соотношениях компонентов при 300 °С на начальном этапе кристаллизуется двойной циклотетрафосфат стронция-диаммония $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, а затем полифосфат стронция $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$. При этом при соотношении 1 : 8 на промежуточном этапе (время прогрева 4 и 12 ч) отмечается формирование гомогенного расплава.

При 400 °С в смесях с соотношением компонентов 1 : 3 и 1 : 5 фиксируется образование только $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$, а в композиции с соотношением 1 : 8 кристаллических фосфатов не образуется.

Таблица 1

Состав кристаллических фосфатов стронция в системе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{PO}_3$

$t, ^\circ\text{C}$	Время прогрева, ч	Мольное соотношение $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 : \text{NH}_4\text{PO}_3$			
		1 : 1	1 : 3	1 : 5	1 : 8
300	0,5	аморфная фаза	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
	1,0	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
	3,0	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
	4,0	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{NH}_4)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	расплав
	12,0	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	расплав
	20,0	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$
400	5*	аморфная фаза	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	расплав
	10*	аморфная фаза	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	расплав
	1,0	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	расплав
	25,0	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	расплав

* Время в минутах.

Таблица 2

Состав кристаллических фосфатов бария в системе $\text{BaO} - \text{NH}_4\text{PO}_3$

$t, ^\circ\text{C}$	Время прогрева, ч	Мольное соотношение $\text{BaO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$			
		1 : 1	1 : 3	1 : 5	1 : 8
300	1,0	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$, $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$
	2,0	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$, $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$, $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$, $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$
	3,0	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$
	5,0	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
	6,0	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
	9,0	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
	25,0	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
	170,0	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
400	5*	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$
	10*	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	расплав
	0,5	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
	1,0	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
	25,0	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
500	5*	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$, $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$, $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$
	10*	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
	40*	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$
	60,0	$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$	расплав	расплав	расплав

* Время в минутах.

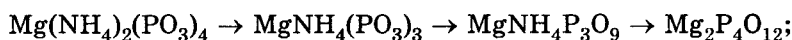
При взаимодействии оксида бария с ПФА в смесях с соотношением компонентов 1 : 1 в интервале температур 300—500 °C на начальном этапе происходит кристаллизация полифосфата дибария-аммония $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$, а затем полифосфата бария $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Следует отметить, что полифосфат $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$ — это новое, впервые синтезированное нами, соединение, об условиях его получения и свойствах сообщалось в работе [11].

Во всех других смесях взаимодействие начинается с кристаллизации полифосфата бария-тетрааммония $\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$. Это соединение также получено нами впервые, благодаря использованию ПФА в качестве фосфатсодержащего

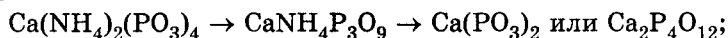
реагента [11]. В условиях эксперимента $\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$ малоустойчив, и во всех изученных составах отмечается его быстрое растворение с последующей кристаллизацией $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$ и далее полифосфата бария $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. При повышении температуры прогрева скорость превращений кристаллических соединений существенно возрастает.

Таким образом, с учетом ранее изученных систем [7, 8] в ходе взаимодействия соединений щелочноземельных металлов с ПФА прослеживаются следующие схемы последовательной кристаллизации фосфатов металлов:

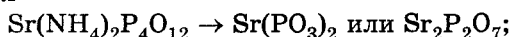
магния



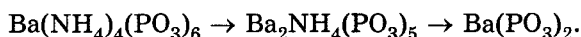
кальция



стронция



бария



Как следует из приведенных схем, в ряду Mg—Ca—Sr—Ba закономерно меняется состав кристаллизующихся двойных конденсированных фосфатов металла-аммония. Так, магний образует полифосфаты магния-диаммония и магния-аммония, а также циклотрифосфат магния-аммония, а кальций — только полифосфат кальция-диаммония и циклотрифосфат кальция-аммония. Для стронция установлена кристаллизация только одного двойного фосфата — циклотетрафосфата стронция-диаммония. Двойные фосфаты бария принципиально отличаются по составу, поскольку барий не образует фосфатов металла-диаммония и металла-аммония. Образованные им двойные фосфаты представлены полифосфатами бария-тетрааммония и дибария-аммония.

Следует отметить, что благодаря использованию ПФА в качестве фосфатсодержащего реагента впервые получены четыре соединения щелочноземельных металлов: $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$, $\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$, $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$. Их кристаллографические характеристики, полученные ранее [11, 12], приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кристаллографические характеристики впервые полученных двойных фосфатов

Соединение	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	$P2_1/n$	11,233(6)	12,738(5)	7,761(4)	101,32(5)
$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	$P2_1/n$	11,412(4)	13,372(8)	7,935(4)	101,73(3)
$\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$	$P31c$	11,1911(2)	—	8,9375(2)	—
$\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$	Pc	8,649(1)	7,312(1)	13,873(2)	128,14(1)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены общие закономерности кристаллизации фосфатов металлов при взаимодействии соединений щелочноземельных металлов с полифосфатом аммония в интервале температур 300–500 °С. Определены оптимальные условия получения (соотношение реагентов, время взаимодействия, температура) ряда новых и некоторых известных двойных аммоний-содержащих конденсированных фосфатов щелочноземельных металлов, а также цикло-, ди- и полифосфатов. Выявлено влияние радиуса катиона щелочноземельного металла на состав кристаллизующихся соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F. et al.* // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Cambridge, 1998. P. 280–289.
2. *Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R.* // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 88–93.
3. *Селевич А. Ф., Левчик Г. Ф., Левчик С. В., Лесникович А. И.* Заявка Республики Беларусь № 260А // Афіцыйны бюлетэнь. 1994. № 3. С. 15.
4. *Selevich A. F., Levchik S. V., Lyakhov A. S. et al.* // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 125. P. 43–46.
5. *Selevich A. F., Lesnikovich A. I.* // Third International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of Abstr. Villeneuve d'Ascq, 1999. P. P114.
6. *Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Khurs K. I. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2002. Vol. 13. P. 227–230.
7. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2004. Вып. 1. С. 16–24.
8. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Ивашкевич Л. С., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 45–51.
9. *Бабко А. К., Пилипенко А. Т.* Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., 1974. 360 с.
10. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 1. М.; Л., 1966. 976 с.
11. *Selevich A. F., Grushevich E. V., Ivashkevich L. S. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 228–233.
12. *Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Grushevich E. V., Lesnikovich A. I.* // Ibid. Vol. 18. P. 93–98.

УДК 621.762:669.24+66.099

**Г. П. ШЕВЧЕНКО, Ю. А. ФЕДУТИК, А. В. ПРУДНИКОВ,
В. Б. ОДЖАЕВ, Н. И. ГОРБАЧУК, А. В. АДАКИМЧИК**

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР ЯДРО(MnO₂) – ОБОЛОЧКА (PSS/PAH–Ni)

Исследование процессов формирования и свойств частиц со сложной структурной организацией является актуальной задачей, поскольку появляются дополнительные возможности управления их характеристиками в результате из-

менения не только состава, но и параметров структуры. Для частиц, состоящих из диэлектрического ядра и металлической оболочки, установлено значительное изменение оптических свойств при регулировании размеров ядра и оболочки [1]. Управление резонансным плазмоном таких структур использовано для создания резонансных ингибиторов фотоокисления, оптических триггеров и сенсоров, основанных на рамановском рассеянии [2].

Следует отметить, что описано формирование тонких металлических оболочек на сферических частицах как методом химического осаждения, так и методом послойной эпитаксии [3—4], однако выбор материалов для формирования таких структур ограничен диоксидом кремния и полистиролом для ядра и серебром и золотом для оболочки. В литературе нет сведений о формировании биметаллических оболочек и оболочек из магнитных материалов, а также практически нет данных о структурах, сформированных на несферических частицах. Не вызывает сомнения важность поиска новых материалов со структурой «ядро — оболочка» в связи с перспективностью их практического применения.

В данной работе представлены результаты формирования гетероструктур MnO_2 (диэлектрическое ядро)—PSS/PAH—Ni (полиэлектролитная металлосодерживающая оболочка) и исследования их свойств. Использование частиц MnO_2 в качестве ядра обусловлено: возможностью воспроизводимого их получения в виде монодисперсных сфер, высокой термической устойчивостью и растворением в более мягких условиях по сравнению с SiO_2 при создании полых металлических оболочек.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для формирования полиэлектролитных слоев использовали натриевую соль полистиролсульфокислоты (PSS, $M_w \approx 70\,000$, Aldrich), полиариламинхлорид (PAH, $M_w \approx 70\,000$, Aldrich) и полидиаллил-диметиламинохлорид (PDADMAC, $M_w \approx 200\,000$, Aldrich). Для синтеза частиц MnO_2 и никелевой оболочки использовали сульфат марганца, гидрокарбонат натрия, хлорид аммония, сульфат никеля и гипофосфит натрия квалификации ч. д. а. без дополнительной очистки.

Получаемые порошки исследовали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (Gemini Leo 1550 и ЭМ-125К), рентгенофазового анализа (ДРОН-2, $\text{CuK}_{\alpha_1\alpha_2}$ -дублет, $\lambda = 1,488\text{ \AA}$). Содержание никеля в образцах определяли фотометрически с диметилглиоксимом [5] и по данным рентгеновской спектроскопии (SEM-EDX приставка электронного микроскопа Gemini Leo 1550).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки гетероструктур MnO_2 —Ni получали химическим осаждением никеля из никель-гипофосфитного раствора химического осаждения металлов (ХОМ) [6] на сферические частицы оксида марганца.

Формирование монодисперсных частиц MnO_2 проводили в два этапа. Сначала по методике, описанной в [7], получали монодисперсные сферические частицы MnCO_3 размером 3,6 мкм (со стандартным отклонением размера не

более 6 %), а затем их прогревали при температуре 400 °С в присутствии кислорода воздуха и паров воды. При разложении и окислении MnCO_3 формируется порошок MnO_2 , состоящий из частиц, имеющих такую форму, размер, распределение по размерам и поверхностную морфологию, как и исходные частицы MnCO_3 (рис. 1, а, б).

Для формирования металлической оболочки из раствора ХОМ частицы MnO_2 предварительно активировали. Сначала их диспергировали в разбавленной соляной кислоте ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 20$), потом промывали дистиллированной водой и на 10 мин помещали в раствор 20 г/л SnCl_2 в 0,1 моль/л HCl , а затем в раствор 0,6 г/л PdCl_2 при $\text{pH} \sim 8$. Активированные порошки промывали дистиллированной водой и помещали в раствор осаждения никеля, который нагревали до рабочей температуры (60 °С) при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Процесс проводили в течение 1 ч. Полученные порошки отделяли от раствора ХОМ, промывали водой, этанолом и ацетоном и сушили при 60 °С в атмосфере аргона.

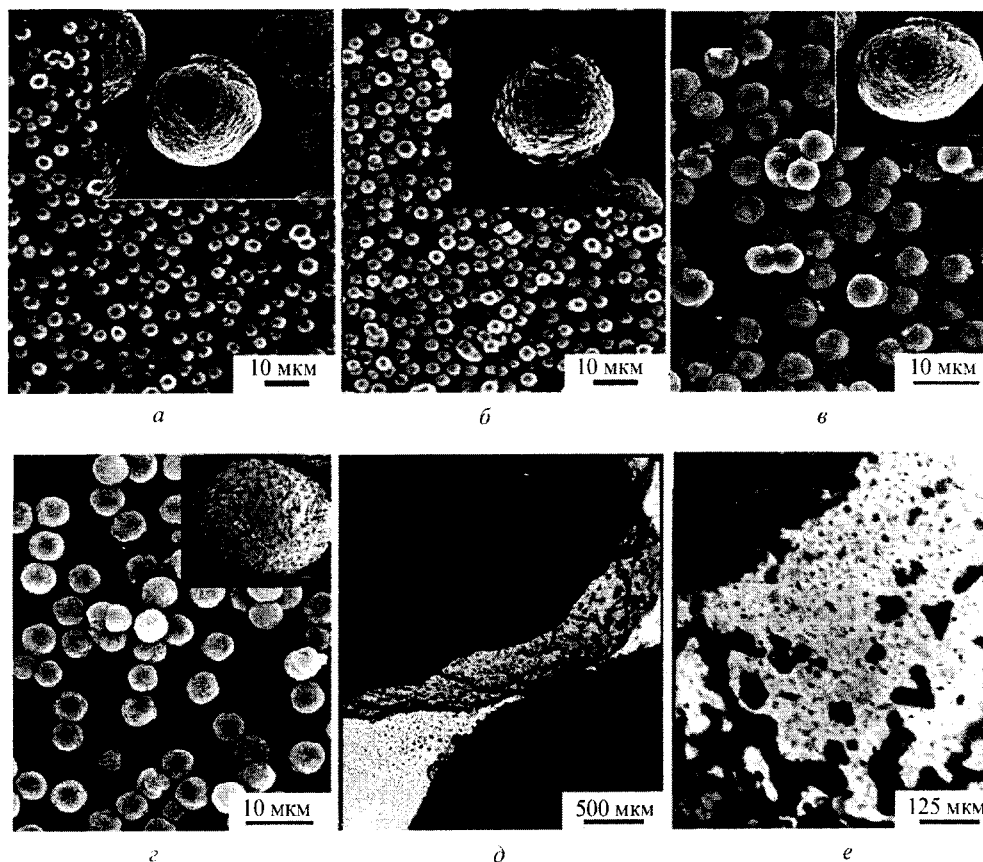


Рис. 1. СЭМ (а—с) и ПЭМ-снимки (д, е):

а — частиц MnCO_3 ; б — MnO_2 ; в — MnO_2 , при осаждении на них никеля; г — частиц MnO_2 с пленкой $(\text{PDADMAC}/\text{PSS})_4$ и осажденным никелем; д, е — пленки $(\text{PAH}/\text{PSS})_4$, содержащей частицы никеля

В соответствии с данными СЭМ (рис. 1, *в*) на активированных описанным выше способом порошках MnO_2 осаждение никеля наблюдается не только на поверхности частиц, но и в объеме порошка (видны отдельные частицы, не связанные с поверхностью MnO_2). Это подтверждается и данными элементного анализа: в объеме образца содержание никеля составляет ~ 12 ат. %, а в отдельных частицах не превышает 1—2 ат. %. По-видимому, это связано с тем, что в процессе активирования частицы палладия формируются не только на поверхности частиц MnO_2 , но и в объеме порошка. Для предотвращения осаждения никеля в объеме порошка поверхность частиц MnO_2 перед активацией модифицировали нанесением полиэлектrolитных оболочек. В качестве полиэлектrolитной пары была выбрана пара PAH/PSS , как наиболее исследованная и стабильная [8, 9]. Формирование полиэлектrolитных оболочек на поверхности частиц MnO_2 проводили методом послойной эпитаксии [8]. В работе [10] показано, что независимо от химической природы ядра (метилформальдегидный латекс, карбонат марганца, карбонат кадмия) толщина одного бислоя PAH/PSS составляет 2 нм, и следовательно, в нашем случае толщина четырех бислойных оболочек — $(\text{PAH/PSS})_4$ — равна 8 нм.

Для активирования порошков MnO_2 , модифицированных полиэлектrolитными оболочками, их помещали в раствор 0,6 г/л PdCl_2 при $\text{pH} \sim 8$, выдерживали 20 мин, промывали водой, а затем добавляли 0,001 моль/л раствор борогидрида натрия. Следует заметить, что аналогичным образом можно активировать порошки MnO_2 частицами никеля.

Активированные порошки помещали в раствор ХОМ, и на их поверхности протекало формирование металлической пленки. В этом случае данные элементного анализа порошка и точечного анализа отдельных частиц совпадают, и согласно данным СЭМ-исследования, все частицы никеля адсорбированы на поверхности темплата (рис. 1, *г*). Оболочка на поверхности частиц MnO_2 представляет собой полиэлектrolитный слой, содержащий частицы никеля размером 20—100 нм (рис. 1, *д—е*). Поверхность частиц после формирования полиэлектrolитной пленки и осаждения металла более гладкая (рис. 1, *г*, врезка) по сравнению с поверхностью частиц MnO_2 (рис. 1, *б*, врезка). На рис. 2 приведены ПЭМ-снимки полых металлических оболочек, полученных из частиц ядро — оболочка после растворения ядра в 0,1 моль/л растворе аскорбиновой и щавелевой кислот при $\text{pH} 4,0$ (в этих условиях растворение никеля не происходит), что является прямым доказательством формирования частиц со структурой ядро — оболочка. При малом содержании никеля (рис. 2, *а, б*) оболочка представляет собой полиэлектrolитную капсулу с распределенными в слое частицами никеля; при увеличении содержания никеля происходит увеличение размера частиц, и они начинают контактировать друг с другом (рис. 2, *в*) с образованием сплошной металлической оболочки (рис. 2, *г*).

Рентгенографическое исследование порошков гетероструктур показало, что ядро частиц состоит из $\alpha\text{-MnO}_2$ со следами фазы $\beta\text{-MnO}_2$, в то время как металлическая оболочка является рентгеноаморфной. Следует отметить, что при увеличении содержания никеля в образцах на их рентгенограммах появляется широкое гало в области $2\theta = 45^\circ$, которое можно отнести к слабозакристаллизованной фазе никеля или его сплава с фосфором.

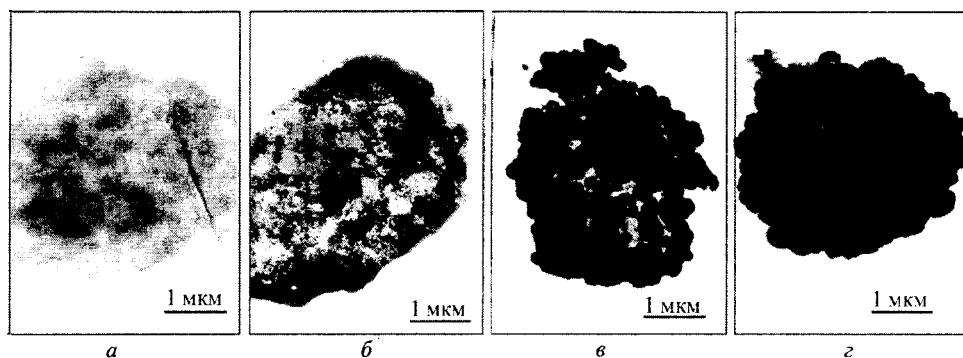


Рис. 2. ПЭМ-снимки полых $(\text{PAH}/\text{PSS})_4\text{-Ni}$ -капсул с содержанием никеля:
а — 0 ат. %, б — 7,5 ат. %, в — 22 ат. %, г — 56 ат. %

Для определения электропроводности порошки гетероструктур прессовали в таблетки толщиной ~ 1 мм. Контактные площадки на поверхности образцов наносили серебряной пастой. Измерения модуля импеданса $|Z|$ и угла сдвига фаз ϕ выполняли на переменном токе в диапазоне частот f от 25 Гц до 1 МГц при комнатной температуре с использованием измерителей импеданса Е7-12 и Е7-20. Зависимость действительной части электропроводности $G = \text{Re}(1/Z)$ от содержания никеля на частоте 1 МГц (рис. 3, а) показывает, что при содержании никеля ~ 52 ат. % наблюдается перколяционный переход диэлектрик — металл, состоящий в резком (до 10^4) увеличении электропроводности композита. На рис. 3, б показаны зависимости мнимой части импеданса $\text{Im}(Z) = X$ от содержания никеля. Перколяционный переход диэлектрик — металл сопровождается изменением знака сдвига фаз между колебаниями тока и напряжения с отрицательных значений для образцов на диэлектрической стороне перехода на положительные для образцов на металлической стороне перехода. Соответственно образцы с содержанием никеля 0,7, 8,0, 22,6 и 44,3 ат. % могут быть представлены эквивалентной схемой замещения, содержащей конденсатор, а с содержанием никеля выше 56,2 ат. % — индуктивность (рис. 3, б).

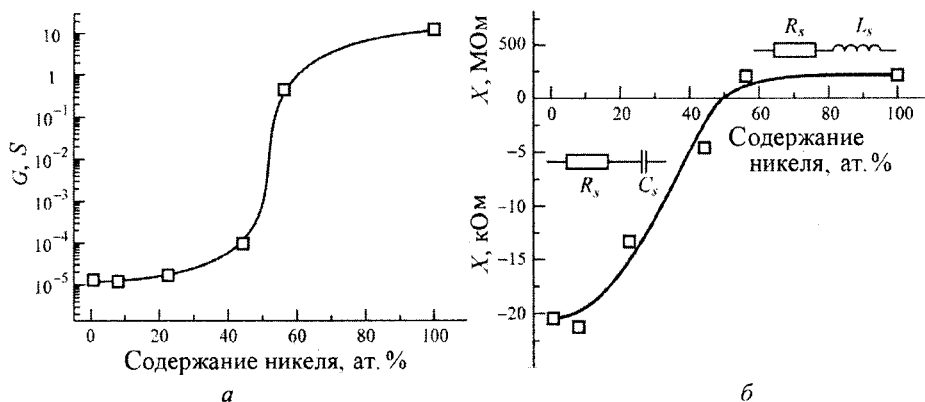


Рис. 3. Зависимости действительной части электропроводности G на частоте 1 МГц (а) и мнимой части импеданса X (б) от содержания никеля

Следует отметить, что на диэлектрической стороне перехода увеличение концентрации никеля приводит к росту измеряемой емкости образцов, а значит эффективной диэлектрической проницаемости композита в целом.

Данные исследования позволяют сделать заключение о том, что при содержании никеля 0,7, 8,0, 22,6 и 44,3 ат. % образцы содержат частицы никеля, изолированные друг от друга полиэлектролитными слоями PAH/PSS, поэтому их низкочастотная электропроводность, в основном, определяется этими слоями. При увеличении содержания никеля от 0,7 до 44,3 ат. % происходит рост концентрации и размера частиц, что сопровождается ростом электрической емкости и суммарной проводимости образцов. На низких частотах сопротивление образцов обусловлено полиэлектролитной матрицей PAH/PSS. На высоких частотах ($f \gg 1/2\pi RC$, где R и C — эффективные значения емкости и электропроводности PAH/PSS) импеданс композитов определяется частицами никеля, непосредственно контактирующими друг с другом.

При содержании никеля ~ 52 ат. % частицы никеля образуют сплошной слой, связывающий омические контакты друг с другом. Формирование «перколяционного» кластера приводит к резкому росту электропроводности и сопровождается изменением знака мнимой части импеданса. Индуктивность образцов обусловлена сложной структурой и разветвленностью «перколяционного» кластера.

ВЫВОДЫ

Разработаны методики получения гетероструктур диэлектрическое ядро — металлическая оболочка при использовании в качестве темплатов монодисперсных сферических частиц MnO_2 и исследована зависимость их электропроводности от содержания никеля. Обнаружено значительное (на 4 порядка) увеличение электропроводности исследуемых гетероструктур в области перколяционного перехода, что делает их перспективными материалами для создания газовых сенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prodan E., Nordlander P., Halas N. J. // Nano Lett. 2003. Vol. 3. P. 1411—1416.
2. Jackson J. B., Westcott S. L., Hirsch L. R. et al. // J. Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 257—259.
3. Chamay C., Lee A., Man S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 7327—7334.
4. Salgueirico-Maceira V., Caruso F., Liz-Marzan L. M. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 10990—10994.
5. Марченко Э. Фотометрическое определение элементов. М., 1971. 501 с.
6. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
7. Федутик Ю. А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн., 2003. Вып. 2. С. 188—199.
8. Antipov A. A., Sukhorukov G. B., Fedutik Y. A. et al. // Langmuir. 2002. Vol. 18, № 17. P. 6687—6693.
9. Yap H. P., Quinn J. F., SM N. G. et al. // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 10. P. 4328—4333.
10. Antipov A. A., Shchukin D. G., Fedutik Y. A. et al. // Colloids and Surfaces A. 2003. Vol. 224, № 1/3. P. 175—183.

УДК 546.73+546.56+546.47:542.913

В. А. ШУМИЛИН, О. В. КОРЫТКО,
Ю. А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ, В. А. СОБЧЕНКО

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА МАТРИЧНЫХ ФЕРРОЦИАНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Проведенные ранее исследования [1, 2] выявили аномальное взаимодействие ионов ^{137}Cs с рядом препаратов ферроцианидов как в виде модельных водно-солевых растворов (*in vitro*), так и в процессе блокирования ионов радиоактивного цезия в организме крыс (*in vivo*). Полученные экспериментальные данные дают повод усомниться в существовании формы $\text{K}_2\text{Э}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в случае ферроцианидов меди, кобальта и цинка [3]. Однако мы располагаем косвенным доказательством того, что форму $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ можно представить в виде соединения состава $3\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где в процессе контакта с ионами Fe^{3+} в первую очередь происходит формирование двойной соли $3\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с последующим изоморфным замещением атомов цинка на атомы железа в решетке $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Именно данная посылка определила цель исследований — создание нового подхода при синтезе так называемых матричных ферроцианидов, где роль решетки-матрицы (ядра) могут выполнять средние ферроцианиды двухвалентных переходных металлов с общей структурой $\text{Э}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или средний ферроцианид железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; периферийная область состоит из $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Именно эта оболочка в основном выполняет функцию фиксации ионов ^{137}Cs .

Синтез подобных препаратов для матриц на основе средних ферроцианидов кобальта, меди и цинка идет в две стадии: сначала формируется соединение $\text{Э}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot m\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а затем — $\text{Э}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot m\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для матричных производных среднего ферроцианида железа достаточно одной стадии при соответствующих условиях синтеза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика синтеза препаратов, состав водно-солевого раствора и определение коэффициентов распределения ионов ^{137}Cs в экспериментах *in vitro* описаны нами в работе [5].

Сравнительный анализ ИК-спектров поглощения препаратов осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Vertex-70 фирмы «Bruker», снабженном ИК-микроскопом, в режиме отражения. Элементный анализ препаратов проводили после предварительного разложения навесок синтезированных препаратов при нагревании с концентрированной серной кислотой с последующим определением на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Elan-9000 фирмы «Perkin Elmer».

В лабораторных исследованиях *in vivo* использовались белые беспородные крысы *Rattus*, самцы массой 200—250 г. Были сформированы одна контрольная и шесть экспериментальных групп по семь животных в каждой. Крысы разных групп содержались в отдельных клетках размером 50 × 30 см с индиви-

дуальными поилками. Температура в помещении, где содержались животные, была 18—22 °С. В состав естественного корма входили: зерно, белый и черный хлеб, творог, мясо. Корм давался через 1 ч после и за 8—10 ч до введения источника радиоактивного цезия, в качестве которого использовали желатиновые таблетки с необходимой активностью по ^{137}Cs . В рацион животных в течение экспериментов вводили по одной желатиновой таблетке на особь в сутки и препараты ферроцианидов — каждому животному (20 мг/кг) в виде водной суспензии объемом 2 мл непосредственно перед скармливанием желатиновых таблеток. Эксперимент проводили в течение 15 сут, после чего измеряли удельный уровень активности животных на откалиброванном по предварительно изготовленному фантому гамма-спектрометре МКС-АТ1315.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные показали (табл. 1, 2), что в случае препаратов всех изученных ферроцианидов имеются составы, характеризующиеся положительными экстремальными значениями коэффициентов распределения ионов ^{137}Cs . Для производных кобальта, меди и цинка такими составами являются $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (1,5\text{—}2,5)\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; для ферроцианидов с матрицей $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ наибольший эффект поглощения цезия достигается в случае состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 16\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Можно предположить, что соединения указанного состава имеют незавершенное фазовое разделение компонентов, кроме того, они характеризуются наличием стерически доступных дефектных структур. В случае увеличенной и уменьшенной молярной доли $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ имеет место фазовое разделение компонентов, этому соответствует резкое снижение коэффициента распределения до значений, близких соответствующим чистому препарату $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Таблица 1

Состав матричных ферроцианидов цинка и кобальта
и соответствующие значения коэффициентов распределения K_d ^{137}Cs

Состав	$K_d(^{137}\text{Cs})$, см ³ /г	Состав	$K_d(^{137}\text{Cs})$, см ³ /г
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 4\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	50 000	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 4\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Сильная пептизация
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 3,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	46 000	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 3,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Пептизация
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 3\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	37 000	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 3\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Слабая пептизация
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 2,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	202 500	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 2,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	116 000
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 2\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	76 500	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 2\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	118 300
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 1,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	140 500	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 1,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	98 700
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	131 500	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	57 200

Таблица 2

Состав матричных ферроцианидов меди(II) и железа(III)
и соответствующие значения коэффициентов распределения $K_d^{137}\text{Cs}$

Состав	$K_d(^{137}\text{Cs})$, см ³ /г	Состав	$K_d(^{137}\text{Cs})$, см ³ /г
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 4,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Сильная пептизация	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times$ $\times 18 \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	140 600
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 4\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Пептизация	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times$ $\times 16\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	153 200
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 3,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Слабая пептизация	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times$ $\times 14 \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	109 800
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 3\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	46 900	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times$ $\times 12 \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	85 100
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 2,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	40 400	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times$ $\times 10 \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	49 600
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 2\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	43 100	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times$ $\times 8 \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	55 000
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times 1,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	205 800	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times$ $\times 6 \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	58 000
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times$ $\times \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	66 000	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times$ $\times 4 \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	53 400

Сравнительный анализ ИК-спектров поглощения препаратов на основе цинка, имеющих матричное соотношение $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, выявил наличие нескольких максимумов на полосе поглощения нитрильной группы ($2155\text{--}2120 \text{ см}^{-1}$) для препарата $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Установленный факт может быть объяснен существованием различных типов π-дативного взаимодействия между атомами азота нитрильной группы и атомами железа и цинка в центрах малых кубов кристаллической решетки. Подобный эффект указывает на формирование смеси ферроцианидов $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, соотношение которых равно 1 : 3, в то время как для синтезированного препарата $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в полосе поглощения нитрильной группы не наблюдается дублетных или триплетных разделений. Это может указывать на формирование в последнем случае новых гибридных структур, с незавершенным фазовым разделением компонентов, имеющих высокоселективные по фиксации ионов радиоактивного цезия межфазные дефектные области.

Весьма показательными являются свойства медно-матричных ферроцианидов. Так, чистый нормальный ферроцианид меди и калий-железо ферроцианид проявляют значительно меньшую скорость ионного обмена в сравнении с образцом $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 1,5\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Для препаратов на основе матриц меди и кобальта дальнейшее увеличение содержания $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в их составе приводит к значительной пептизации и снижению эффективности фиксации цезия.

Данные элементного анализа подтвердили составы препаратов, приведенные в табл. 1 и 2, соответствие моделируемых и истинных структур пре-

паратов. Матричные ферроцианиды с наибольшими значениями коэффициентов распределения ^{137}Cs в дальнейшем обозначены «Белацин». Основу препаратов «Белацин-1, -2» составляет матричный ферроцианид железа(III), а «Белацин-3, -4, -5» — матричные ферроцианиды кобальта, меди и цинка соответственно.

Результаты экспериментальных исследований *in vivo* отражены в табл. 3. Анализ полученных данных показывает, что все разработанные и изученные матричные препараты семейства «Белацин» по средним значениям удельной активности ^{137}Cs в организме крыс являются более эффективными в сравнении с препаратом «Ферроцин». Особенно сильно это проявляется для препаратов «Белацин-1, -2», которые в ~ 1,5 раза эффективнее «Ферроцина».

Таблица 3

Удельная активность ^{137}Cs в организме крыс различных групп

Используемый в группе препарат	Удельная активность, кБк/кг
Контрольная группа (препарат не вводился)	13(1)*
Ферроцин	3,4(8)
Белацин-1	2,1(5)
Белацин-2	2,3(4)
Белацин-3	2,5(4)
Белацин-4	3,0(1)
Белацин-5	2,7(3)

* В скобках указаны стандартные отклонения.

Важно отметить, что в случае применения препаратов «Белацин-1» и «Белацин-2» по итогам 15 сут эксперимента наблюдается шестикратное уменьшение содержания ионов ^{137}Cs в организме крыс по сравнению с контрольной группой животных.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез ряда препаратов ферроцианидов калия-железа на матрицах средних ферроцианидов железа, кобальта, цинка и меди («Белацин»).

2. Изучена эффективность препаратов семейства «Белацин» для выведения радиоактивного ^{137}Cs из организма подопытных крыс. Показано, что эти препараты являются более эффективными по сравнению с российским препаратом «Ферроцин».

3. Разработанные препараты могут использоваться в качестве дезактивирующих средств применительно к ионам ^{137}Cs (очистка контурных вод ядерного реактора и водных сред после дезактивации загрязненных поверхностей, очистка молока; снижение всасывания ^{137}Cs в желудочно-кишечном тракте человека и животных).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумилин В. А., Грицук А. И., Коваль А. Н. и др. // Изв. ГГУ им. Ф. Скорины. 2004. № 3 (24). С. 107—111.
2. Шумилин В. А., Корытко О. В., Грицук А. И. и др. // Изв. ГГУ им. Ф. Скорины. 2005. № 4 (31). С. 28—31.
3. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б. Химия ферроцианидов. М., 1971. 320 с.
4. Шумилин В. А. // Изв. ГГУ им. Ф. Скорины. 2003. № 4 (19). С. 124—130.
5. Корытко О. В., Пролесковский Ю. А., Шумилин В. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 63—68.

УДК 542.91+621.386.8+539.26+546.711:717

**Ж. Н. АКИШЕВА, Ж. И. САГИНТАЕВА,
Ш. Б. КАСЕНОВА, Б. К. КАСЕНОВ, Е. С. МУСТАФИН,
Ж. С. БЕКТУРГАНОВ, М. А. АКУБАЕВА**

СИНТЕЗ НОВЫХ МАНГАНИТОВ СОСТАВА $\text{DyM}^{\text{I}}\text{SrMn}_2\text{O}_6$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K, Cs}$), ИХ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Известно, что многие манганиты обладают уникальными, ценными физическими и физико-химическими свойствами [1—9]. Системы Ln—Mn—O представляют значительный материаловедческий интерес, так как при оптимизации состава у манганитов может возникать колоссальное магнитосопротивление даже при температурах, близких к комнатной [10].

Цель данной работы — синтез, структурная характеристика и исследование термодинамических свойств новых манганитов состава $\text{DyM}^{\text{I}}\text{SrMn}_2\text{O}_6$, где $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K, Cs}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для твердофазного синтеза манганитов при высоких температурах использовали: оксид диспрозия(III) квалификации ос. ч.; оксид марганца(III) и карбонаты щелочных металлов (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3) и стронция (SrCO_3) квалификации х. ч.

Стехиометрические количества исходных реагентов в расчете на конечную формулу манганита $\text{DyM}^{\text{I}}\text{SrMn}_2\text{O}_6$ тщательно перемешивали и подвергали термообработке при 400—1500 °С в силитовой печи. Время термообработки с периодическим перемешиванием при высоких температурах — 20 ч. Для получения равновесных фаз проводили низкотемпературный (400 °С) отжиг в течение 20 ч. Образование равновесных фаз контролировали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2 с использованием CoK_α -излучения с Mn -фильтром.

Индексирование рентгенограмм манганитов проведено методом гомологии. Гомологом служил структурный тип перовскита [11].

Плотность образцов измеряли в стеклянных пикнометрах объемом 5 мл. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол, хорошо смачивающий манганиты и химически инертный по отношению к ним. Измерения повторяли 4—5 раз, результаты усредняли по методике [12].

Индицированием рентгенограмм установлено, что все полученные манганиты кристаллизуются в тетрагональной сингонии; параметры элементарных ячеек представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки и плотность манганитов
 $\text{DyM}^{\text{I}}\text{SrMn}_2\text{O}_6$ (M^{I} — щелочной металл)

Соединение	a , Å	c , Å	V , Å ³	Плотность, г/см ³	
				рентгеногр.	пикнометр.
$\text{DyLiSrMn}_2\text{O}_6$	10,80(8)	18,32(1)	2135,98	5,70	5,57(9)
$\text{DyNaSrMn}_2\text{O}_6$	10,81(2)	19,9(1)	2323,1	5,48	5,3(1)
$\text{DyKsrMn}_2\text{O}_6$	10,78(7)	21,74(1)	2526,3	5,21	5,10(6)
$\text{DyCsSrMn}_2\text{O}_6$	10,82(1)	23,70(9)	2774,6	5,64	5,56(4)

Исследование температурной зависимости теплоемкостей синтезированных манганитов проведено на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 173—673 К в точках через 25 К.

Проверку работы прибора производили на стандарте $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное для него значение мольной теплоемкости $C_p^\circ = 76,0$ Дж/(моль · К) удовлетворительно согласуется с данными [13] (79,0 Дж/(моль · К)).

При каждой фиксированной температуре проводили пять параллельных измерений. Полученные результаты усредняли и обрабатывали методами математической статистики. Для усредненных значений удельной теплоемкости C_p° при каждой температуре через 25 К рассчитывали среднеквадратичные отклонения по формуле:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}},$$

где n — число экспериментов, c_i — измеренное значение удельной теплоемкости, $\bar{c}$ — среднее арифметическое из значений удельной теплоемкости.

Для усредненных значений мольной теплоемкости вычисляли случайную составляющую погрешности Δ° :

$$\Delta^\circ = \frac{\delta t_p}{\bar{C}} \cdot 100 \%,$$

где t_p — коэффициент Стьюдента, для $n = 5$ при $p = 0,95$ и $t_p = 2,78$.

В табл. 2 приведены результаты калориметрического определения теплоемкости синтезированных манганитов.

Таблица 2

Экспериментальные значения удельной и мольной теплоемкостей $\text{DyM}^{\text{I}}\text{SrMn}_2\text{O}_6$
($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K, Cs}$)

T, K	c_p°	C_p°	c_p°	C_p°	c_p°	C_p°	c_p°	C_p°
	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{г}}$
	$\text{DyLiSrMn}_2\text{O}_6$		$\text{DyNaSrMn}_2\text{O}_6$		$\text{DyKSrMn}_2\text{O}_6$		$\text{DyCsSrMn}_2\text{O}_6$	
173	0,41(1)	192(15)	0,55(1)	264(13)	—	—	—	—
198	0,45(1)	209(18)	0,51(1)	245(18)	0,25(1)	122(12)	—	—
223	0,50(1)	229(19)	0,47(1)	227(14)	0,37(1)	181(15)	0,34(1)	202(15)
248	0,56(1)	261(18)	0,56(1)	269(13)	0,52(1)	258(16)	0,40(1)	238(12)
273	0,68(1)	315(16)	0,58(2)	278(24)	0,58(1)	286(20)	0,46(1)	272(22)
298	0,72(2)	333(29)	0,62(2)	296(21)	0,60(1)	296(13)	0,50(2)	296(16)
323	0,79(1)	364(24)	0,66(1)	318(17)	0,66(1)	327(12)	0,53(1)	312(19)
348	0,83(2)	384(28)	0,69(1)	331(15)	0,72(1)	354(19)	0,56(1)	332(15)
373	0,91(1)	419(18)	0,75(2)	360(23)	0,33(1)	166(10)	0,62(2)	365(26)
398	0,69(2)	318(24)	0,79(1)	379(18)	0,55(2)	274(24)	0,58(1)	341(19)
423	0,61(9)	281(12)	0,75(2)	361(22)	0,69(1)	342(19)	0,53(2)	314(28)
448	0,70(2)	323(21)	0,70(2)	333(28)	0,76(2)	376(27)	0,47(1)	280(21)
473	0,72(2)	333(19)	0,68(2)	327(24)	0,81(1)	401(16)	0,52(1)	305(20)
498	0,75(2)	345(29)	0,65(1)	313(15)	0,63(2)	313(24)	0,52(2)	309(28)
523	0,80(2)	369(27)	0,60(1)	289(18)	0,60(2)	297(27)	0,53(1)	312(16)
548	0,59(1)	274(17)	0,56(2)	270(24)	0,56(2)	276(21)	0,54(1)	316(24)
573	0,51(2)	236(20)	0,47(2)	225(20)	0,60(1)	297(14)	0,55(2)	323(28)
598	0,45(1)	209(13)	0,41(1)	195(13)	0,61(2)	302(26)	0,56(2)	328(27)
623	0,48(1)	223(17)	0,62(2)	298(21)	0,68(2)	336(23)	0,56(1)	331(17)
648	0,53(1)	245(11)	0,74(1)	355(19)	0,74(1)	367(16)	0,57(2)	337(25)
673	0,56(1)	259(16)	0,76(1)	362(17)	0,79(2)	391(25)	0,58(1)	341(21)

Из опытных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости манганитов вида

$$C_p^\circ = a + bT = cT^{-2},$$

которые применимы в интервалах ΔT , указанных в табл. 3. Для определения погрешности коэффициентов в уравнениях использовали средние погрешности для всего температурного диапазона.

Таблица 3

Значения коэффициентов температурной зависимости теплоемкости манганитов

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT = cT^{-2}$, Дж/(моль · К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^5$	
DyLiSrMn ₂ O ₆	78(5)	941(64)	15(1)	173—373
	1 446(898)	-2 756(187)	—	373—423
	628(43)	-127(9)	525(36)	423—523
	-8 080(549)	9 226(626)	-9 912(673)	523—598
	1 013(69)	-599(41)	1 593(108)	598—673
DyNaSrMn ₂ O ₆	392(25)	-740(48)	—	173—223
	90(6)	750(48)	15(1)	223—398
	1 473(95)	-1881(121)	548(35)	398—598
	13 569(872)	-13 183(848)	19 633(1263)	598—673
DyKSrMn ₂ O ₆	492(32)	-68(4)	140(9)	198—348
	2 983(197)	-7 555(498)	—	348—373
	3 203(211)	-3 814(251)	—	373—473
	-8 651(570)	11 187(737)	-8 413(554)	473—548
DyCsSrMn ₂ O ₆	-1 172(77)	1 946(128)	-1 149(76)	548—673
	161(11)	646(45)	51,2(3,6)	223—373
	793(56)	-1 146(80)	—	373—448
	500(35)	-128(9)	327(23)	448—673

На кривых зависимости теплоемкости от температуры обнаружены λ -образные пики, вероятно, относящиеся к фазовому переходу II рода: для DyLiSrMn₂O₆ при 373 и 523 К; DyNaSrMn₂O₆ при 398 К; DyKSrMn₂O₆ при 348 и 473 К; DyCsSrMn₂O₆ при 373 К. Найденные фазовые переходы II рода указывают на наличие особых свойств у исследованных манганитов, которые, вероятно, могут быть обусловлены катионными перераспределениями и (или) дефектами Шоттки [14].

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы манганиты щелочных металлов: DyLiSrMn₂O₆, DyNaSrMn₂O₆, DyKSrMn₂O₆ и DyCsSrMn₂O₆. Проведено их рентгенографическое исследование, определены сингония и параметры элементарных ячеек.

2. В интервале температур 173—673 К экспериментально определена изобарная теплоемкость манганитов. Выведены уравнения, описывающие зависимость теплоемкости от температуры. Наличие λ -образных эффектов на кривых зависимости $C_p = f(T)$ объяснено фазовыми переходами II рода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайдук Ю. С., Хартун В. В., Наумович Е. Н., Самохвал В. В. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30, № 6. С. 816—818.
2. Knizek K., Lizak Z., Pollert E. et al. // J. Solid State Chem. 1992. Т. 100, № 2. С. 292—300.
3. Kawano S., Achiwa N., Kamegashira N. // J. Phys. 1988. Т. 49, № 12. P. 829—830.
4. Taguchi H., Nagao M., Shimada M. // J. Solid State Chem. 1988. Т. 76, № 12. P. 284—289.
5. Kobayashi T., Tanizawa H., Endo T., Sato T. // J. Solid State Chem. 1991. Т. 92, №1. P. 116—129.
6. Тихонова А. А., Жук П. П., Тоноян А. А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27, № 2. С. 360—364.
7. Rat R. A., Nahan G. P., Rao C. N. R. // J. Solid State Chem. 1987. Т. 70, № 1. P. 8.
8. Резницкий Л. А. Химическая связь и превращения оксидов. М., 1991. 168 с.
9. Перекалина Т. М., Сивоконь Т. А., Черкезян С. А., Лупиньски И. Э. // ФТТ. 1989. Т. 31, № 9. С. 87—90.
10. Третьяков Ю. Д., Брылев О. А. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2000. Т. 45, № 4. С. 10—16.
11. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. М., 1976. 256 с.
12. Кивилис С. С. Техника измерения плотности жидких и твердых тел. М., 1959. 191 с.
13. Robie R. A., Hewingway B. S., Fisher J. K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵ Pascal) Pressure and at Higher Temperatures. Washington, 1978. 456 p.
14. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1. М., 1988. 558 с.

УДК 630.432

В. В. БОГДАНОВА, О. И. КОБЕЦ, Е. В. БАНАСЕВИЧ

СИНТЕЗ И ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ АММОНИЙНЫХ МЕТАЛЛОФОСФАТОВ

Известно, что дисперсии аммонийметаллофосфатов в водном растворе аммонийных фосфатов являются эффективными ингибиторами горения для древесины, которые нашли практическое применение в качестве огнезащитных составов (ОС) для лесных горючих материалов [1]. Исследование механизма действия ОС на основе аммонийного алюмосиликофосфата (торговое название «Метафосил») с массовым соотношением компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 : \text{NH}_3 = 1,0 : 2,4 : 17,1 : 1,0 : 3,9$ показало [2, 3], что в этом случае прекращение горения целлюлозных материалов обусловлено ингибированием радикальных процессов в газовой фазе летучими соединениями азота, разложением древесины с образованием преимущественно карбонизованных продуктов, а также образованием на поверхности горящей древесины

расплавов и изолирующих покрытий с участием фосфорсодержащих компонентов состава. Сопоставительными исследованиями вклада каждого из указанных процессов в прекращение горения древесины установлено, что доминирующими являются процессы, протекающие в газовой фазе с участием летучих азотсодержащих продуктов.

В работе [4] в результате модифицирования метафосила введением на первой стадии синтеза в реакционную смесь оксидов кальция и магния, а также дополнительного использования в качестве нейтрализующего агента вместо водного раствора аммиака гидроксида натрия установлено, что существует возможность регулирования огнезащитной эффективности состава за счет усиления роли процессов, протекающих в предпламенной зоне конденсированной фазы (К-фазы). Так, при частичной или полной замене оксида цинка на менее дефицитные и экологически безвредные оксиды кальция и/или магния наблюдалось образование вспененных структур, препятствующих переносу тепла к пиролизующемуся горючему материалу. Вместе с тем, несмотря на высокие теплоизолирующие свойства кальций- и магнийсодержащих составов, их огнезащитная эффективность была ниже уровня базового состава. Более низкая огнезащитная эффективность модифицированных составов по сравнению с базовым обусловлена, предположительно, разницей в количестве летучих азотсодержащих ингибиторов горения, поступающих в газовую фазу.

Цель данной работы — дальнейшее модифицирование метафосила для увеличения огнезащитной эффективности и снижения его стоимости. Для этого определяли оптимальную концентрацию азотсодержащего компонента и одновременно продолжили поиск соотношений пленкообразующих и вспенивающих агентов на основе соединений цинка, кальция и магния, ответственных за процессы огнезащиты в конденсированной фазе и влияющих на выход летучих ингибиторов горения в газовую фазу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изолирующие свойства базового и модифицированных составов оценивали по высоте вспученного слоя, образовавшегося в результате прогревания одинаковых количеств ОС при 300 и 350 °С.

Рентгенофазовый анализ исходных и модифицированных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение).

Огнезащитную эффективность определяли по ГОСТ 16363-98 и выражали в процентах потери массы при огневом воздействии на огнезащищенные образцы.

Термическое поведение составов и огнезащищенных опилок исследовали на дериватографе системы Paulic — Paulic — Erdey в условиях повышения температуры со скоростью 6 град/мин от 20 до 600 °С на воздухе.

Поступление азот- и фосфорсодержащих соединений в газовую фазу находили по разности их содержания в исходных и прогретых при 200—350 °С огнезащищенных опилках. Азот определяли методом Тюринга [5], фосфор — спектрофотометрически [6].

Составы синтезировали золь-гель методом, последовательно нейтрализуя металлофосфатные золи растворами жидкого стекла, гидроксида натрия (ГН) и водного раствора аммиака (ГА). Количество жидкого стекла во всех случаях было одинаковым, а массовые соотношения ГА : ГН, в пересчете на NH_3 и Na_2O , варьировали следующим образом: $\text{NH}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 0,9 : 6,6; 2,0 : 3,3; 3,0 : 2,0; 3,9 : 0,0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены соотношения основных компонентов ОС — базового и модифицированных. Составы получены нейтрализацией двух металлофосфатных зольей, в одном из которых весь оксид цинка заменен оксидом кальция (составы 2—5), а в другом — оксид цинка присутствует наряду с оксидами магния и кальция (составы 6—9).

Рентгенографически установлено, что в отличие от базового состава, где обнаруживаются дифракционные максимумы дигидрофосфата аммония и аммоний-цинка фосфата (NH_4ZnPO_4), кристаллическая составляющая модифицированных ОС представляет собой дигидрофосфат натрия (составы 2, 6) или дигидрофосфат аммония (составы 3—5, 7—9).

Таблица 1

Химический состав и огнезащитные свойства базового* и модифицированных ОС

Номер ОС	Массовые соотношения компонентов составов					Вспучивание, мм	Эффективность**, %
	ZnO	MgO	CaO	NH_3	Na_2O		
1	2,4	0	0	3,9	0	2,5	15,6
2	0	0	1,7	0,9	6,6	6,6	44,2
3	0	0	1,7	2,0	3,3	5,0	20,2
4	0	0	1,7	3,0	2,0	6,0	10,0
5	0	0	1,7	3,9	0	1,5	13,7
6	0,8	0,4	0,6	0,9	6,6	7,2	42,5
7	0,8	0,4	0,6	2,0	3,3	6,2	18,7
8	0,8	0,4	0,6	3,0	2,0	4,5	15,2
9	0,8	0,4	0,6	3,9	0	0,5	15,3

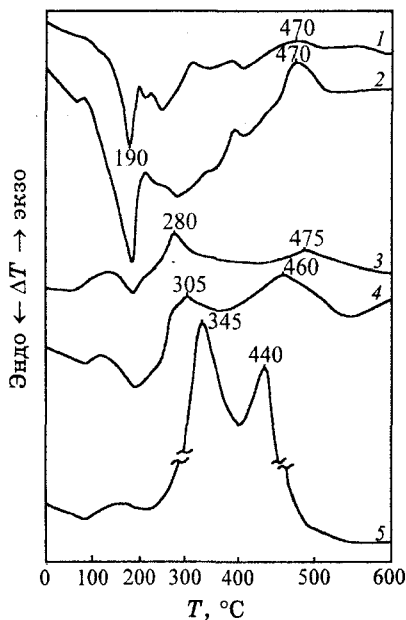
* Базовый состав — состав 1.

** Сухой привес ОС на древесине 8—9 %.

Примечание. Соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 = 1,0 : 17,3 : 1,0$ в базовом и модифицированных составах сохранялось постоянным.

Из данных табл. 1 видно, что в целом наиболее высокую эффективность проявляют составы 4, 5, 8 и 9 с содержанием азота (в пересчете на аммиак) не менее трех массовых долей. Напротив, низкая эффективность, несмотря на образование в К-фазе наиболее высокого вспученного слоя, наблюдается для составов 2 и 6 с малым содержанием азота. Вместе с тем полной корреляции между количеством азота в ОС и его эффективностью также не обнаружено. Например, составы 8 и 9 при различном содержании азота имеют одинаковую эффективность, а состав 4 при более низком содержании азота эффективнее состава 5. Объяснить такое изменение огнезащитной эффективности в ряду составов 4, 5, 8 и 9 можно, по-видимому, не только содержанием в них азота, но и различной вспучивающей способностью. Недостаток азота в составах 4 и 8 компенсируется их способностью к образованию вспененных теплоизолирующих структур. Однако этот компенсирующий эффект не реализуется в составах 2, 3, 6 и 7, в которых содержание азота в 2—4 раза меньше, чем в метафосиле. Таким образом очевидно, что существует определенный баланс вкладов в прекращение горения древесины процессов, протекающих под воздействием ОС в конденсированной и газовой фазах.

Для того чтобы установить причины различной эффективности исследуемых ОС, рассмотрим термическое поведение огнезащитных опилок и данные о количестве летучих соединений азота, поступающих в газовую фазу при прогреве аналогичных образцов.



Кривые ДТА:

1 — метафосил; 2 — состава 4;
3, 4 — опилок, обработанных метафосилом
и составом 4; 5 — исходных опилок

По данным дифференциального термического анализа (ДТА) эффекты на кривых базового и модифицированных ОС (рисунок, кривые 1 и 2) обусловлены, в основном, термическими превращениями дигидрофосфата аммония, являющегося частью этих огнезащитных составов.

Так, эндотермический эффект при 190 °C связан с плавлением моноаммонийфосфата, при дальнейшем повышении температуры (200—400 °C) протекает поликонденсация фосфатного аниона, а экзотермический эффект в области 440—470 °C отнесен к кристаллизации полифосфата аммония [7].

На кривой 5 (рисунок) имеется два экзотермических эффекта: первый — с максимумом при 345 °C обусловлен, согласно [8], термическим разложением древесины и пламенным горением образующихся летучих продуктов термолиза, а второй — с максимумом при 440 °C соответствует процессу гетерогенного

горения обугленного остатка. Эндотермический эффект, соответствующий дегидратации древесины, перекрывается первым экзотермическим эффектом и поэтому на кривой ДТА не проявляется. На дериватограммах огнезащитной древесины не обнаруживают эффекты, присущие индивидуальным огнезащитным составам. В присутствии ОС характер термического разложения опилок изменяется: резко снижается интенсивность и изменяется положение максимумов экзопиков. Первый максимум на кривой ДТА для огнезащитной древесины наблюдается при более низких температурах, что вместе с одновременным уменьшением потери массы свидетельствует о преимущественном протекании процессов разложения древесины с образованием карбонизованных продуктов. Сдвиг положения второго экзoeffекта в более высокотемпературную область может быть обусловлен как образованием на поверхности огнезащитной древесины экранирующего слоя из карбонизованных продуктов, вспененных структур и расплавов, так и поступлением в газовую фазу летучих ингибиторов горения, в результате чего происходит охлаждение пламени и снижается теплоприход к пиролизующемуся в К-фазе горючему материалу.

Однако, исходя только из дериватографических данных, сложно установить причину эффективности исследуемых ОС, так как для составов 2, 5, 6 и 9, имеющих различный огнезащитный эффект, наблюдаются близкие значения температур второго экзoeffекта и общей потери массы. При этом необходимо отметить, что общая потеря массы образцов древесины, обработанных составами различной эффективности, не коррелирует с данными по потере массы этими же образцами при огневом воздействии. Следовательно, процессы, протекающие по механизму каталитической дегидратации, нельзя считать определяющими при ингибировании горения древесины исследуемыми составами.

Проследим изменение огнезащитной эффективности базового и модифицированных ОС в зависимости от суммарного поступления летучих азот- и фосфорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу при термообработке огнезащитных опилок.

Из данных табл. 2 видно, что в целом существует корреляция между количеством азотсодержащего компонента в рецептурах составов, количественным поступлением азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу и огнезащитной эффективностью исследованных составов.

Вместе с тем, с точки зрения целенаправленного создания эффективных и недефицитных огнезамедлительных систем для целлюлозных материалов, представляет интерес сопоставить данные по огнезащитной эффективности, термическому поведению и поступлению летучих соединений азота в газовую фазу для ОС с одинаковым содержанием азота, но с различной природой модифицирующих агентов (табл. 1 и 2, составы 4, 8 и 5, 9). Следует отметить, что в случае составов 2, 4 и 5, содержащих только оксид кальция, поступление летучих соединений азота в газовую фазу выше чем для составов 6, 8 и 9, модифицированных оксидами цинка, кальция и магния. Этот факт, по-видимому, можно объяснить разницей в вязкости металлофосфатных систем при введении в их состав оксидов двухвалентных металлов [9].

Таблица 2

**Суммарное поступление
азота (ΣN) и фосфора (ΣP) в газовую фазу при термообработке*
огнезащитных опилок в температурном интервале 200—350 °С**

Номер ОС	ΣN , г	ΣP , г	Огнезащитная эффективность	
			потеря массы, %	время горения, с
1 (базовый)	12,28	1,94	15,6	—
2	5,07	0,36	44,2	61
4	10,54	1,90	10,0	—
5	12,63	1,90	13,7	—
6	4,21	0,36	42,5	65
8	9,30	1,90	15,2	2
9	9,94	1,90	15,3	—

*Время термообработки 10 мин.

Примечание. Данные о поступлении азота и фосфора приведены в граммах в пересчете на 100 г опилок с учетом потери массы.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают предположение, что основным механизмом, ответственным за прекращение горения древесины с помощью исследованных ОС, является ингибирование горения в газовой фазе летучими соединениями азота. Для состава 4, в котором общее содержание азота ниже по сравнению с метафосилом, достигнуты улучшенные огнезащитные свойства за счет изменения условий тепло- и массопереноса между пламенной зоной и пиролизующейся древесиной (разложение древесины с преимущественным образованием карбонизованных продуктов, образование низковязких расплавов и пористых теплоизолирующих слоев).

ВЫВОДЫ

1. Показана реальная возможность увеличения эффективности ОС путем создания условий для реализации нескольких механизмов прекращения горения.
2. Разработана рецептура огнезащитного модифицированного состава комплексного действия с массовым соотношением компонентов $Al_2O_3 : CaO : P_2O_5 : SiO_2 : NH_3 : Na_2O = 1,0 : 1,7 : 17,3 : 1,0 : 3,0 : 2,0$, имеющего меньшую стоимость и большую эффективность по сравнению с промышленным огнезащитным составом «Метафосил».

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова В. В., Кобец О. И., Радкевич Л. В. // Предупреждение, ликвидация и последствия пожаров на радиоактивно загрязненных землях: Сб. науч. тр. / ИЛ НАН Беларуси. 2002. Вып. 54. С. 48—50.
2. Богданова В. В., Кобец О. И. // Проблемы лесоведения и лесоводства: Сб. науч. тр. / ИЛ НАН Беларуси. 2005. Вып. 63. С. 325—327.

3. Богданова В. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн., 2003. Вып. 2. С. 344—375.

4. Богданова В. В., Кобец О. И., Радкевич Л. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 186—192.

5. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1970. 487 с.

6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., 1971. 570 с.

7. Разина З. П., Кузнецов-Фетисов Л. И. // Ж. прикл. химии. 1975. Т. 48, № 4. С. 875—877.

8. Леонович А. А. Теория и практика изготовления огнезащищенных ДСП. Л., 1989. 175 с.

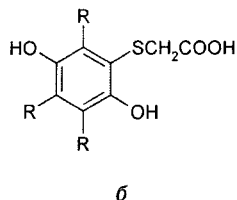
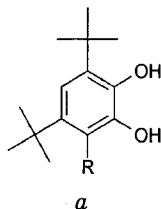
9. Макаров В. Н., Суворова О. В., Кожина И. С., Кременецкая И. П. // Ж. прикл. химии. 1998. Т. 36, № 5. С. 736—739.

УДК 541.49:546.562

Т. В. КОВАЛЬЧУК, Н. В. ЛОГИНОВА, Н. П. ОСИПОВИЧ,
Г. К. ГЛУШОНОК, Г. И. ПОЛОЗОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПРОСТРАНСТВЕННО ЭКРАНИРОВАННЫХ О-ДИФЕНОЛОВ

Металлокомплексы привлекают внимание химиков, биохимиков и фармацевтов в качестве перспективных соединений для создания новых лекарственных средств [1, 2]. Одно из направлений этих исследований — синтез новых классов координационных соединений металлов с лигандами, которые являются метаболитами или лекарственными веществами, в частности с производными пространственно экранированных серосодержащих дифенолов (рисунок).



Структурные формулы серосодержащих производных о-дифенола:

a — лиганды I—VI: R = SSO₃Na — (4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенил)тиосульфат натрия (I), R = SCH₂CH₂OH — 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфанил)-1,2-дигидроксibenзол (II), R = SCH₂COOH — 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота (III), R = SOCH₂COOH — 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил)уксусная кислота (IV), R = SOCH₂CH₂OH — 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфинил)-1,2-дигидроксibenзол (V), R = SCH₂CH(OH)CH₂(OH) — 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2,3-гидроксипропилсульфанил)-1,2-дигидроксibenзол (VI); *б* — лиганды VII и VIII: R = CH₃ — 2-(3,6-дигидрокси-2,4,5-триметилфенилсульфанил)уксусная кислота (VII), R = H — 2-(2,5-дигидроксифенилсульфанил)уксусная кислота (VIII)

При выборе комплексов меди(II) в качестве одного из основных объектов исследования учитывалась ее роль в жизнедеятельности человека как компонента многих ферментов и металлопротеинов. Низкомолекулярные комплексы меди(II), в том числе и с лекарственными веществами, могут обладать и самостоятельным терапевтическим действием, в частности, противовоспалительным, антинеопластическим, антимикробным [3—5]. Выявление новых потенциальных химиотерапевтических агентов на основе комплексов меди (II) предполагает, в первую очередь, определение их структурных и физико-химических характеристик. В связи с этим целью данной работы было изучение равновесий комплексообразования ионов Cu(II) с производными пространственно экранированных серосодержащих дифенолов в водно-этанольном растворе и особенностей выделения комплексов в твердом состоянии, определение их состава, структуры и геометрии координационного узла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование кислотно-основных свойств лигандов и их комплексообразования с ионами Cu(II) проводили методом рН-метрического титрования в водно-этанольном растворе (1:1) и атмосфере аргона. В работе использовали иономер И-130. Концентрации титруемых растворов не превышали $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что позволило считать коэффициенты активности практически равными единице для всех веществ. Для расчета констант по данным эксперимента использовали программу MathCAD [3]. Производные пространственно экранированных *o*-дифенолов (см. рисунок) получали согласно рекомендациям работы [6]. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-3 (CuK_α -излучение). ИК-спектры снимали на инфракрасном FTIR спектрометре Spectrum 1000 в диапазоне $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле. Термограммы записывали на приборе ОД-103 при изменении температуры от 20 до 450°C со скоростью 5 град/мин. Элементный анализ был выполнен в лаборатории Института биоорганической химии НАН Беларуси согласно стандартным методикам [7]. Содержание меди в комплексах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре (Spectroflame Modula). Спектры ЭПР поликристаллических образцов регистрировали на приборе ERS-220 (X-диапазон; 9,45 ГГц) при температуре кипения жидкого азота (77 К) и при комнатной температуре, используя в качестве стандартов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильный свободный радикал и Mn^{+2} -ион в решетке ZnS . Следует отметить, что вид спектров, полученных при комнатной температуре, практически такой же, как при температуре кипения жидкого азота, только интенсивность сигналов значительно ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые производные *o*-дифенолов I—VIII могут участвовать в протолитических равновесиях. Константы кислотности для этих органических веществ, рассчитанные на основании данных, полученных методом потенциометрического титрования, приведены в табл. 1. Их кислотные свойства определяются способностью к диссоциации как протона фенольной гидроксигруппы (что существенным образом зависит от природы заместителя в боковой цепи у донорного атома серы), так и карбоксильной группы.

Таблица 1

Константы диссоциации лигандов металлокомплексов (pK_A)

Лиганд	pK_A		
	1	2	3
I	8,53±0,11	10,52±0,13	—
II	9,90±0,08	11,15±0,09	—
III	4,07±0,12	8,32±0,11	11,18±0,11
IV	3,87±0,07	7,91±0,05	11,01±0,12
V	9,68±0,09	11,44±0,12	—
VI	9,93±0,08	11,61±0,07	—
VII	4,01±0,10	8,32±0,11	11,34±0,09
VIII	3,93±0,11	8,09±0,09	11,12±0,13

Примечание. I—VIII — обозначение лигандов (см. рисунок).

Наличие сульфоксидной группы в молекуле вызывает перераспределение электронной плотности фенольной и карбоксильной гидроксогрупп таким образом, что их депротонирование облегчается и происходит усиление кислотных свойств соответствующих соединений. Известно, что заметное влияние на кислотно-основное равновесие лиганда оказывает размер образующегося сольватированного аниона. Согласно [8], отсутствие объемных заместителей (двух *трет*-бутильных групп в соединениях VII, VIII) облегчает сольватацию образующегося в результате диссоциации аниона, что приводит к усилению кислотных свойств этих лигандов (табл. 1).

В табл. 2 представлены рассчитанные на основании полученных экспериментальных данных значения $pK_{уст}$ образующихся в растворе комплексов Cu(II).

При использовании разработанной нами методики синтеза [9] в твердую фазу были выделены комплексы Cu(II) с соединениями I—VI. Трудности выделения комплексов с лигандами VII и VIII, вероятно, связаны с особенностями их строения — отсутствием *трет*-бутильных групп, наличие которых способствует стабилизации как лиганда, так и комплекса, и снижает вероятность их окисления [10]. Следует также отметить, что в ИК-спектрах этих лигандов наблюдаются интенсивные широкие линии в области 3200—2500 см⁻¹, обусловленные внутримолекулярными водородными связями, в образовании которых участвуют карбоксильная группа и фенольная гидроксогруппа. Кроме того, значения $pK_{уст}$ для комплексов Cu(II) с лигандами VII и VIII невелики по сравнению с $pK_{уст}$ других комплексов.

Согласно данным рентгенофазового анализа, твердая фаза, выделенная из раствора каждого из исследовавшихся комплексов в результате химического осаждения, характеризуется индивидуальным набором межплоскостных расстояний. Данные элементного анализа комплексов приведены в табл. 3.

Таблица 2

Константы устойчивости металлокомплексов ($pK_{уст} = \beta$)

Металлы	$pK_{уст}$	Лиганд			
		I	II	III	IV
Cu (II)	β_I	3,43±0,11	3,51±0,09	3,76±0,09	3,92±0,07
	β_{II}	3,13±0,08	3,19±0,05	3,33±0,12	3,41±0,11
Металлы	$pK_{уст}$	Лиганд			
		V	VI	VII	VIII
Cu (II)	β_I	3,38±0,07	3,64±0,06	3,08±0,11	3,16±0,06
	β_{II}	—	3,27±0,09	2,23±0,13	2,46±0,08

Таблица 3

Результаты химического элементного анализа комплексов меди(II)

Комплекс	Брутто-формула	Содержание элементов, %			
		C*	H*	S*	Cu*
CuL _I	C ₁₄ H ₂₃ S ₂ O ₇ Cu	38,99/39,02	5,30/5,34	9,72/9,75	14,71/14,76
Cu(L _{II}) ₂	C ₃₂ H ₅₀ S ₂ O ₆ Cu	58,40/58,42	7,51/7,59	9,72/9,75	9,61/9,64
Cu(L _{III}) ₂	C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₈ Cu	55,98/56,03	6,68/6,71	9,34/9,36	9,22/9,25
Cu(L _{IV}) ₂	C ₃₂ H ₄₆ S ₂ O ₁₀ Cu	53,48/53,51	6,39/6,41	8,88/8,92	8,84/8,86
CuL _V	C ₁₆ H ₂₈ SO ₆ Cu	46,63/46,65	6,75/6,80	7,74/7,78	15,41/15,44
Cu(L _{VI}) ₂	C ₃₄ H ₅₄ S ₂ O ₈ Cu	56,81/56,86	7,49/7,53	8,88/8,92	8,82/8,86

* Числитель дроби — экспериментальное значение, знаменатель — рассчитанное содержание элемента.

На термограммах комплексов Cu(II) с лигандами I—VI в области 60—150 °C не регистрируются эндозффекты, что указывает на отсутствие в их координационной сфере молекул растворителя.

Для определения способа координации лигандов в Cu(II)-комплексах использовали метод ИК-спектроскопии. На основании сравнения ИК-спектров лигандов и их медных комплексов выявлены следующие общие закономерности. Для лигандов I—VI наблюдаются интенсивные полосы в областях 3550—3450 и 3400—3200 см⁻¹, что указывает на наличие межмолекулярных водородных связей с участием фенольных гидроксогрупп [11]. В спектрах же комплексов CuL_I, Cu(L_{II})₂, Cu(L_{III})₂, Cu(L_V)₂, и CuL_{VI} происходит смещение этих полос в низкочастотную область или регистрируется только одна широкая полоса в области 3550—3450 и 3400—3200 см⁻¹.

Это может означать, что ди- и полидентатные лиганды I—VI в комплексах связаны с Cu(II) в монодепротонированной анионной форме HL^- . Исключение составляет комплекс $\text{Cu(L}_{\text{IV}})_2$. Характерные для спектров комплексов CuL_I , $\text{Cu(L}_{\text{II}})_2$, $\text{Cu(L}_{\text{III}})_2$, CuL_V , и $\text{Cu(L}_{\text{VI}})_2$ смещения в низкочастотную область полос, относящихся к деформационным колебаниям ОН-группы ($1400\text{—}1250\text{ см}^{-1}$) и валентным колебаниям связи C—O ($1200\text{—}1140\text{ см}^{-1}$), подтверждают, что в координации лигандов к Cu(II) участвуют гидроксогруппы. Смещение полос колебаний C—S -связи $840\text{—}815\text{ см}^{-1}$ в спектре комплексов $\text{Cu(L}_{\text{II}})_2$ и $\text{Cu(L}_{\text{VI}})_2$ в коротковолновую область свидетельствует об участии атома серы в комплексообразовании. С другой стороны, в спектрах комплексов $\text{Cu(L}_\text{I})_2$, $\text{Cu(L}_{\text{IV}})_2$ и CuL_V полосы, относящиеся к валентным колебаниям связи C—S , практически не меняют своего положения, это дает основание предположить, что атом серы в образовании координационной связи не участвует. По-видимому, в этих трех комплексах в координации вместо атома серы участвует атом кислорода сульфогруппы, о чем свидетельствует смещение полосы, относящейся к валентным колебаниям связи S=O , в низкочастотную область. В комплексах $\text{Cu(L}_{\text{III}})_2$ и $\text{Cu(L}_{\text{IV}})_2$ исчезновение полос в области $1700\text{—}1650\text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям COOH -группы, и появление интенсивных полос, соответствующих колебаниям аниона COO^- , указывает на участие в координации карбоксильной группы. Кроме того, наличие интенсивных полос в спектре комплексов в области $600\text{—}500\text{ см}^{-1}$ подтверждает образование связи Cu—O .

ЭПР-спектры комплексов CuL_I , $\text{Cu(L}_{\text{II}})_2$, $\text{Cu(L}_{\text{IV}})_2$, CuL_V , $\text{Cu(L}_{\text{VI}})_2$ имеют вид, характерный для низкоспиновых комплексов Cu(II) с аксиальной симметрией, с хорошо определяемыми из спектра величинами $g_{||}$ и $g_{\perp}$. СТС от центрального иона (^{63}Cu и ^{65}Cu , $I = 3/2$) на линии параллельной ориентации наблюдается для комплексов $\text{Cu(L}_{\text{II}})_2$, CuL_V и $\text{Cu(L}_{\text{VI}})_2$, а на линии перпендикулярной ориентации — только для комплекса $\text{Cu(L}_{\text{VI}})_2$. Из уравнения $G = (g_{||} - 2,0023)/(g_{\perp} - 2,0023)$ [12] можно определить геометрический параметр G , который характеризует магнитное обменное взаимодействие между Cu(II) -центрами в поликристаллическом соединении. Геометрический параметр G для всех исследованных комплексов (см. табл. 4) больше четырех, что указывает на отсутствие магнитного обменного взаимодействия между центрами Cu(II) . Из табл. 4 видно, что параметры спин-гамильтонианов исследованных комплексов, в целом, имеют сопоставимые значения, следовательно, они близки по строению. Известно также, что плоско-квадратное окружение иона металла приводит к характерной анизотропии g -тензора ($g_{||} > g_{\perp} > 2$), а его значения, полученные из спектров ЭПР, удовлетворяют условию: $g_{||} = 2,278\text{—}2,291$; $g_{\perp} = 2,0278\text{—}2,0425$. В связи с этим можно заключить, что для меди в комплексах характерно основное состояние $d_{x^2} - d_{y^2}$ [28], и следовательно, ион меди(II) находится в плоско-квадратном или очень близком к такому типу симметрии окружении, которое образуют О,О- или О,S-донорные группы соответственно лигандов I, II и IV или III, V, VI, координируемых ионами Cu(II) . Вид ЭПР-спектра комплекса $\text{Cu(L}_{\text{IV}})_2$ является типичным для соединений с ромбической симметрией ($g_1 = 2,230$;

$g_2 = 2,111$; $g_3 = 2,0228$) [14]. Такая структура комплексов согласуется с данными их элементного химического анализа. Отсутствие, согласно данным ЭПР, стабилизированных радикалов во всех комплексах указывает на то, что возможность редокс-реакций при их образовании реализуется не всегда и, по-видимому, зависит как от условий, в которых происходит комплексообразование, так и от природы лиганда.

Таблица 4

Основные параметры спектров ЭПР комплексов меди(II)

Комплекс	$A_{ }$	$A_{\perp}$	$g_{ }$	$g_{\perp}$	g_1	g_2	g_3	G
CuL_I	—	—	2,272	2,050	—	—	—	5,7
$\text{Cu(L}_{II})_2$	145	—	2,297	2,0407	—	—	—	7,67
$\text{Cu(L}_{III})_2$	—	—	—	—	2,230	2,111	2,0228	—
$\text{Cu(L}_{IV})_2$	—	—	2,322	2,072	—	—	—	4,6
CuL_V	137	—	2,306	2,031	—	—	—	10,6
$\text{Cu(L}_{VI})_2$	133	60	2,326	2,021	—	—	—	17,3

ВЫВОДЫ

1. Значения констант диссоциации исследованных соединений свидетельствуют о том, что лиганды III—V являются слабыми кислотами.

2. Константы устойчивости медных комплексов изменяются от $1 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^4$.

3. На основании полученных результатов разработаны методики синтеза и выделения комплексов Cu(II) с лигандами I—VI составов CuL_2 и CuL с плоско-квадратной или октаэдрической структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Uses of Inorganic Chemistry in Medicine / Ed. N. P. Farrell. RSC, 1999. 250 p.
2. Крисс Е. Е., Волченкова И. И., Григорьева А. С. Координационные соединения металлов в медицине. Киев, 1986. 215 с.
3. Brown D. H., Smith W. E., Teape J. W. // J. Med. Chem. 1980. Vol. 23. P. 729—734.
4. Sorenson J. R. J. // Prog. Med. Chem. 1989. Vol. 26. P. 437—568.
5. Greenaway F. T., Hahn J. J., Xi N., Sorenson J. R. J. // Biometals. 1998. Vol. 11. P. 21—26.
6. Гурский Д., Турбина Е. MathCAD для студентов и школьников. СПб., 2005. 400 с.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975. 327 с.
8. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л., 1991. 560 с.
9. Loginova N. V., Chernyavskaya A. A., Kovalchuk T. V. et al. // Polyhedron. 2005. Vol. 24. № 5. P. 611—618.

10. Hitomi Y., Yoshida M., Higuchi M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2005. Vol. 99. P. 755.
11. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
12. Tak A., Arjmand F., Tabassum S. // Transit. Met. Chem. 2002. Vol. 27. P. 741—747.
13. Ruf M., Noll B., Groner M. et al. // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36. P. 4860—4865.
14. Katawa S., Kitagawa S., Kumagai H. et al. // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 4449—4461.

УДК 541.49+547.796.1

М. М. ДЕГТЯРИК, А. Н. БОГАТИКОВ, П. Н. ГАПОНИК

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ПОЛОЖЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ТЕТРАЗОЛЬНОМ ЦИКЛЕ НА СИНТЕЗ И СОСТАВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II)

В последние десятилетия большое внимание исследователей привлекают комплексные соединения (КС) переходных металлов, и прежде всего Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II), с полиазотистыми гетероциклическими лигандами. Интерес к данному типу комплексов обусловлен тем, что азотсодержащие гетероциклы, особенно тетразол и его производные, обладают рядом специфических свойств, которые позволяют применять их в областях, где необходимо знание их комплексообразующих свойств: лекарственные вещества, сорбенты тяжелых и благородных металлов, антикоррозионные композиции, аналитические реагенты, исходные материалы для построения органо-металлических супрамолекулярных структур различной размерности. Большой практический интерес тетразольные комплексы представляют для создания безопасных и малотоксичных взрывчатых веществ, газогенерирующих и вспенивающих составов, материалов молекулярной электроники [1]. Анализ имеющихся данных показывает, что многие свойства КС существенно зависят от ряда структурных факторов, связанных с природой N-замещенных тетразолов и предысторией образцов комплексов. Это выдвигает на первый план поиск условий синтеза комплексов воспроизводимого состава и свойств.

Цель данной работы — выявить особенности взаимодействия солей меди(II) с различными типами N-замещенных тетразолов и определить условия синтеза комплексов определенного состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза КС использовали соли: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч., которые дополнительно перекристаллизовывали из водно-этанольных растворов. Растворители очища-

ли по методикам [2]; 1- и 2-моно-, а также 1,5- и 2,5-дизамещенные тетразолы получали согласно [3]. Чистоту изомеров контролировали методами ИК- и ПМР-спектроскопии, тонкослойной хроматографией.

Определение состава и идентификацию комплексов, полученных различными путями, проводили с помощью методов химического анализа, ИК-спектроскопии и дериватографии. Содержание меди определяли на однолучевом фотометре «Spekol 21», хлорид-ионов — по Фольгарду. Содержание углерода, водорода и азота определяли на СНН-анализаторе фирмы «Hewlett-Packard» (модель 185), либо путем количественного извлечения лиганда из комплексных соединений [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее исходные реагенты и растворители, применяемые для синтеза КС 1-замещенных тетразолов, тщательно высушивали и обезвоживали, поэтому синтез комплексов занимал значительный промежуток времени (см., например, [5]).

На примере различных солей меди(II), взятых, как правило, в виде гидратов и большого числа 1-монозамещенных тетразолов (1-МЗТ) (табл. 1) нами показано, что их взаимодействие в слабокоординирующихся растворителях или смесях растворителей (спирты, ацетон, диэтиловый эфир, ацетонитрил) легко протекает при комнатной температуре с образованием твердой фазы комплексных соединений. Выбор растворителя для достижения высокого выхода КС в реакционной системе соль меди(II) — производное тетразола — растворитель необходимо осуществлять с учетом его электронодонорной активности, способности растворять исходные компоненты и быть осадителем или средой для кристаллизации конечного продукта. При необходимости процесс выделения КС может быть ускорен частичным упариванием и(или) охлаждением реакционной смеси. Соблюдение этих условий позволяет синтезировать КС воспроизводимого состава с выходом 90—97 %. Как правило, с увеличением длины и объема заместителя в тетразольном цикле выход КС понижается до 80—85 %.

Установлено, что 1-МЗТ, содержащие алкильный заместитель линейного строения, реагируют с галогенидами меди(II) как монодентатные лиганды с образованием комплексов состава CuL_2Hal_2 (табл. 1). В случае объемных заместителей (*трет*-бутил, фенил и его производные) состав выделенных комплексов зависит от соотношения реагентов и могут быть получены соединения CuLHal_2 и CuL_2Hal_2 .

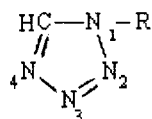
Менее однозначно реагируют нитрат, тетрафтороборат и перхлорат меди, образующие в зависимости от природы заместителя в тетразольном цикле и соотношения реагентов, комплексы, содержащие от 2 до 6 моль тетразольного лиганда на 1 г-ат. меди (табл. 1). В случае 1-замещенных дитетразолов (1,2-бис-(1-тетразолил)этан, *мета*-бис-(1-тетразолил)бензол) полученные комплексы содержат, как правило, вдвое меньше лигандов по сравнению с моноядерными тетразолами, что обусловлено, вероятно, мостиковыми свойствами этих лигандов.

Таблица 1

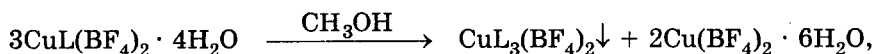
Состав комплексных соединений меди(II) с 1-монозамещенными тетразолами (L*)

R	Состав комплекса
Алкил от C ₁ до C ₈	CuL ₂ Cl ₂ , CuL ₂ Br ₂
C ₂ H ₅	CuL ₂ (NO ₃) ₂ , CuL ₃ (NO ₃) ₂ , CuL ₄ (BF ₄) ₂ , CuL ₆ (BF ₄) ₂
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	CuLCl ₂ , CuL ₂ Cl ₂ , CuL ₄ (BF ₄) ₂ , CuL ₆ (BF ₄) ₂
CH ₂ CH=CH ₂	CuL ₂ Cl ₂ , CuL ₂ Br ₂ , CuL ₂ (NO ₃) ₂ , CuL ₆ (NO ₃) ₂ , CuL ₆ (BF ₄) ₂ , CuL ₆ (ClO ₄) ₂
CH=CH ₂	CuL ₂ Cl ₂ , CuL ₄ (NO ₃) ₂ · H ₂ O
CH ₂ CH ₂ X; X = COCH ₃ , CN, OH, N ₃	CuL ₂ Cl ₂
CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ , NH ₂	
C ₆ H ₅ CH ₂	
C ₆ H ₅	CuL _n X ₂ , n = 1, 2; X = Cl, Br; CuL _n (BF ₄) ₂ , n = 2—5
2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	CuLCl ₂ , CuL ₂ Cl ₂ , CuL(BF ₄) ₂ , CuL ₂ (BF ₄) ₂
3-Cl,4-FC ₆ H ₃	CuLCl ₂ , CuL ₄ (BF ₄) ₂ , CuL ₅ (BF ₄) ₂
(CH ₂) ₂ N ₄ CH**	CuLCl ₂ , CuL _n (NO ₃) ₂ , CuL _n (BF ₄) ₂ · mH ₂ O, n = 1, 2, 3; m = 2, 4
<i>м</i> -C ₆ H ₄ N ₄ CH**	CuLCl ₂ , CuL ₂ (NO ₃) ₂

* Структурная формула L:

** N₄CH — 1-тетразолил.

Отметим, что не все типы синтезированных комплексов 1-МЗТ могут быть получены в виде монокристаллов. При медленной кристаллизации (в режиме естественного испарения растворителя) происходят процессы диспропорционирования с образованием наиболее устойчивых комплексов, например:



где L = 1,2-бис(1-тетразолил)этан.

По-видимому, как мостиковые лиганды реагируют с галогенидами меди и 1,5-дизамещенные тетразолы, образующие, в отличие от 1-МЗТ, соединения эквимольного состава (табл. 2). Такие же данные получены ранее и для 1,5-пентаметилентетразола [5]. Естественно, что в случае участия в координации донорного атома заместителя состав комплексов может быть и иной,

Таблица 2

R	R'	Состав комплекса
CH ₃	CH ₃	CuLCl ₂ , CuLBr ₂ , CuL ₄ (BF ₄) ₂
CH ₃	CH=CH ₂	CuLCl ₂
CH=CH ₂	CH ₃	CuLCl ₂ , CuL ₄ (BF ₄) ₂ , CuL ₄ (ClO ₄) ₂
CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CuLCl ₂
CH ₂ N(CH ₃) ₂	CH ₃	
CH ₂ CH ₂ COCH ₃	CH ₃	
CH ₂ CH ₂ CN	CH ₃	
CH ₃ ; CH=CH ₂	NH ₂	
NH ₂	NH ₂	CuLCl ₂ , CuL ₂ Cl ₂

$$\begin{array}{c} \text{R}'-\text{C}-\text{N}_1-\text{R} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{N}_4 \quad \text{N}_2 \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{N}_3 \end{array}$$
$$\text{MA}_2(\text{Solv})_m + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n\text{A}_2 + m\text{Solv}.$$

Установлено, что состав комплексов определяется, в основном, соотношением соль меди : 2-МЗТ (табл. 3). При взаимодействии $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с

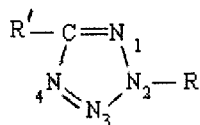
2-МЗТ в соотношении 1,1 : 1,0 в спиртах с достаточно высоким выходом (60—95 %) образуются комплексы состава CuLCl_2 . Однако при соотношениях $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : 2\text{-МЗТ} \geq 1 : 2$ образуются гомогенные системы, из которых комплексы могут быть выделены лишь при нагревании реакционной смеси до температуры кипения растворителя (или близкой к ней) с отгонкой $\sim 1/3$ его объема. При этом с выходом 75—95 % образуются КС состава CuL_2Cl_2 . Эти же комплексы могут быть получены и при комнатной температуре (выход до 60 %) из смесей этанола, ацетона или ацетонитрила с эфиром при соотношении компонентов 1 : 3 ÷ 1 : 5, а также из избытка 2-МЗТ при использовании его в качестве растворителя. В ряде случаев процесс синтеза комплексов хлорида меди(II) с 2-МЗТ осложняется образованием тетраядерных оксохлоридных КС. Выделены и охарактеризованы комплексы состава $\text{Cu}_4\text{OCl}_6\text{L}_4$ (табл. 3). Еще одной особенностью 2-МЗТ как лигандов является их склонность к образованию комплексов состава $\text{Cu}_3\text{L}_4\text{Cl}_6$ в различных условиях: при перекристаллизации комплексов CuL_2Cl_2 , попытке синтеза комплексов CuL_2Cl_2 с небольшими концентрациями реагентов, взаимодействии концентрированных растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 2-МЗТ (соотношение соль : лиганд = 1,0 : 1,5 ÷ 1,0 : 1,7). Такое разнообразие составов комплексов хлорида меди(II) с 2-МЗТ обусловлено способностью этого типа соединений выступать в качестве монодентатных и мостиковых лигандов [10]. В отличие от 2-МЗТ 2,5-дизамещенные тетразолы в реакциях с галогенидами меди(II) независимо от соотношения взятых реагентов образуют КС эквимольного состава (табл. 3).

Таблица 3

Состав комплексных соединений меди(II) с 2- и 2,5-замещенными тетразолами (L^*)

R	R'	Состав комплекса
Алкил от C_1 до C_8 , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	CuLCl_2 , CuL_2Cl_2
C_2H_5	H	$\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$
<i>трет</i> - C_4H_9	H	CuLCl_2 , CuLBr_2 , CuL_2Cl_2 , $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$
CH_3 , C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	$\text{Cu}_3\text{L}_4\text{Cl}_6$, $\text{Cu}_4\text{OCl}_6\text{L}_4$
CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7	H	$\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$
CH_3 , C_2H_5	CH_3	CuLCl_2 , CuLBr_2
CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CuLCl_2
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	CuLBr_2

* Структурная формула L:



При смешивании спиртовых (спирты: метиловый, этиловый, пропиловый и др.) или эфирно-спиртовых растворов $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 2-МЗТ образуется устойчивая в течение продолжительного времени гомогенная система соль — лиганд — комплекс. В связи с этим эффективным методом для выделения комплексов в твердую фазу является глубокое (до -95°C) охлаждение реакционной смеси, либо длительное (~ 70 ч) выдерживание ее при температуре около -20°C . Во всех случаях при соотношениях $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 2\text{-МЗТ} = 1 : 2 \div 1 : 9$ с выходом 60—85 % получены комплексы состава $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$ (табл. 3).

Синтезированные КС меди(II) с производными тетразола представляют собой мелкокристаллические устойчивые на воздухе окрашенные порошки. Большой устойчивостью обладают комплексы 1-МЗТ, свойства которых не изменяются в течение нескольких лет. При длительном хранении при температуре выше 20°C комплексы 2-МЗТ способны поглощать влагу из воздуха и изменять свой состав. При нагревании комплексов 1-МЗТ выше температур плавления происходит их экзотермическое разложение, связанное с расщеплением энергоемкого тетразольного цикла, а термодеструкция комплексов 2-МЗТ протекает эндотермически и при более низких температурах, что обусловлено диссоциацией комплексов и испарением лигандов.

Отличия во взаимодействии изомерных моно- и дизамещенных тетразолов с солями $\text{Cu}(\text{II})$, позволяют использовать процесс комплексообразования для разделения смесей изомеров, очистки N-замещенных тетразолов, а также сохранения в неизменном виде склонных к полимеризации винилтетразолов [4].

Следует также отметить, что нами, совместно с сотрудниками Института неорганической химии СО РАН, обнаружено явление ферромагнитного упорядочения в комплексах галогенидов меди(II) с 1-МЗТ общей формулы CuL_2Hal_2 , в связи с чем в последнее время уделяется большое внимание исследованию магнито-структурных корреляций этого типа комплексов [1, 11—15].

ВЫВОДЫ

Выявлены значительные отличия в способности к образованию комплексов солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и изомерных моно- и дизамещенных тетразолов. Показано, что в зависимости от условий синтеза, природы и соотношения исходных реагентов их взаимодействие приводит к соединениям различного, но хорошо воспроизводимого состава, с соотношением медь : тетразол от 1 : 1 до 1 : 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75, вып. 6. С. 569—603.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 542 с.
3. Гапоник П. Н. N-Замещенные тетразолы. Синтез, свойства, строение и применение: Дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.05. Мн., 2000. 317 с.
4. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Островский В. А. // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы докл. Междунар. науч.-техн. конф. Мн., 2001. С. 36—38.
5. Porov A. I. // Coord. Chem. Rev. 1969. Vol. 4, № 4. P. 463—474.

6. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Lyakhov A. S. et al. // Inorg. chim. acta. 2005. Vol. 398. P. 2549—2557.
7. Гапоник П. Н., Андреева Т. Н., Науменко В. Н., Ивашкевич О. А. // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2004. № 3. С. 65—69.
8. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Науменко В. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2001. № 1. С. 10—12.
9. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л., 1990. 264 с.
10. Ляхов А. С., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 9—15.
11. Лавренова Л. Г., Богатииков А. Н., Шелудякова Л. А. и др. // Ж. неорган. химии. 1991. Т. 36, вып. 5. С. 1220—1225.
12. Лавренова Л. Г., Икорский В. Н., Ларионов С. В. и др. // Ж. неорган. химии. 1993. Т. 38, вып. 9. С. 1517—1518.
13. Шведенков Ю. Г., Икорский В. Н., Романенко Г. В. и др. // XXI Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии: Тез. докл. Киев, 2003. С. 418.
14. Stassen A. F., Grunet M., Mills A. M. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2003. P. 3628—3633.
15. Shvedenkov Y., Bushuev M., Romanenko G. et al. // Eur. J. Chem. 2005. P. 1678—1682.

УДК 546.185+541.183

В. В. БОГДАНОВА, Л. В. РАДКЕВИЧ

СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКОФОСФАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ИОНАМИ СТРОНЦИЯ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Загрязнение природных сред соединениями тяжелых и радиоактивных металлов происходит как в результате естественных процессов их миграции и циркуляции (вынос с поверхности почвы, извержение вулканов, лесные пожары), так и в результате техногенной деятельности человека (добыча руды и угля, выплавка металлов). Поступая в почву в больших количествах, загрязняющие вещества включаются в пищевую цепочку почва — растение — животное — человек [1, 2]. Особое беспокойство вызывают высокие уровни загрязнения природной среды в зонах, связанных с техногенными выбросами радиоактивных и тяжелых металлов. На территории республики Беларусь после аварии на Чернобыльской АЭС существует опасность комплексного воздействия соединений радиоактивных и тяжелых металлов на фито- и биогеоценозы, вследствие чего проблема получения чистой продукции животноводства является весьма актуальной.

Анализ литературных данных показал, что для извлечения ионов стронция из технологических растворов различного состава в настоящее время широко используются синтетические неорганические материалы — соли гетерополикислот, фосфаты и ферроцианиды различных металлов, соединения на

основе сурьмы и пектинсодержащие продукты [3—4]. Исследование по адаптации данных соединения к биологическим средам привели к разработке таких препаратов как «Дегульмин» (сырье — морские водоросли), «Альгисорб» (альгинат натрия), «Полисурьмин» (кремний-сурьмяный катионит), которые используются в ограниченных количествах при острых отравлениях радионуклидами и применение их в животноводстве, вследствие высокой стоимости, не оправдано.

Наибольшую эффективность и избирательность при извлечении ионов тяжелых металлов из водных растворов проявляют природные цеолиты, алюмосиликаты [4, 5], фосфаты щелочноземельных металлов [6—10], фосфогипс и сульфат кальция [11]. Однако в литературе отсутствуют данные о сорбентах, проявляющих комплексное сорбционное действие как к Sr^{2+} , так и ионам тяжелых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). Вместе с тем применение таких сорбентов наиболее перспективно в зонах техногенной деятельности человека. Трудность разработки сорбентов комплексного действия, кроме достижения основных параметров сорбции (сорбционная емкость и скорость сорбции), состоит в необходимости обеспечения их высокой селективности по отношению к ионам кальция и магния, являющихся основными элементами рубцовой жидкости крупного рогатого скота (КРС).

Ранее нами показано [12—14], что синтетические алюмосиликофосфаты (АСФ) обладают сорбционными свойствами по отношению к ионам стронция и тяжелых металлов, зависящими от условий проведения синтеза, природы нейтрализующих и модифицирующих агентов, а также соотношения компонентов в реакционной смеси.

Цель работы — получение сорбентов, обладающих комплексным действием по отношению к ионам стронция и тяжелых металлов, а также избирательно извлекающих их из биологически активных сред; исследование влияния условий получения и модифицирования АСФ-систем на их сорбционные и селективные свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент по определению сорбционных и селективных характеристик синтезированных алюмофосфатов (АФ) и АСФ проводили в четыре этапа. Образцы находились в контакте: 1) с растворами индивидуальными солей металлов; 2) смесью растворов солей стронция и кальция; 3) смесью растворов солей тяжелых металлов; 4) смесью раствора соли стронция с раствором, моделирующим рубцовую жидкость КРС (состав рубцовой жидкости — NaCl , KCl , MgCl_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации 71,7, 160,9, 7,5 и 7,0 мг-экв/л соответственно). Для всех вариантов растворов условия проведения эксперимента были одинаковыми: навеска сорбента с размером частиц 140—280 мкм — 100 мг, объем раствора — 20 мл, максимальное время проведения сорбции — 24 ч. Концентрацию растворов варьировали в широких пределах — от 0,005 до 0,1 моль/л. Сорбционные свойства синтезированных продуктов в растворах индивидуальных солей тяжелых металлов и стронция определяли титриметрически [15] по разности концентраций соответ-

ствующих ионов в растворе до и после сорбции. При проведении сорбции из растворов, содержащих смесь солей тяжелых металлов, стронция и кальция, а также из растворов, моделирующих рубцовую жидкость КРС, о сорбционных свойствах исследуемых образцов судили по результатам атомно-эмиссионного анализа, который проводили на кварцевом спектрографе ИСП-28, источник возбуждения спектров ИВС-28. Погрешность определения сорбции составляла $\pm 0,2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез АФ и АСФ проводили в две стадии методом золь — гель техники, позволяющей получить мелкодисперсные и однородные по составу продукты. Первая стадия — получение алюмофосфатного раствора (связки), вторая — нейтрализации связки раствором силиката натрия и/или аммиачной водой до pH 5 или 7 (базовые образцы). На стадии нейтрализации в реакционную смесь вводили 15—30 % модифицирующих агентов: карбамид, тиомочевина, сульфид натрия и сульфат кальция, образующих нерастворимые соединения или комплексные катионы с ионами тяжелых металлов и стронция. Предварительно нами установлено [14], что наибольшую сорбционную емкость к ионам стронция и тяжелых металлов имеют продукты с массовым соотношением $Al_2O_3 : P_2O_5 = 1,0 : 3,3$, в соответствии с чем все дальнейшие опыты по определению природы и количества нейтрализующих агентов проводили при постоянном соотношении оксидов алюминия и фосфора в реакционной смеси.

При нейтрализации алюмофосфатной связки жидким стеклом установлено, что при pH 5 достигается предельное соотношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 2,8$, выше которого получение конденсированного продукта затруднительно. Частичной или полной заменой жидкого стекла раствором аммиака получены образцы с меньшим содержанием кремния и безкремниевый. Термообработку базовых образцов проводили при 200 °С в течение 5 ч, что было оптимальным для этих образцов. В табл. 1 приведены данные о химическом составе и сорбционных свойствах образцов базовой серии.

Таблица 1

Химический состав и сорбционные свойства образцов базовой серии

Номер образца	Массовое отношение компонентов в смеси		Сорбционная емкость из растворов индивидуальных солей, мг-экв/г			
	SiO ₂	NH ₃	0,2 н. Pb(NO ₃) ₂	0,025 н. Zn(NO ₃) ₂	0,025 н. CuSO ₄	0,02 н. Sr(NO ₃) ₂
1	2,8	—	5,6	1,5	1,1	1,3
2	1,9	0,4	7,2	1,1	1,1	1,9
3	1,5	0,6	12,4	1,3	1,5	1,5
4	1,0	0,7	9,6	0,8	0,8	1,1
5	—	0,9	6,4	0,6	0,6	1,6

Рентгенофазовый анализ синтезированных продуктов проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение). Установлено, что образец 1 рентгеноаморфен, тогда как на рентгенограммах азотсодержащих продуктов (образцы 2—5) кроме основной аморфной фазы, обнаруживаются дифракционные максимумы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и следы кристаллической фазы $\text{NH}_4\text{AlHPO}_3\text{O}_{10}$.

Рентгенофазовый анализ образцов базовой серии после сорбции показал, что сорбция свинца(II) из раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ образцом 3, где наблюдаются наиболее высокие значения сорбционной емкости, сопровождается образованием соединений $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6$, $\text{PbAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. В соответствии с этим мы предполагаем, что при сорбции $\text{Pb}(\text{II})$ происходит его химическое взаимодействие с кристаллическими и рентгеноаморфными веществами образцов базовой серии. Сорбенты после поглощения $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Sr}(\text{II})$ рентгеноаморфны. Это, по-видимому, обусловлено более низкими концентрациями образующихся продуктов, что согласуется с установленными значениями сорбционной емкости. Согласно данным JCPDS существуют соединения NH_4ZnPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}_{10}(\text{PO}_4)_6$ и NH_4CuPO_4 , что позволяет предположить связывание $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ по механизму, аналогичному для $\text{Pb}(\text{II})$. Дополнительным доказательством в пользу механизма хемосорбции являются данные о величине удельной поверхности образцов базовой серии; при определении сорбции паров воды и бензола на образцах 1—5 в статических условиях получили значение удельной поверхности по сорбции воды $\sim 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, по сорбции бензола $\sim 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$. Эти данные свидетельствуют об очень незначительной пористости исследованных образцов.

Для увеличения пористости базовых образцов и создания условий для образования нерастворимых комплексных соединений с сорбируемыми ионами в реакционную смесь вводили карбамид — 15 % от массы сухой АСФ-матрицы. Полученные продукты подвергали термообработке при 140°C , поскольку повышение температуры термообработки модифицированных образцов 6—10 (табл. 2) отрицательно сказывается на их сорбционных свойствах. Рентгенографически установлено, что введение карбамида не повлияло на фазовый состав полученных продуктов, а сорбция паров бензола показала, что величина удельной поверхности также не изменилась. Вместе с тем, сорбционная емкость образцов, содержащих $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, по отношению к $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Sr}(\text{II})$ существенно выросла по сравнению с базовыми образцами (табл. 2).

По данным рентгенофазового анализа АСФ, модифицированные карбамидом, после сорбции исследуемых ионов рентгеноаморфны, за исключением образцов, находившихся в растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, где в образцах после сорбции обнаружен кристаллический продукт $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

На следующем этапе исследования возможности увеличения сорбционных свойств АСФ проводили дополнительное модифицирование карбамидсодержащих образцов путем введения в реакционную смесь $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, Na_2S и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, образующих с сорбируемыми ионами соединения с низкими значениями произведения растворимости (от $1 \cdot 10^{-20}$ до $1 \cdot 10^{-36}$). Кроме того при синтезе образцов 11—13 (табл. 3) вместо оксида алюминия использовали сульфат алюминия, полагая, что сульфаты металлов также нерастворимы.

Таблица 2

**Состав и сорбционные свойства алюмосиликофосфатов,
модифицированных карбамидом**

Номер образца	Массовое отношение компонентов в смеси		Сорбционная емкость из растворов солей, мг-экв/г			
	SiO ₂	NH ₃	0,2 н. Pb(NO ₃) ₂	0,025 н. Zn(NO ₃) ₂	0,025 н. CuSO ₄	0,02 н. Sr(NO ₃) ₂
6	2,8	0,3	9,4	2,6	2,5	1,4
7	1,9	0,8	10,8	2,5	2,4	2,0
8	1,5	0,9	12,2	2,6	2,4	2,5
9	1,0	1,1	12,4	2,8	2,5	4,9
10	—	1,3	15,0	3,1	2,9	6,2

Таблица 3

**Состав и сорбционные свойства алюмосиликофосфатов
комплексного модифицирования**

Номер образца	Природа и количество модификатора	Массовое отношение компонентов в смеси		Сорбционная емкость из растворов солей, мг-экв/г			
		SiO ₂	NH ₃	0,2 н. Pb(NO ₃) ₂	0,025 н. Zn(NO ₃) ₂	0,025 н. CuSO ₄	0,02 н. Sr(NO ₃) ₂
11	20 % Al ₂ (SO ₄) ₃ + +15 % CO(NH ₂) ₂	1,9	1,0	9,9	—	—	2,1
12		1,5	1,1	10,4	—	—	2,1
13		—	1,3	10,8	—	—	2,1
14	15 % Na ₂ S + + 15 % CO(NH ₂) ₂	—	0,8	10,8	5,4	5,3	—
15	15 % K ₂ C ₂ O ₄ + + 15 % CO(NH ₂) ₂	—	0,8	9,2	4,6	3,5	—
16	CS(NH ₂) ₂ + + 15% CO(NH ₂) ₂	—	1,4	9,0	5,0	4,1	—
17	15 % CaSO ₄	1,5	1,8	—	—	—	3,5
18	15 % CO(NH ₂) ₂ + + 15 % CaSO ₄	1,5	2,6	—	—	—	4,1

Как следует из данных о сорбционных свойствах комплексно модифицированных АСФ (табл. 3), поглощательная способность образцов по отношению к свинцу(II) осталась на прежнем уровне, тогда как по меди(II) и цинку(II) она возросла в 1,5—2,0 раза. Вместе с тем соединений, содержащих медь или цинк, в продуктах сорбции не обнаружено, а свинец присутствует в виде соединения Pb₃(NH₄)₂(PO₄)₂SO₄.

Таким образом, можно однозначно утверждать, что исследованные исходные и модифицированные АФ и АСФ, представляющие собой смесь аморфных и кристаллических веществ, проявляют высокие сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов и стронцию за счет протекания гетерогенных обменных и топохимических реакций между сорбируемыми ионами и сорбентом.

Для определения комплексного сорбционного действия синтезированных продуктов по отношению к ионам тяжелых металлов, одновременно присутствующих в растворе, на примере образца 10, имеющего высокую сорбционную емкость в растворах солей свинца, цинка и меди (см. табл. 2), определены его сорбционные характеристики из раствора 0,05 моль/л, приготовленного смешением равных объемов растворов солей меди, свинца и цинка одинаковой концентрации. Сорбционная емкость по каждому из ионов составила (в мг-экв/г): Cu(II) — 1,2; Zn(II) — 0,9; Pb(II) — 4,1. Как видно из полученных данных, синтезированные продукты проявляют способность к одновременному извлечению ионов различных металлов при совместном присутствии в адсорбтиве.

Одна из наиболее важных характеристик сорбентов — селективные свойства по отношению к радиоизотопам стронция, а также ионам тяжелых металлов в кальций- и магнийсодержащих биологических средах. Проведено определение селективных свойств в растворе, имитирующем рубцовую жидкость КРС, ряда образцов, отобранных в результате проведенных исследований и имеющих высокие сорбционные свойства по стронцию.

Таблица 4

Сорбционно-селективные свойства алюмосиликофосфатов в растворе, имитирующем рубцовую жидкость КРС*

Номер образца	Коэффициент распределения ионов металлов, мл/г			Коэффициент селективности	
	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$
2	249,2	70,2	3,1	3,4	80,4
3	291,4	115,4	4,0	2,8	72,9
5	320,8	74,4	4,2	4,3	76,4
7	780,7	345,0	234,8	2,2	3,3
8	949,4	188,9	252,5	5,2	3,8
10	681,1	257,3	233,8	2,7	2,9
17	151,5	—	1,7	151,2	89,1
18	473,4	—	37,2	473,4	12,7
Полисурьмин	1400	245,5	20,5	5,7	37,6

* Содержание Sr^{2+} в растворе, имитирующем рубцовую жидкость КРС 7,0 мг-экв/г.

Примечание. Состав образцов см. в табл. 1—3.

Как видно из полученных данных (табл. 4), наибольшей эффективностью и селективностью связывания Sr(II) относительно Ca(II) и Mg(II) обладают образцы, в которых в качестве модификаторов использовали карбамид и сульфат кальция (по 15 %). Найдено, что селективные свойства образцов 17 и 18 существенно выше по сравнению с «Полисурьмином», разработанным в РФ (временная фармакологическая ст. ВФС-42-547-76), что свидетельствует о конкурентоспособности синтезированных нами соединений.

Данные лабораторных исследований подтверждены результатами натуральных испытаний сорбента состава $Al_2O_3 : P_2O_5 : NH_3 = 1,0 : 3,3 : 1,3$ на лактирующих коровах в условиях агрокомплекса «Дружба» Добрушского района Гомельской области. Установлено, что при применении препарата в дозе 50 г на голову в сутки уровень содержания ^{90}Sr в молоке коров опытной группы на десятые сутки эксперимента был на 33 % меньше по сравнению с контрольной группой. Применение сорбента не повлияло на молочную продуктивность и не оказало отрицательного воздействия на ветеринарно-санитарные показатели качества молока.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы физико-химические свойства алюмосиликофосфатных сорбентов, пригодных для комплексного извлечения ионов стронция и тяжелых металлов (свинца, меди и цинка) из организма крупного рогатого скота.

2. Установлено, что связывание ионов металлов происходит в результате их химического взаимодействия с алюмосиликофосфатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малахов С. Г., Махонько Э. П. // Успехи химии. 1990. Т. 59, вып. 11. С. 1777—1799.
2. Петряев Е. П., Иванова Т. Г., Соколик Г. А. // Весці АН БССР. 1991, № 1. С. 84—88.
3. Бартун А. И., Беляков В. Н., Кващенко А. П. // Ж. прикл. химии. 1989. Т. 62, вып. 4. С. 848—851.
4. Ильязов Р. Г., Борисов В. П., Белинская Р. А. // Сорбционные средства и методы экологической защиты человека и животных: Тез. докл. науч.-практ. конф. Гомель. 1992. С. 13—14.
5. Рязанцев А. А., Дабишадова Л. Т. // Ж. прикл. химии, 1997. Т. 70, вып. 9. С. 1098—1112.
6. Китикова Н. В., Шашкова И. Л., Самускевич В. В. // Ж. прикл. химии, 2003. Т. 76, вып. 3. С. 383—387.
7. Шульга Н. В., Шашкова И. Л., Самускевич В. В. // Ж. прикл. химии, 1999. Т. 72, вып. 11. С. 1852—1855.
8. Царыгин Л. М., Муромский А. Ю., Моксеев В. Е., Цех А. Р. // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 12. С. 2009—2011.
9. Шульга Н. В., Самускевич В. В. // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75, вып. 3. С. 391—323.
10. Белинская Ф. А., Мальдо Т. А. // Ж. прикл. химии. 1997. Т. 70, вып. 10. С. 1615—1620.
11. Ратько А. Н., Колос Е. А., Панасюгин А. С. // Ж. прикл. химии, 1998. Т. 71, вып. 10. С. 1638—1642.

12. Богданова В. В., Радкевич Л. В. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Тез. II Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 2003. С. 113—114.
13. Богданова В. В., Радкевич Л. В. // Там же. С. 172—173.
14. Богданова В. В., Радкевич Л. В., Аверин В. С., Малыш А. В. // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация: Тез. I Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 2001. С. 84.
15. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование, М., 1970. 560 с.

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011+537.31

С. В. КУРГАН, Л. А. БАШКИРОВ, Г. С. ПЕТРОВ, А. И. КЛЫНДЮК

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОБАЛЬТИТОВ

$R'_{1-x}R''_x\text{CoO}_3$ ($R', R'' - \text{La, Nd, Gd}$)

Кобальтиты ACoO_3 (А — редко- или щелочноземельный элемент) и их твердые растворы со структурой перовскита известны достаточно давно и исследованы довольно полно [1—3]. Интерес к данным объектам обусловлен их высокой электропроводностью [4], особыми магнитными свойствами [5] и достаточно высокой электрохимической и каталитической активностью [6]. В последние годы различные кобальтиты вновь стали интенсивно исследоваться во всем мире, что связано не только с большой научной значимостью получаемых результатов, но и с практическим использованием кобальтитов в качестве резисторов, электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом и топливных элементов [6], а также для изготовления керамических мембран для получения чистого кислорода из воздуха.

Установлено, что в кобальтитах лантана, неодима и гадолиния в интервале температур 320—860 К наблюдается фазовый переход типа полупроводник — металл, обусловленный переходом ионов кобальта (III) из низкоспинового состояния $\text{Co}^{\text{III}}(t_{2g}^6e_g^0)$ в промежуточнospиновое $\text{Co}^{3+}(t_{2g}^5\sigma^{*1})$ [7—10]. Есть основания предполагать, что кобальтиты могут образовывать непрерывный ряд твердых растворов $R'_{1-x}R''_x\text{CoO}_3$, где $R', R'' - \text{La, Nd, Gd}$. Кроме отдельных работ [11—13] в литературе практически отсутствуют сведения по систематическому комплексному исследованию двойных и тройных твердых растворов кобальтитов этих элементов.

Цель настоящей работы — определение параметров кристаллической решетки, исследование электропроводности, термического расширения и ИК-спектров твердых растворов $R'_{1-x}R''_x\text{CoO}_3$ ($R', R'' - \text{La, Nd, Gd}$; $x = 0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 0,9, 1,0$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез твердых растворов проводили керамическим методом на воздухе из оксидов лантана(III), неодима(III), гадолиния(III) и Co_3O_4 при температуре 1073—1473 К с неоднократными промежуточными помолами и перепрессовы-

ваниями. Рентгенограммы получали на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 с использованием CuK_α - или CoK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов и их твердых растворов определяли при помощи полнопрофильного анализа по Ритвельду (программа FullProf). Относительная погрешность в определении параметров элементарных ячеек не превышала 0,1 %.

Измерения электропроводности спеченных поликристаллических таблеток проводили на воздухе в интервале температур 300—1100 К на постоянном токе с использованием четырехзондового метода. Термическое расширение образцов полученных твердых растворов изучали на кварцевом dilatометре при нагревании на воздухе в интервале температур 300—1100 К; точность шкалы индикатора часового типа 0,001 мм. Инфракрасные спектры синтезированных твердых растворов кобальтитов записывали в интервале частот 400—900 см^{-1} при комнатной температуре в таблетированных смесях с KBr на приборе ИК-Фурье спектрометр THERMO NICOLET. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В системах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ были получены твердые растворы для $x = 0,00—1,00$. Кристаллическая структура этих фаз соответствовала структуре индивидуальных кобальтитов LaCoO_3 (R), NdCoO_3 (O ; $b_0 \leq c_0/\sqrt{2} \leq a_0$), GdCoO_3 (O ; $a_0 < c_0/\sqrt{2} < b_0$). Для $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ изменение типа структуры (от $(b_0 \leq a_0)$ к $(a_0 < b_0)$) наблюдалось при $x \approx 0,2$. Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$ с $0,3 < x < 0,8$ не были однофазными и состояли как из R (на основе LaCoO_3), так и O (на основе NdCoO_3) твердых растворов. В целом параметры кристаллической структуры твердых растворов $R'_{1-x}R''_x\text{CoO}_3$ уменьшались при уменьшении среднего ионного радиуса лантаноида. При этом следует отметить, что рассчитанные параметры кристаллической структуры кобальтитов лантана, неодима и гадолиния хорошо согласуются с данными [7, 14, 15].

Измерения электропроводности показали, что все твердые растворы являются полупроводниками p -типа, и для всех кобальтитов в интервале температур 320—860 К наблюдается достаточно размытый фазовый переход полупроводник — металл (рис. 1).

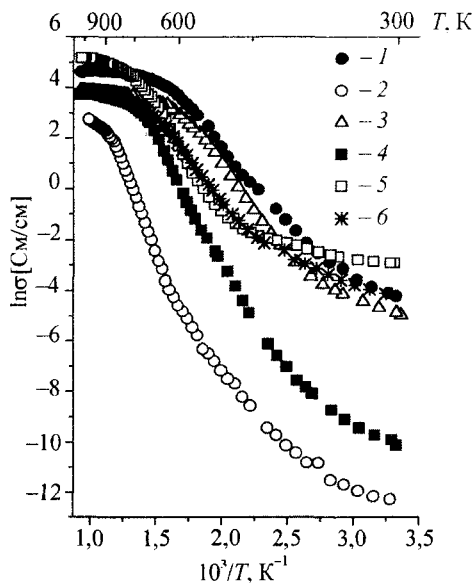


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности кобальтитов и их твердых растворов:
 1 — LaCoO_3 ; 2 — GdCoO_3 ; 3 — $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{CoO}_3$;
 4 — $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$; 5 — NdCoO_3 ;
 6 — $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$

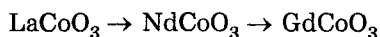
При нагревании образцов исследованных твердых растворов кобальтитов происходит постепенный переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому, при этом электропроводность увеличивается на 2—6 порядков.

Поскольку полученные зависимости $\ln \sigma - 1/T$ не были линейными во всем исследованном интервале температур (рис. 1), мы разбили их на 3—4 прямолинейных участка, по которым и были определены энергии активации проводимости (таблица), соответствующие определенному электронному состоянию ионов кобальта.

Рассчитанные значения энергии активации электропроводности (E_A) для кобальтитов и их твердых растворов

Состав	T_1 , К	T_2 , К	E_A , эВ		
			E_{A1}	E_{A2}	E_{A3}
GdCoO ₃	390	860	0,272	1,18	0,291
Gd _{0,9} Nd _{0,1} CoO ₃	345	750	0,339	0,810	0,061
Gd _{0,75} Nd _{0,25} CoO ₃	365	830	0,261	0,916	0,076
Gd _{0,5} Nd _{0,5} CoO ₃	360	750	0,201	0,856	0,018
Gd _{0,25} Nd _{0,75} CoO ₃	350	680	0,152	0,881	0,063
Gd _{0,1} Nd _{0,9} CoO ₃	360	735	0,085	0,800	0,023
NdCoO ₃	340	750	0,039	0,840	0,048
La _{0,1} Nd _{0,9} CoO ₃	350	720	0,150	0,880	0,082
La _{0,25} Nd _{0,75} CoO ₃	330	685	0,142	0,630	0,031
La _{0,5} Nd _{0,5} CoO ₃	345	630	0,162	0,606	0,028
La _{0,75} Nd _{0,25} CoO ₃	365	640	0,045	0,600	0,019
La _{0,9} Nd _{0,1} CoO ₃	350	650	0,047	0,514	0,022
LaCoO ₃	350	750	0,174	0,519	0,059
La _{0,9} Gd _{0,1} CoO ₃	370	645	0,046	0,558	0,004
La _{0,75} Gd _{0,25} CoO ₃	390	710	0,295	0,778	0,031
La _{0,5} Gd _{0,5} CoO ₃	345	695	0,131	0,588	0,099
La _{0,25} Gd _{0,75} CoO ₃	365	745	0,409	0,786	0,081
La _{0,1} Gd _{0,9} CoO ₃	360	760	0,189	0,976	0,125

Значения энергии активации электропроводности, рассчитанные из аррениусовских зависимостей по уравнению $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/RT)$ возрастали в ряду



(погрешность в определении энергии активации определяли для уровня значимости 0,05).

Первый низкотемпературный ($4,6 \dots 6$ — исследованного интервала температур) линейный участок показывает поведение электропроводности полупроводниковых кобальтитов ниже температуры начала интенсивного перехода ионов кобальта из низкоспинового ($t_{2g}^6 e_g^0$) в промежуточнospинное состояние ($t_{2g}^5 \sigma^1$). К сожалению, для большинства исследованных твердых растворов, этот участок выявляется не очень четко, так как расположен вблизи комнатной температуры, и имеет небольшое число экспериментально измеренных значений электропроводности.

В таблице энергии активации электропроводности, определенная в этой области температур, обозначена как E_{A1} . Затем следует область температур фазового перехода полупроводник — металл. Энергия активации, определенная по прямой, проведенной через большинство экспериментальных точек в интервале температур фазового перехода полупроводник — металл, обозначена E_{A2} . Энергия активации E_{A3} рассчитана для области температур выше температуры T_2 , при которой начинается резкое замедление роста электропроводности, так как процесс перехода в металлическое состояние почти (хотя и не полностью) завершен.

Некоторые результаты измерения термического расширения образцов приведены на рис. 2. Для всех исследованных образцов наблюдалось несколько структурных фазовых переходов, сопровождающихся изменениями линейного коэффициента термического расширения (ЛКТР). Температуры этих фазовых переходов изменялись немонотонно при изменении состава и для

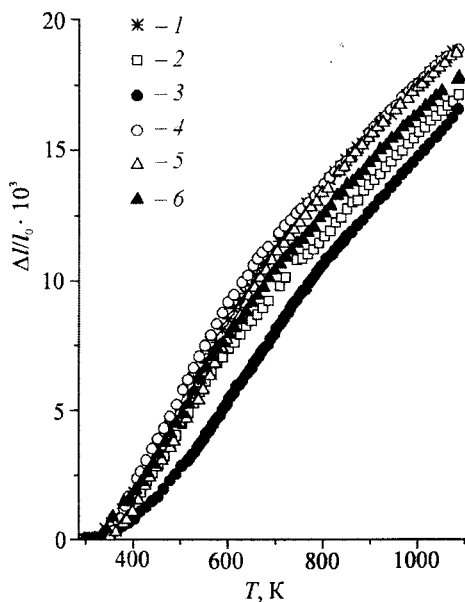


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ кобальтитов и их твердых растворов: 1 — NdCoO_3 ; 2 — LaCoO_3 ; 3 — GdCoO_3 ; 4 — $\text{La}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{CoO}_3$; 5 — $\text{Nd}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$; 6 — $\text{La}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{CoO}_3$

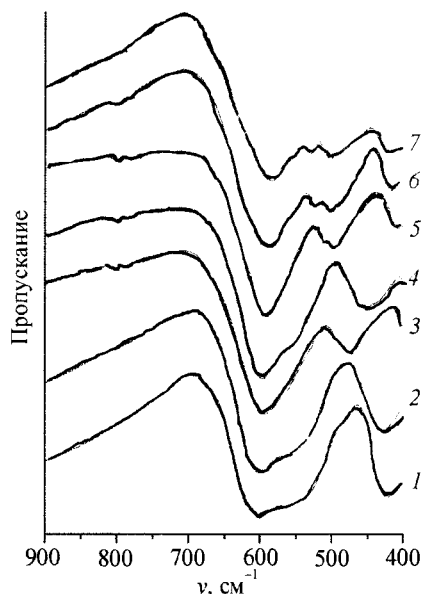


Рис. 3. ИК-спектры кобальтитов системы $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$: 1 — $x = 0,00$; 2 — $x = 0,10$; 3 — $x = 0,25$; 4 — $x = 0,50$; 5 — $x = 0,75$; 6 — $x = 0,90$; 7 — $x = 1,00$

LaCoO_3 они составили 420, 575 и 735 К, для NdCoO_3 — 385 и 705 К, для GdCoO_3 — 400, 510 и 790 К. Значения ЛКТР всех исследованных кобальтитов при низких температурах заметно различались между собой, а при высоких температурах были близкими и составляли $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

ИК-спектры твердых растворов (рис. 3) имеют две характерные полосы поглощения в области частот 400—700 см^{-1} . Наблюдалась зависимость полученных результатов от природы редкоземельного элемента, его содержания в образце и параметров кристаллической структуры.

Математическая обработка (по методу наименьших квадратов) зависимости значения частот деформационных колебаний ν_{b-h} , ν_{b-l} кобальтитов двойных систем $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,75; 0,5; 1,0$) и $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,75; 0,9$) от степени орторомбического искажения ε показала, что ν_{b-h} и ν_{b-l} изменяются линейно: $\nu_{b-h} = 493,2 + 1122,7\varepsilon$; $\nu_{b-l} = 489,1 + 389,0\varepsilon$.

Следует отметить, что экстраполяция полученных прямых к нулевому значению степени орторомбического искажения приводит к значениям ν_{b-h} и ν_{b-l} , отличающимся всего на 4 см^{-1} , что равно сумме ошибок измерения ν_{b-h} , ν_{b-l} ($\pm 2 \text{ см}^{-1}$), т. е. при $\varepsilon = 0$ частоты деформационных колебаний ν_{b-h} и ν_{b-l} практически сливаются в одну полосу.

ВЫВОДЫ

Получены твердые растворы кобальтитов $\text{R}'_{1-x}\text{R}''_x\text{CoO}_3$ (R', R'' — La, Nd, Gd; $x = 0,00$ —1,00), определены параметры кристаллической решетки, изучены их термическое расширение и электропроводность при 300—1100 К. Для всех исследованных кобальтитов обнаружены аномалии электропроводности и термического расширения, соответствующие фазовому переходу полупроводник — металл. Наблюдаемое закономерное изменение частот поглощения ИК-спектров исследованных кобальтитов в зависимости от их состава подтверждает полученный на основе рентгенофазового анализа вывод об образовании в системах LaCoO_3 — NdCoO_3 , LaCoO_3 — GdCoO_3 , NdCoO_3 — GdCoO_3 непрерывного ряда твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. Н. // Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М., 1990. 198 с.
2. Хартон В. В. Дис. ... Физико-химические свойства твердых растворов на основе кобальтитов РЗЭ и стронция : канд. хим. наук. Мн., 1993. 185 с.
3. Вашук В. В. Дис. ... Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: д-ра. хим. наук. Мн., 2000. 310 с.
4. Черепанов В. А., Петров А. Н., Кропанев А. Ю. и др. // Ж. физ. химии. 1981. Т. 55, № 7. С. 1856—1857.
5. Aso K., Miyahara S. // J. Phys. Soc. Japan. 1964. Vol. 19, № 4. P. 778—779.
6. Хартон В. В., Наумович Е. Н., Жук П. П. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 12. С. 1693—1702.
7. Bhide V. G., Rajoria D. S. // Phys. Rev. 1972. Vol. 6, № 3. P. 1021—1032.
8. Senaris-Rodriguez M. A., Goodenough J. B. // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 118, № 2. P. 323—336.
9. Itoh Masayuki, Hashimoto Junichi, Yamaguchi Shinya, Tokura Yoshinori // Physica B. 2000. Vol. 281—282. P. 510—511.

10. *Sudheendra L., Motin Seikh Md., Raju A. R., Narayana Chandrabhas* // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 340. P. 275—281.
11. *Sadaoka Y., Sakamoto M., Nunziant P., Gusmano G.* // Elecrtoceramics V: Proc. Intern. Conf. on Electronic Ceramics and Application. Aveiro, Portugal, 1996. Vol. 2. P. 421—424.
12. *Chang J. Y., Lin B. N., Hsu Y. Y., Ku H. C.* // Physica B. 2003. Vol. 30. P. 483—488.
13. *Sun J. R., Li R. W., Shen B. G.* // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89, № 2. P. 1331—1335.
14. *Kononyk I. F., Tolochko S. P., Lutsko V. A. et al.* // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 48, № 2. P. 209—214.
15. *Bahadur D.* // Indian J. Chem. A. 1976. Vol. 14. P. 204—206.

УДК 546.28:539.211

А. Е. УСЕНКО, Е. А. ХИЖНЯК, А. В. ЮХНЕВИЧ

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ФОРМИРУЮЩАЯСЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ В ПОЛИРУЮЩИХ КИСЛОТНЫХ ТРАВИТЕЛЯХ

В связи с тенденцией к миниатюризации кремниевых приборов все больше внимания уделяется физическим и химическим свойствам поверхности монокристаллов кремния, представляющей исходную среду для изготовления на ней микро- и наноустройств различного назначения. Данные свойства определяют не только принцип функционирования таких устройств, но и способ их изготовления. В частности, многие технологические проблемы связаны с умением формировать заданный тип микро- и нанорельефа поверхности монокристалла. Особое значение в кремниевой технологии имеет получение гладкого рельефа. Одним из методов, позволяющих решать такие задачи, является жидкостное химическое травление. При этом кислотное травление обеспечивает предельно низкотемпературные условия, в которых только и возможно получение атомно-гладких поверхностей и формирование нанообъектов, упорядоченных с атомарной точностью [1]. Однако, несмотря на широкое применение процесса кислотного травления он остается недостаточно изученным.

Цель данной работы — сравнительное изучение особенностей морфологии поверхности (001) монокристаллов кремния, формирующейся при травлении в часто используемых растворах $\text{HF—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (в диапазоне, расширенном в сторону низких концентраций HNO_3) и в малоизученных травителях $\text{HF—KMnO}_4\text{—H}_2\text{O}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$ с ориентацией поверхности (001) изготавливались из пластин бездислокационного монокристаллического кремния *p*-ти-

па, полученного методом Чохральского, с удельным сопротивлением $4,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Изучали зависимость полирующих свойств растворов $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (травители I) и $\text{HF}-\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (травители II) от содержания окисляющего компонента. Исследуемый диапазон концентраций HNO_3 — $0,17-10,93$ моль/л, KMnO_4 — $0,01-0,18$ моль/л в водном растворе $28,01$ моль/л HF . Растворение проводили в реакторе из фторопласта при 20°C в режиме постоянного перемешивания. Морфологию травленной поверхности изучали при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4, сканирующего электронного микроскопа LEO-1420, атомно-силового микроскопа NT-206. Сравнение полирующих свойств отмеченных растворов осуществляли путем анализа статистического распределения параметров рельефа травленной поверхности (высота и ширина неровностей).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Травители $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. При исследовании травителей I в указанных выше экспериментальных условиях получили зависимость скорости растворения поверхности (001) монокристаллического кремния от содержания HNO_3 (включая ранее неизученную область низких концентраций).

Общий ход зависимости (рис. 1) соответствует полученным ранее результатам [2]. Максимум скорости травления соответствует концентрации HNO_3 $4,06$ моль/л в конечном растворе, или объемному соотношению исходных растворов $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1,7 : 1,0$. Рост скорости растворения при увеличении концентрации окислителя от $0,17$ до $3,65$ моль/л определяется скоростью образования оксида кремния. Уменьшение скорости травления с увеличением концентрации HNO_3 от $4,65$ до $10,93$ моль/л связано с образованием малорастворимых продуктов реакции, препятствующих диффузии комплексообразователя к реакционной поверхности.

Морфология поверхности. Т р а в и т е л и $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Анализ статистического распределения параметров формы элементов рельефа (высоты и

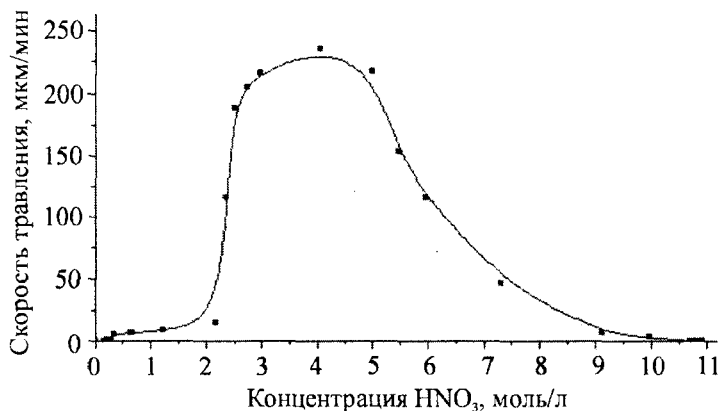


Рис. 1. Зависимость скорости травления поверхности (001) монокристаллов кремния в растворах $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ от концентрации HNO_3

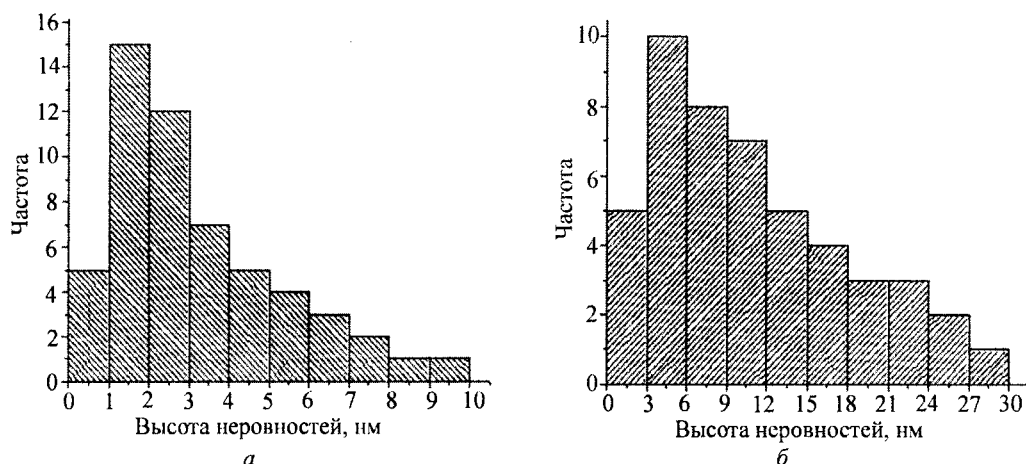


Рис. 2. Распределение высот неровностей травленной поверхности в зависимости от концентрации HNO_3 :

а — 10,93 моль/л; б — 9,13 моль/л

ширины неровностей), формирующихся при растворении исследуемой поверхности в травителях I, показал, что с увеличением содержания окислителя наблюдается уменьшение высоты неровностей (рис. 2). Например, при концентрации HNO_3 10,93 моль/л основная высота неровностей составляет 1,5 нм, а при концентрации 9,13 моль/л — 4,5 нм.

Такая зависимость характера рельефа травленной поверхности объясняется изменением механизма реакции растворения при изменении концентрации HNO_3 . В области низких концентраций окислителя реакцией, определяющей скорость растворения, является автокаталитическое окисление с катализатором HNO_2 . Как правило, это приводит к огрублению поверхности. В области высоких концентраций HNO_3 скорость процесса растворения определяет диффузия, что ведет к образованию более гладкой поверхности [3].

При изучении полирующих свойств растворов в исследуемом диапазоне концентраций окислителя установлено, что раствор с содержанием окисляющего компонента 10,93 моль/л обеспечивает формирование рельефа более гладкого, чем рельеф, получаемый при производственной химико-механической полировке исходных образцов (рис. 3). Высота большинства неровностей поверхности, травленной в данном растворе составляет 1,5 нм, а при химико-механической обработке — 8,9 нм.

Т р а в и т е л и $\text{HF-KMnO}_4\text{-H}_2\text{O}$. В работах [4, 5] нами были изучены полирующие свойства и скорости травления поверхности (001) монокристаллов кремния в зависимости от концентрации KMnO_4 в травителях II. На основании полученных результатов был выбран состав, формирующий наиболее гладкий рельеф в исследуемом диапазоне концентраций окислителя (0,01 моль/л KMnO_4). В данной работе проведены более детальные АСМ-исследования микро- и нанорельефа поверхности, травленной в растворе этого состава: измерены высота и ширина неровностей, осуществлен анализ статистического распределения указанных характеристик элементов рельефа (рис. 4).

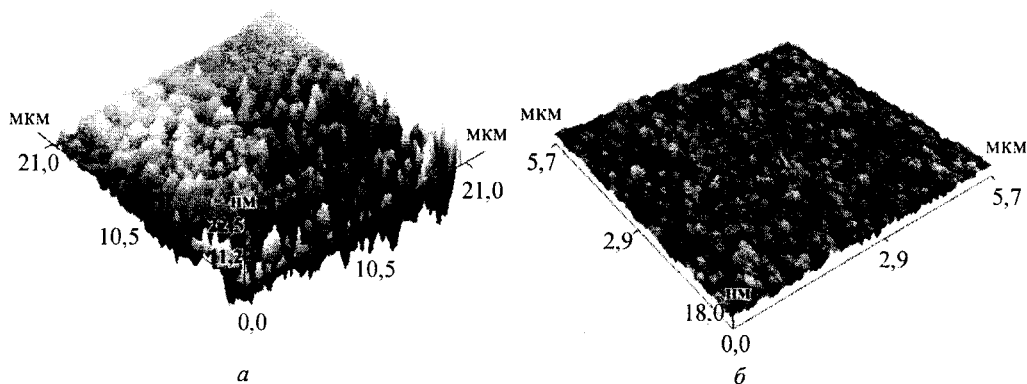


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности (001) монокристаллического кремния: а — после химико-механической полировки; б — после растворения в травителе $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (10,93 моль/л HNO_3)

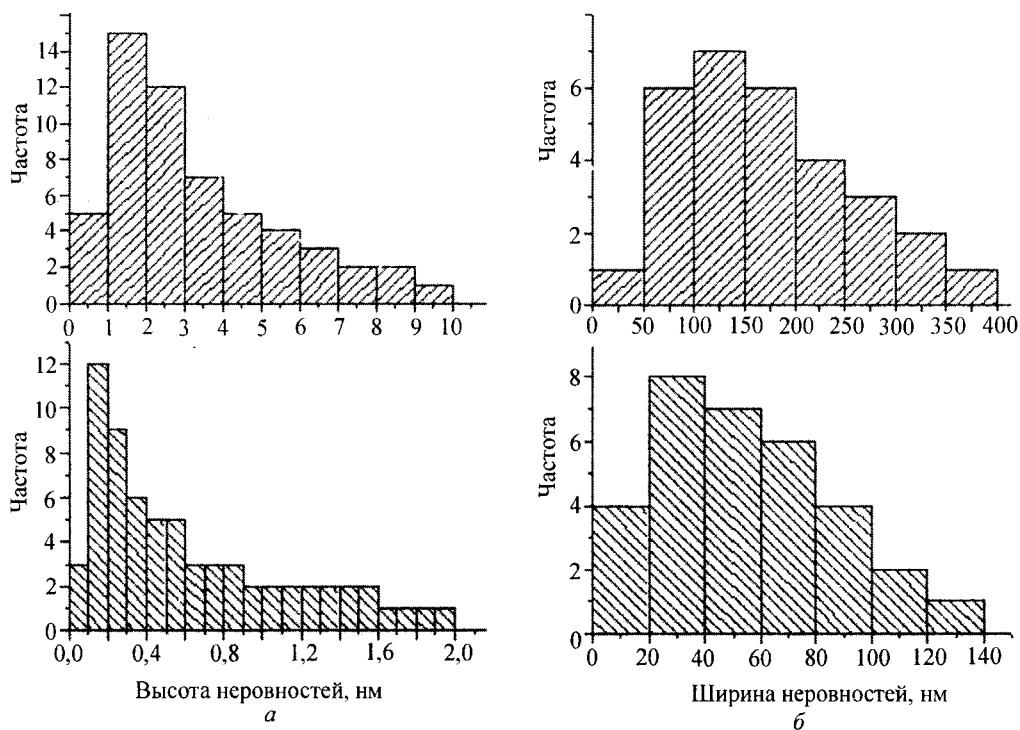


Рис. 4. Распределение высоты (а) и ширины (б) неровностей при растворении поверхности (001) монокристаллического кремния в разных травителях:

▨ — травитель I, ▤ — травитель II

В результате сравнения полирующих свойств выбранных травителей I (10,93 моль/л HNO_3) и II (0,01 моль/л KMnO_4) установлено, что в травителе II формируется более гладкий рельеф. Из рис. 4 видно, что при обработке исследуемой поверхности в травителе II высота большинства выступов — 0,2 нм в сравнении с 1,5 нм в травителе I. Ширина неровностей в травителе II — 36 нм, в травителе I — 175 нм.

Такое различие в действии травителей с изученными окислителями объясняется большим значением диффузионной составляющей в комплексе поверхностных стадий процесса растворения кремния в травителях II.

ВЫВОДЫ

1. Установлен характер изменения морфологии поверхности (001) монокристаллов кремния при травлении в растворах $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ в расширенном диапазоне концентраций азотной кислоты. Получена зависимость скорости травления от содержания окислителя.

2. Проведены статистические исследования морфологии поверхности (001) монокристаллов кремния при растворении в травителях $\text{HF}-\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что эти травители характеризуются лучшими полирующими свойствами по сравнению с травителями $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхневич А. В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн., 1998. Вып. 2. С. 483—488.
2. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М., 1990. 492 с.
3. Соединения фтора: Синтез и применение. М., 1990. 407 с.
4. Юрочко А. Е., Юхневич А. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2004. Вып. 1. С. 114—118.
5. Юрочко А. Е., Хижняк Е. А., Юхневич А. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 146—150.

УДК 547.796.1

М. М. ДЕГТЯРИК, О. А. ИВАШКЕВИЧ, П. Н. ГАПОНИК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА И ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Проявляемый в последние десятилетия интерес к N- и N,C-замещенным производным тетразола и их комплексным соединениям в значительной степени обусловлен успешным применением этих веществ в современной медицине, биохимии, технике, сельском хозяйстве, в качестве исходных полупродуктов в синтезе органических, органометаллических и полимерных соединений, об-

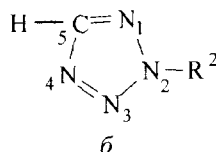
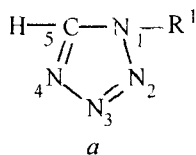
ладающих ценными свойствами [1—3]. Несмотря на это N-замещенные тетразолы до сих пор малоизучены, в частности, трудноразрешимой в ряде случаев является проблема идентификации изомеров, образующихся при синтезе тетразолов.

Систематическому исследованию строения и физико-химических свойств тетразолов и их комплексов препятствуют высокая энергоемкость и ограниченная растворимость этих соединений, сложность получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа и др. В связи с этим достаточно часто для исследования производных тетразола и их комплексных соединений применяется метод ИК-спектроскопии.

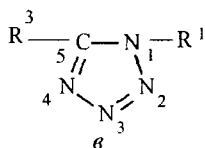
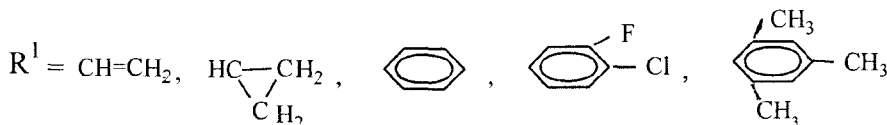
Цель данной работы — оценка возможности использования параметров ИК-спектров для идентификации изомеров N-замещенных тетразолов и установления строения их комплексных соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК-спектры тетразолов и их комплексов в области $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали на FTIR спектрометре «Spectrum 1000» фирмы «Perkin-Elmer»; FTIR-8601 фирмы «Shimadzu E» и Thermo Avatar 330 фирмы «Nicolet». Для записи ИК-спектров использовали алмазную или карборундовую кювету, в ко-

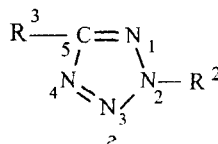


$R^1 = R^2 = \text{алкил } (C_1 - C_8), C(CH_3)_3, CH_2CH=CH_2,$



$R^1 = CH_3, C_2H_5, R^3 = CH_3$

$R^1 = CH_3, R^3 = CH=CH_2$



$R^2 = CH_3, C_2H_5, R^3 = CH_3$

$R^2 = CH_3, R^3 = CH=CH_2$

$R^2 = C(CH_3)_3, R^3 = CH=CH_2$

Рис. 1. Производные тетразола:

a — 1-монозамещенные, *б* — 2-монозамещенные; *в* — 1,5-дизамещенные, *г* — 2,5-дизамещенные

торых жидкости, а после измельчения в агатовой ступке и твердые образцы размещали тонким слоем. При записи спектров на «Spectrum 1000» жидкие тетразолы помещали между стеклами KBr. N-замещенные тетразолы (рис. 1) синтезировали, как описано в работе [4]. Условия синтеза комплексов и их состав представлены в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерпретация ИК-спектров тетразола и его производных сопряжена со значительными трудностями, так как тетразольный цикл обладает свойствами двух систем — ароматической и неароматической [6]. Авторами работы [7] показано, что электронная система гетероцикла характеризуется относительно высокой устойчивостью к типу заместителя в N-положении, однако при этом наблюдается существенная разница в распределении электронной плотности в цикле 1- и 2-замещенных тетразолов, что позволяет предположить и наличие определенных различий в ИК-спектрах свободных и координированных изомерных тетразолов. Это дает основание полагать, что детальный анализ массива данных ИК-спектров производных тетразола и их комплексов с выявлением полос поглощения, характеристичных по форме и частоте, может способствовать установлению общих закономерностей формирования структуры комплексов. В работах [8—10] представлены данные выполненных расчетов распределения потенциальной энергии колебаний и показано, что в ИК-спектрах некоторых алкил-, алкенил- и арилтетразолов можно выделить ряд полос поглощения, относящихся преимущественно к определенному типу колебаний. Исследования методом ИК-спектроскопии большой серии N-замещенных тетразолов и их комплексных соединений с учетом данных работ [8—12] позволили нам определить частоты, по которым можно судить о положении заместителя в тетразольном цикле, а также о некоторых особенностях координации тетразольных лигандов и строении их комплексов. Для монозамещенных тетразолов это частота валентных колебаний (ν) связи C—N цикла — $\nu(\text{CH})_K$, расположенная в спектрах выше 3100 см^{-1} . В таблице приведены данные для типичных представителей N-замещенных тетразолов и их комплексов.

Из анализа представленных в таблице данных следует, что при введении в положение «1» или «2» гетероцикла заместителя алифатической или ароматической природы происходит смещение $\nu(\text{CH})_K$ в низкочастотную область по сравнению с ее положением в спектре незамещенного тетразола: $\Delta\nu$ составляет около 50 см^{-1} в спектрах 1-монозамещенных тетразолов и более 25 см^{-1} в спектрах соответствующих 2-изомеров.

Известно [7, 13], что 1-монозамещенные тетразолы (1-МЗТ) характеризуются локализацией электронной плотности на атомах N(1) и N(4) цикла, тогда как в 2-монозамещенных тетразолах (2-МЗТ) электронная плотность делокализована и распределена между атомами N(1), N(2) и N(4). В связи с этим 1-МЗТ способны образовывать межмолекулярные ассоциаты за счет взаимодействия атомов водорода при атоме углерода цикла C(5)—H с наиболее электроотрицательными атомами азота N(4) гетероцикла соседних моле-

кул [13, 14], а наличие связей $C(5)-H \cdots N(4)$ приводит к тому, что полоса поглощения $\nu(CH)_K$ в спектрах 1-МЗТ фиксируется в более низкочастотной области, чем в случае 2-изомеров (см. таблицу). В спектрах хлоридных и бромидных комплексов 1-МЗТ полоса $\nu(CH)_K$ по сравнению со спектрами некоординированных 1-изомеров смещается, как правило, в низкочастотную область, что обусловлено образованием водородных связей $C(5)-H \cdots A$ ($A = Cl^-, Br^-$). Напротив, в спектрах комплексов $Cu(BF_4)_2$ с 1-МЗТ, а также $Cu(2-МЗТ)Cl_2$ наблюдается высокочастотное смещение $\nu(CH)_K$, что хорошо согласуется с литературными данными о повышении частот большинства нормальных колебаний азольных циклов при их координации катионом металла. Характер этого высокочастотного смещения $\nu(CH)_K$ свидетельствует о координации тетразольного цикла по наиболее основному атому $N(4)$. В то же время в спектрах комплексов $Cu(2-МЗТ)_2Cl_2$ полоса $\nu(CH)_K$ расщепляется на два компонента (см. таблицу). Согласно данным РСА [15], водородные связи $C(5)-H \cdots Cl^-$ в изученных структурах комплексов отсутствуют, поэтому подобное расщепление полос $\nu(CH)_K$ в спектрах комплексов 2-МЗТ, по-видимому, можно объяснить различным способом их координации. Таким образом, низко- или высокочастотное смещение полосы поглощения $\nu(CH)_K$ в спектрах изученных комплексов обусловлено перераспределением электронной плотности в цикле при его моно- или бидентатно-мостиковой координации, а также наличием или отсутствием водородных связей фрагмента $C(5)-H$ с анионом соли.

Основные максимумы полос поглощения
в ИК-спектрах 1- и 2-монозамещенных тетразолов (L) и их комплексов

R^1	Комплексные соединения				
	L^*	CuL_2Cl_2	CuL_2Br_2	$CuL_4(BF_4)_2$	$CuL_6(BF_4)_2$
CH_3	3135 с	3140 ос	3125 ос	—	3157 ос
C_2H_5	3130 ос	3115 ос	3123 с	3134 с	3151 с
C_4H_9	3121 с	3103 ос	—	3134 ср	3151 с
C_6H_5	3125 ос	3115 ср	3149 ос	3130 сл	—
$C_6H_2(CH_3)_3$	3117 ос	3086 ос	3088 ср	—	—
R^2	L	$CuLCl_2$	CuL_2Cl_2	$CuL_4(BF_4)_2$	$CuL_2(NCS)_2$
CH_3	3143 ос	3135 сл	3179 с, 3147 с	3163 ср	3129 ср
C_2H_5	3141 ос	3148 с	3146 ср, 3133 сл	3152 осл	3131 ср
C_4H_9	3140 сл	3164 сл	3131 ср, 3085 сл	—	3139 ос

*Для незамещенного 1Н-тетразола $\nu(CH)_K = 3168 \text{ см}^{-1}$, очень сильная.

Примечание. Обозначения: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, осл — очень слабая; ν — валентные, δ — деформационные колебания.

Необходимо отметить, что существует обратная связь величины низкочастотного смещения $\nu(\text{CH})_k$ и длины водородной связи $\text{C}(5)-\text{H} \cdots \text{Cl}^-$ в комплексных соединениях хлорида меди(II) с 1-МЗТ [16, 17]: величина низкочастотного смещения полосы $\nu(\text{CH})_k$ тем больше, чем меньше длина водородной связи в этих соединениях. Интересным является и тот факт, что в спектрах комплексов состава $\text{Cu}_3\text{L}_4\text{Cl}_6$ ($\text{L} = 2$ -метил-, 2-этил- и 2-аллилтетразол) полоса поглощения $\nu(\text{CH})_k$ расщепляется на четыре компонента. Это обстоятельство позволяет предположить, что в этих комплексах два из четырех тетразолов координированы как монодентатные лиганды, а два других — как мостиковые. Недавно это предположение было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа монокристалла комплекса $[\text{Cu}_3(2\text{-аллилтетразол})_4\text{Cl}_6]$ [16].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что смещение полосы поглощения $\nu(\text{CH})_k$ как в высоко-, так и в низкочастотную область спектров комплексов монозамещенных тетразолов не зависит от природы заместителя в тетразольном цикле, а определяется, в основном, способом координации тетразольного лиганда и наличием или отсутствием водородных связей в комплексе. Кроме того, отмеченные выше особенности положения $\nu(\text{CH})_k$ в спектрах комплексов 1-МЗТ могут свидетельствовать о том, что донорно-акцепторная связь в тетразольном лиганде реализуется через атом азота $\text{N}(4)$, связанный с атомом углерода кольца двойной связью. В случае 2-МЗТ в образовании донорно-акцепторной связи могут участвовать два атома азота тетразольного цикла — $\text{N}(1)$ и $\text{N}(4)$.

Изменения в области валентных $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}-\text{N})$ ($1500-1200 \text{ см}^{-1}$) и валентно-деформационных $(\nu, \delta)_k$ ($1100-890 \text{ см}^{-1}$) колебаний тетразольного цикла (смещение полос поглощения, как правило, в область высоких частот до $\sim 50 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах замещенных тетразолов при их координации, к сожалению, являются малоинформативными, однако служат подтверждением локализации координационной связи по атому азота тетразольного цикла [9, 11, 12, 19]. Наиболее интересными и информативными в ИК-спектрах являются области $1309-1204 \text{ см}^{-1}$ для 1-МЗТ и $1318-1212 \text{ см}^{-1}$ для 1,5-дизамещенных тетразолов и их комплексов; для 2-МЗТ и 2,5-дизамещенных тетразолов и их комплексных соединений это области $1289-1273 \text{ см}^{-1}$ и $1312-1273 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Указанные интервалы частот во всех случаях определяются, главным образом, валентными колебаниями ($\text{N}-\text{N}$) связей тетразольного цикла [9, 20]. Как правило, в ИК-спектрах 2-МЗТ

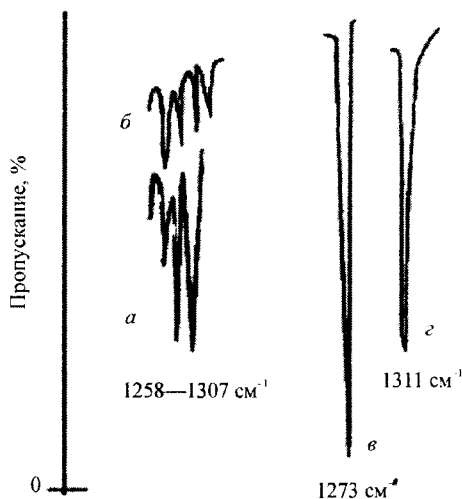


Рис. 2. Фрагменты типичных ИК-спектров $\nu(\text{N}-\text{N})$ связи:

а — 1-этилтетразол, б — $\text{Cu}(1\text{-этилтетразол})_2\text{Cl}_2$,
в — 2-этилтетразол, г — $\text{Cu}(2\text{-этилтетразол})_2\text{Cl}_2$

$\nu(\text{N}—\text{N})$ проявляется в виде полос очень сильной интенсивности, которые в спектрах комплексов изменяются только по частоте, сохраняя характеристичность по форме (рис. 2). Как показали исследования, аналогичная картина характерна также и для дизамещенных тетразолов. Однако в ИК-спектрах N,C-дизамещенных тетразолов эти полосы поглощения являются менее интенсивными. В спектрах 1-МЗТ область $\nu(\text{N}—\text{N})$ представлена набором от двух до четырех полос поглощения слабой или очень слабой интенсивности (рис. 2, а) и при координации их с Cu^{2+} мультиплетность полос изменяется (рис. 2, б). Полученный экспериментальный материал, теоретические расчеты колебательных спектров и энергии протонирования атомов азота тетразольного цикла [8—12, 21] позволили нам использовать указанные отличия для идентификации положения заместителя в цикле как свободных, так и координированных моно- и дизамещенных тетразолов.

В то же время, мультиплетность полос поглощения в области $\nu(\text{N}—\text{N})$ связей гетероцикла может также свидетельствовать о том, что в эту область спектров 1-МЗТ, кроме колебаний $\nu(\text{N}—\text{N})$, незначительный вклад вносят и $\nu(\text{C}—\text{N})$ [8—10]. Смещение полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{N}=\text{N})$ связей в спектрах комплексов 2-МЗТ как в высоко-, так и низкочастотную область спектра связано с отмеченной выше возможностью реализации координационной связи по разным атомам азота гетероцикла. Недавно мостиковый способ координации этих лигандов обнаружен нами при исследовании комплексных соединений 2-МТЗ методом рентгеноструктурного анализа [15, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты наших исследований показывают, что метод ИК-спектроскопии позволяет установить, что N-замещенные тетразолы могут выступать как монодентатные и мостиковые лиганды, а также определить состав комплексов 2-монозамещенных тетразолов и идентифицировать положение заместителя в тетразольном цикле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колдобский Г. И., Островский В. А. // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 10. С. 847—865.
2. Илюшин М. А., Целинский И. В. // Росс. хим. ж. 2001. Т. 45, № 1. С. 72—73.
3. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75, вып. 6. С. 569—603.
4. Гапоник П. Н. Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн., 1998. Вып. 1. С. 185—214.
5. Дегтярик М. М., Богатиков А. Н., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2006. Вып. 3. С. 147—153.
6. Соколова М. М., Мельников В. В., Островский В. А. и др. // Ж. орган. химии. 1975. Т. 11, вып. 8. С. 1174—1179.
7. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Koren A. O. et al. // Int. J. Quantum Chem. 1992. Vol. 43. P. 813—826.
8. Сушко Н. И., Матвеева Н. А., Макаревич Н. И. и др. // ЖПС. 1990. Т. 53, № 2. С. 323—328.
9. Сушко Н. И., Макаревич Н. И., Матвеева Н. А. и др. // ЖПС. 1991. Т. 54, № 6. С. 923—933.

10. Матвеева Н. А., Сушко Н. И., Макаревич Н. И. и др. // ЖПС. 1992. Т. 57, № 5—6. С. 442—450.
11. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naumenko V. N. et al. // Spectrochim. acta. 1987. Vol. 43A, № 3. P. 349—353.
12. Billes F., Endredi H., Keresztury G. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2000. Vol. 530. P. 183—200.
13. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Бубель О. Н. и др. // Теор. и эксперим. химия. 1989. № 1. С. 33—40.
14. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А., Биба В. И. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1990. № 1. С. 55—60.
15. Ляхов А. С., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 9—15.
16. Ivashkevich D. O., Lyakhov A. S., Degtyarik M. M., Gaponik P. N. // Acta crystallogr. 2003. Vol. E59. m14—m16.
17. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Degtyarik M. M. // Acta crystallogr. 2005. Vol. E61. P. m394—m396.
18. Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Degtyarik M. M. et al. // Acta crystallogr. 2003. Vol. E59. P. m90—m92.
19. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 23—28.
20. Stassen A. F., Grunet C. M., Dova E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 2273—2282.
21. Матулис Вадим Э. Квантовохимическое исследование производных тетразола: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 2005. 136 с.
22. Ивашкевич Д. О. Кристаллическая и молекулярная структура комплексных соединений хлорида меди(II) с 1-моно- и 1,5-дизамещенными тетразолами: Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 2005. 112 с.

УДК 546.742'39'185

А. Ф. СЕЛЕВИЧ, Г. Л. КРУЛЬ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

СИНТЕЗ ФОСФАТОВ НИКЕЛЯ В СИСТЕМЕ $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$

Изучение термического взаимодействия в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ преследовало две цели: разработку нового способа получения известных двойных конденсированных фосфатов никеля-аммония и поиск новых соединений этого класса, являющихся перспективными огнеретардантами полимерных композиций на основе полиамида-6 [1].

В настоящее время известны две кристаллические модификации (ромбическая и орторомбическая) полифосфата $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_3$, полученные термическим взаимодействием NiO и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [2]. Как было показано на примере систем $\text{MgO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ и $\text{CaCO}_3-\text{NH}_4\text{PO}_3$ [3, 4], используя в качестве фосфатсодержащего реагента полифосфата аммония (ПФА) можно получить не только уже известные фосфаты металла-аммония, но и новые — металла-диаммония. Это позволяет предположить, что и в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$

также могут быть синтезированы аналогичные конденсированные фосфаты никеля-диаммония.

Цель данной работы — исследование закономерностей взаимодействия в системе $\text{NiO}—\text{NH}_4\text{PO}_3$ при различных соотношениях компонентов, а также определение оптимальных условий получения ряда известных и новых двойных конденсированных фосфатов никеля-аммония и изучение некоторых их свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали основной карбонат никеля $\text{NiCO}_3 \cdot n\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч. и полифосфат аммония NH_4PO_3 (Exolit 422, Clariant). Мольное соотношение компонентов $\text{NiO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$ в исходных смесях изменялось от 1 : 3 до 1 : 8. Взаимодействие карбоната кальция и ПФА происходило при нагреве исходных смесей в фарфоровых или стеклоуглеродных тиглях при 300 °С в течение заданного времени (температурный режим выбран на основании результатов исследований аналогичных систем [3, 4]). При необходимости синтезированные фосфаты отмывали от избытка фосфатов аммония и полифосфорных кислот ацетоном, водно-ацетоновой смесью или водой и сушили на воздухе. В ряде случаев контроль взаимодействия веществ осуществляли визуально с помощью микрокристаллооптического (микроскоп ERGAVAL) и рентгенофазового анализа (РФА). Соединения идентифицировали с использованием РФА (дифрактометр HZG 4A, CuK_α -излучение, Ni-фильтр), бумажной хроматографии (БХ), комплексного термического анализа (КТА, дериватограф OD-103 «МОМ»; скорость подъема температуры 5 °С/мин, навеска 200 мг) и химического анализа (ХА). Содержание фосфора определяли колориметрически в виде желтого ванадомолибдофосфатного комплекса [5], азота — по методу Кьельдаля, никеля — комплексометрически [6]. Анализ рентгенограмм порошковых образцов, записанных в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ со скоростью 1 град/мин с использованием кремниевого стандарта, выполняли с помощью программ ITO [7] и TREOR90 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем рассмотреть результаты исследований взаимодействия в системе $\text{NiO}—\text{NH}_4\text{PO}_3$, следует отметить, что в указанной системе нами установлено образование двух новых соединений. Одно из них кристаллизуется с количественным выходом при выдерживании исходных смесей при 300 °С в течение 1—2 ч. Серо-оливковые кристаллы этого вещества имеют форму тонких пластинок, собранных в пакеты; примечательная особенность этого соединения — хорошая растворимость в воде. Это свойство позволило выделить в чистом виде еще одно вещество, единичные желто-оливковые кристаллы которого в виде удлинённых скошенных призм появляются в ряде смесей при их более длительном выдерживании в изотермических условиях. Дополнительные исследования показали, что количественно это соединение можно получить выдерживая исходную смесь с соотношением $\text{NiO} : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 4$ при 250 °С в течение суток.

Таблица 1

Результаты химического анализа полифосфата $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$

Компонент	Определено, масс. %	Рассчитано, масс. %
Ni	14,20	14,29
NH_3	8,28	8,29
P	30,30	30,17

Идентификация нерастворимого в воде соединения не вызвала трудностей. С помощью БХ установлено, что это вещество — полифосфат. Результаты ХА (табл. 1), хорошо согласуются с составом $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$. Рентгенометрические характеристики двойного полифосфата никеля в сравнении с аналогичными данными ранее изученного $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ [9] приведены в табл. 2.

Таблица 2

Индексированные рентгенометрические данные
 $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4^*$ и $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$

$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$				$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ [9]			
$h k l$	$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{выч}}$, град	I , %	$h k l$	$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{выч}}$, град	I , %
1 1 0	10,62	10,65	100	1 1 0	10,61	10,61	100
—	—	—	—	-1 0 1	12,77	12,77	2
0 2 0	13,93	13,93	3	0 2 0	13,88	13,88	5
-1 1 1	14,60	14,59	1	-1 1 1	14,54	14,54	17
2 0 0	16,15	16,15	2	2 0 0	16,09	16,09	3
1 1 1	16,97	16,97	12	1 1 1	16,90	16,90	23
2 1 0	17,60	17,61	3	2 1 0	17,53	17,53	2
0 2 1	18,22	18,21	2	0 2 1	18,14	18,14	32
-1 2 1	18,97	18,97	1	-1 2 1	18,91	18,90	3
-2 1 1	19,30	19,30	1	-2 1 1	19,24	19,23	3
1 2 1	20,87	20,87	2	1 2 1	20,78	20,78	4
2 2 0	21,39	21,39	4	2 2 0	21,31	21,31	11
-2 2 1	22,80	22,82	25	-2 2 1	22,74	22,74	69
0 0 2	23,48	23,47	2	0 0 2	23,37	23,37	2
-1 1 2	24,32	24,31	10	-1 1 2	24,21	24,21	27

Окончание табл. 2

$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$				$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ [9]			
$h k l$	$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{выч}}$, град	I , %	$h k l$	$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{выч}}$, град	I , %
—	—	—	—	-1 3 1	24,56	24,56	3
—	—	—	—	-3 0 1	24,76	24,75	2
3 1 0	25,34	25,33	3	3 1 0	25,23	25,23	5
-2 0 2	25,77	25,79	10	-2 0 2	25,71	25,69	28
1 3 1	26,15	26,15	12	1 3 1	26,05	26,05	46
—	—	—	—	-2 1 2	26,65	26,64	2
1 1 2	27,28	27,28	4	1 1 2	27,16	27,16	13
0 2 2	27,38	27,39	4	—	—	—	—
-2 3 1	27,76	27,75	3	-2 3 1	27,65	27,65	11
0 4 0	28,08	28,08	12	0 4 0	27,97	27,97	22
-3 2 1	28,60	28,59	1	-3 2 1	28,49	28,49	3
1 4 0	29,26	29,25	1	1 4 0	29,13	29,13	2
-2 2 2	29,43	29,43	2	-2 2 2	29,32	29,32	7
3 1 1	29,97	29,98	1	3 1 1	29,83	29,84	4
0 4 1	30,50	30,50	2	0 4 1	30,41	30,38	5
-3 1 2	31,25	31,24	10	-3 1 2	31,11	31,13	41
-1 3 2	31,52	31,51	8	-1 3 2	31,38	31,39	25
3 3 0	32,32	32,33	17	3 3 0	32,21	32,20	25
4 0 0	32,64	32,64	8	4 0 0	32,50	32,50	24
4 1 0	33,42	33,41	2	4 1 0	33,28	33,27	4
-3 2 2	33,60	33,60	1	-3 2 2	33,46	33,48	5
1 3 2	33,90	33,91	1	1 3 2	33,76	33,76	8

* Значения FoM: $M_{20}/F_{20} = 32/75$, $M_{30}/F_{30} = 26/75$, $M_{33}/F_{33} = 24/73$.

Как следует из данных табл. 2, рентгенометрические характеристики полифосфатов никеля-диаммония и магния-диаммония хорошо согласуются, что свидетельствует об изоструктурности этих соединений. При этом полученные значения FoM [10] указывают на высокую достоверность полученных результатов. Вычисленные основные кристаллографические характеристики $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ приведены в табл. 3, в которой представлены также кристаллографические характеристики других изоструктурных соединений семейства

$\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$) в порядке увеличения эффективного радиуса катиона [11]. Следует отметить, что кристаллографические характеристики $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ хорошо согласуются с данными для остальных представителей семейства. При этом наблюдается закономерное изменение параметров элементарной ячейки с изменением радиуса катиона, входящего в состав соединения.

Таблица 3

Кристаллографические характеристики соединений семейства $\text{M}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$

Соединение	a , Å	Параметры элементарной ячейки					Ссылка
		a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³	
$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,69	11,188(3)	12,702(2)	7,729(2)	101,40(2)	1076,7	—
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,72	11,233(6)	12,738(5)	7,761(4)	101,32(5)	1089,0	[9]
$\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,745	11,22(4)	12,80(5)	7,720(5)	101,00(5)	1988,3	[12]
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,83	11,30(4)	12,99(5)	7,839(5)	101,50(5)	1127,6	[12]
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,95	11,34(4)	13,20(5)	7,879(5)	101,48(5)	1155,8	[12]
$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	1,00	11,412(4)	13,372(8)	7,935(4)	101,73(3)	1185,6	[9]

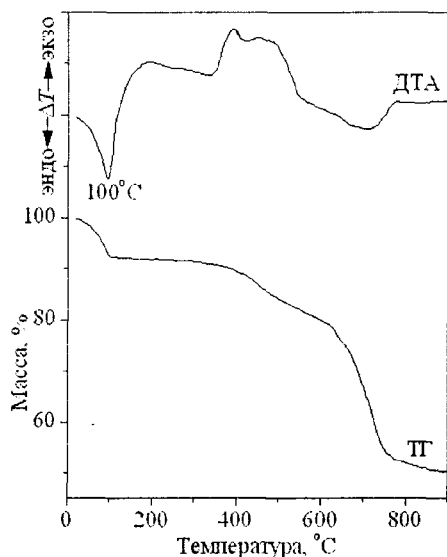
* Эффективный ионный радиус соответствующего катиона M^{2+} [11].

В отличие от рассмотренного двойного полифосфата никеля-диаммония, выделение и идентификация водорастворимого соединения, кристаллизующегося в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$, вызвали определенные трудности. Оказалось, что это вещество не только растворимо в воде, но и гигроскопично. Отмытый ацетоном от избытка ПФА и высушенный при 100 °С фосфат на воздухе поглощает воду. При этом заметно увеличивается объем образца. Одновременно коренным образом меняются и его рентгенометрические данные. По данным БХ, это соединение является полифосфатом. Результаты ХА выдержанного на воздухе образца приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты химического анализа
гидратированного полифосфата никеля-диаммония

Компонент	Определено, масс. %	Рассчитано для $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, масс. %
Ni	13,20	13,14
NH_3	7,64	7,62
P	27,60	27,74
H_2O (кристаллогидратная)	8,00	8,07



Термогравиграмма (ТГ) и кривая ДТА
 $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

На рисунке приведены кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализа гидратированного полифосфата никеля-диаммония. Вещество теряет 2 моль H_2O при нагревании до 100 °C. При этом, как показали дополнительные исследования, этот процесс обратим. Также в ходе многократной дегидратации и регидратации обратимо меняются и рентгенометрические характеристики вещества (детальному исследованию этого процесса будет посвящена отдельная работа). Здесь же следует отметить, что подобное поведение характерно для соединений со слоистой структурой, в которых молекулы воды размещаются в межслоевом пространстве. Судя по стехиометрии, в этом процессе, скорее всего, участвуют ионы аммония. При этом непосредственно в

ходе высокотемпературного синтеза формируется безводная форма (в нашем случае — $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$), а в ходе отмывания от непрореагировавших продуктов реакции или при контакте с влажным воздухом вещество абсорбирует воду с образованием кристаллогидрата.

Таблица 5

Состав кристаллических фосфатов в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 °C

Время проведения реакции, ч	Соотношение $\text{NiO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
1	аморфная фаза	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -II $r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -II
2	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -II $r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -II $r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$
6	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$
15	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$
30	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$r\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $o\text{-NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

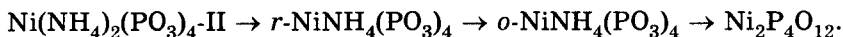
Окончание табл. 5

Время проведения реакции, ч	Соотношение NiO : NH ₄ PO ₃		
	1 : 3	1 : 5	1 : 8
50	<i>r</i> -NiNH ₄ (PO ₃) ₄ <i>o</i> -NiNH ₄ (PO ₃) ₄ Ni ₂ P ₄ O ₁₂	<i>r</i> -NiNH ₄ (PO ₃) ₄ <i>o</i> -NiNH ₄ (PO ₃) ₄ Ni ₂ P ₄ O ₁₂	<i>r</i> -NiNH ₄ (PO ₃) ₄ <i>o</i> -NiNH ₄ (PO ₃) ₄ Ni ₂ P ₄ O ₁₂
100	Ni ₂ P ₄ O ₁₂	<i>o</i> -NiNH ₄ (PO ₃) ₄ Ni ₂ P ₄ O ₁₂	<i>o</i> -NiNH ₄ (PO ₃) ₄ Ni ₂ P ₄ O ₁₂

Примечание. Обозначения: *r* — ромбоэдрический, *o* — орторомбический.

Таким образом, оба соединения, кристаллизующиеся в ходе термического взаимодействия, имеют формулу Ni(NH₄)₂(PO₃)₄. Для того, чтобы в дальнейшем было удобно их различать, мы считаем целесообразным обозначать моноклинный полифосфат Ni(NH₄)₂(PO₃)₄-I, а водорастворимый — Ni(NH₄)₂(PO₃)₄-II.

Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодействия в системе NiO—NH₄PO₃ при 300 °С при различных соотношениях компонентов и времени проведения реакции представлены в табл. 5. Из приведенных данных следует, что в системе происходит последовательная кристаллизация соединений в ряду:



Полученная последовательность кристаллизации хорошо согласуется с таковой для большинства ранее изученных систем MO—NH₄PO₃ [13], а приведенные в табл. 5 данные позволяют выбирать оптимальные режимы получения соответствующих конденсированных фосфатов никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе NiO—NH₄PO₃ установлено образование новых соединений: Ni(NH₄)₂(PO₃)₄-I и Ni(NH₄)₂(PO₃)₄-II. Показано, что Ni(NH₄)₂(PO₃)₄-I изоструктурен полифосфатам семейства M^{II}(NH₄)₂(PO₃)₄ (M = Mg, Co, Mn, Cd, Ca) и кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. *P*2₁/*n*, *a* = 11,188(3) Å; *b* = 12,702(2) Å; *c* = 7,729(2) Å; β = 101,40(2)°). Ni(NH₄)₂(PO₃)₄-II имеет слоистую структуру и в ходе получения или выдерживания во влажной атмосфере абсорбирует воду с образованием дигидрата Ni(NH₄)₂(PO₃)₄ · 2H₂O. Установлено, что при 300 °С в системе последовательно кристаллизуются Ni(NH₄)₂(PO₃)₄-II, ромбический NiNH₄(PO₃)₄, орторомбический NiNH₄(PO₃)₄ и циклотетрафосфат Ni₂P₄O₁₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F. et al. // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescentes. Cambridge, 1998. P. 280—289.
2. Durif A. Crystal chemistry of condensed phosphates. N. Y., 1995. 408 p.
3. Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2004. Вып. 1. С. 16—24.

4. Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Ивашкевич Л. С., Лесникович А. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 45—51.
5. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М., 1974. 360 с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч.1. М.; Л., 1966. 976 с.
7. Visser J.W. // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 89—94.
8. Werner P.E., Eriksson L., Westdahl M. // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—370.
9. Selevich A. F., Ivashkevich L. S., Grushevich E. V., Lesnikovich A. I. // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 18. P. 93—98.
10. Wolff P. M. De // J. Appl. Crystallogr. 1968. Vol. 1. P. 108—113.
11. Shannon R. D. // Acta crystallogr. 1976. Vol. A32. P. 751—767.
12. Averbuch-Pouchot M.-T., Durif A. // Mater. Res. Bull. 1969. Vol. 4, P. 397—402.
13. Selevich A. F., Grushevich E. V., Ivashkevich L.S. et al. // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 228—233.

УДК 546.28:539.211

Е. А. ХИЖНЯК, А. Е. УСЕНКО, А. В. ЮХНЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСОБЕННОСТИ ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Анизотропное травление кремния является ключевым этапом в изготовлении микроэлектромеханических и других микроустройств на основе монокристаллического кремния. По мере уменьшения размеров приборов микро- и наноособенности рельефа травленных плоскостей играют все более важную роль. Из-за дефектов поверхности ухудшаются свойства микроприборов, в частности, таких деталей, как мембраны микроэлектромеханических устройств. С другой стороны, управление селективностью химико-аналитических сенсоров связано с необходимостью формирования разнообразного сложного нанорельефа. Анизотропное травление в растворах КОН является универсальным способом получения поверхностей с заданной морфологией [1]. При этом, обработка в растворах щелочи с различными модифицирующими добавками позволяет расширить множество результирующих форм нанорельефа [2—6]. Цель данной работы — детальное изучение условий подготовки поверхности и состава травителей на основе водных растворов гидроксида калия на особенности травления технологически важной поверхности Si(100).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучали процесс травления поверхности монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5. Эксперименты проводили в растворах с концентрацией КОН 0,5—14 моль/л при температуре 60—80 °С ($\pm 0,02$ °С), и в этих рас-

творах КОН со следующими модифицирующими добавками: CuSO_4 с концентрацией в интервале $(1-5) \cdot 10^{-4}$ моль/л; KNO_3 с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}-1,00$ моль/л; KMnO_4 с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Также исследовали влияние условий предварительной подготовки на морфологию травленных поверхностей. С этой целью исходные образцы обрабатывали в растворах: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$; HF/HCl с применением и без гидромеханической чистки.

Рельеф изучали с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (СЭМ) и атомно-силового микроскопа NT-206 (АСМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость травления и энергия активации процесса. Определена скорость травления поверхности Si(100) в растворах гидроксида калия с концентрациями из указанного выше диапазона при фиксированных температурах из интервала 60—80 °С. По результатам этих измерений получена зависимость энергии активации процесса травления Si(100) поверхности от концентрации гидроксида калия (рис. 1).

Полученные экспериментальные зависимости подтверждают гидратную модель растворения [7], в которой предполагается, что скорость травления кремния пропорциональна концентрации гидроксид-ионов и концентрации «свободных» молекул воды в соответствии с уравнением общей реакции растворения кремния в щелочах:

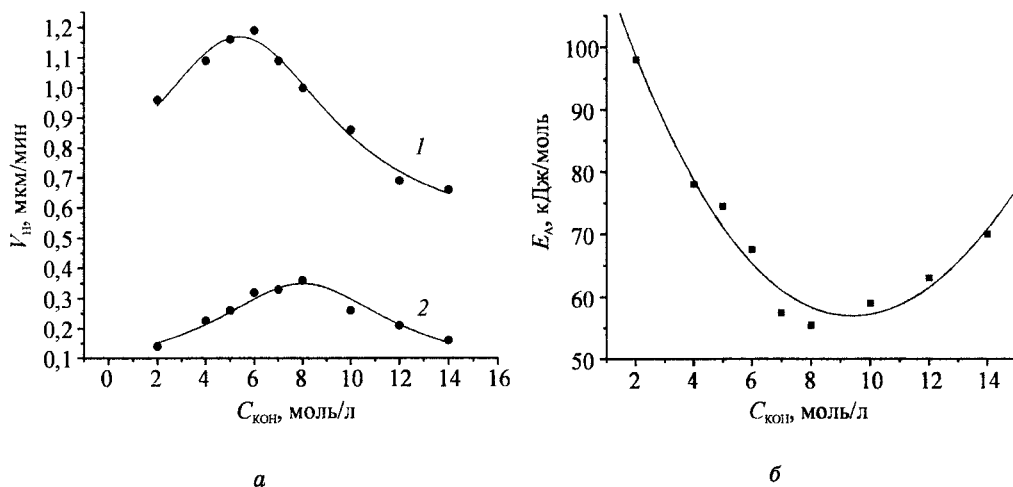
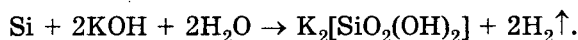


Рис. 1. Зависимость скорости травления (а) и энергии активации (б) от концентрации гидроксида калия:
1 — при температуре 80 °С, 2 — 60 °С

В растворе гидроксида калия присутствуют молекулы воды двух типов: «свободные», т. е. негидратированные (более реакционно-способные), и молекулы, связанные с ионами в растворе. При повышении концентрации щелочи скорость травления сначала возрастает за счет увеличения концентрации гидроксид-ионов, а затем понижается из-за существенного уменьшения концентрации окислителя — «свободных» молекул воды.

Особенности рельефа поверхности. Основное внимание в нашей работе было уделено изучению характера рельефа Si(100), формирующегося в различных экспериментальных условиях. Изучена зависимость морфологии травленной поверхности от концентрации гидроксида калия в растворах без добавок. В качестве объекта изучения мы выделили два вида дефектов рельефа на изучаемой поверхности — бугорки кремния и волны на участках поверхности между бугорками. Показано, что морфология Si(100) после травления в растворах КОН низких концентраций (от 0,5 до 6,0 моль/л) характеризуется наличием основных дефектов — бугорков кремния (рис. 2) в форме пирамид из четырех боковых граней (111). Из рис. 2 также видно, что на поверхности Si(100) в указанных условиях формируются бугорки разных размеров. С увеличением времени травления поверхностная плотность бугорков увеличивается. Так, после 20 мин травления в растворе 4 моль/л КОН поверхность Si(100) полностью покрывается бугорками кремния. Для более подробного изучения особенностей формирования этих элементов рельефа впервые травление образцов проводили в несколько этапов с наблюдением одного и того же микроучастка поверхности. Было установлено, что некоторые из бугорков кремния, появившиеся на первом этапе травления, исчезают на втором этапе, тогда как другие остаются на поверхности и после повторного травления, но между ними появляются новые бугорки. Эти факты, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что причины формирования таких элементов рельефа поверхности кремния возникают локально и спонтанно в процессе травления кремния. Поверхность между бугорками имеет

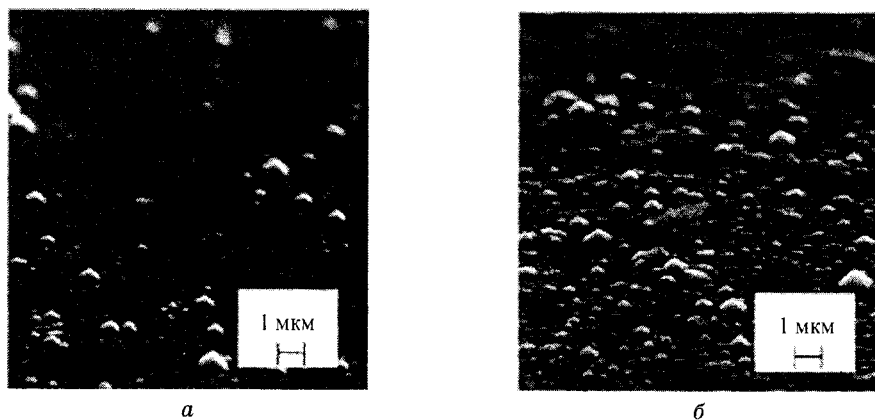


Рис. 2. Рельеф поверхности, формирующийся при травлении в растворе гидроксида калия с концентрацией 4 моль/л: а — время травления 12 мин; б — 20 мин

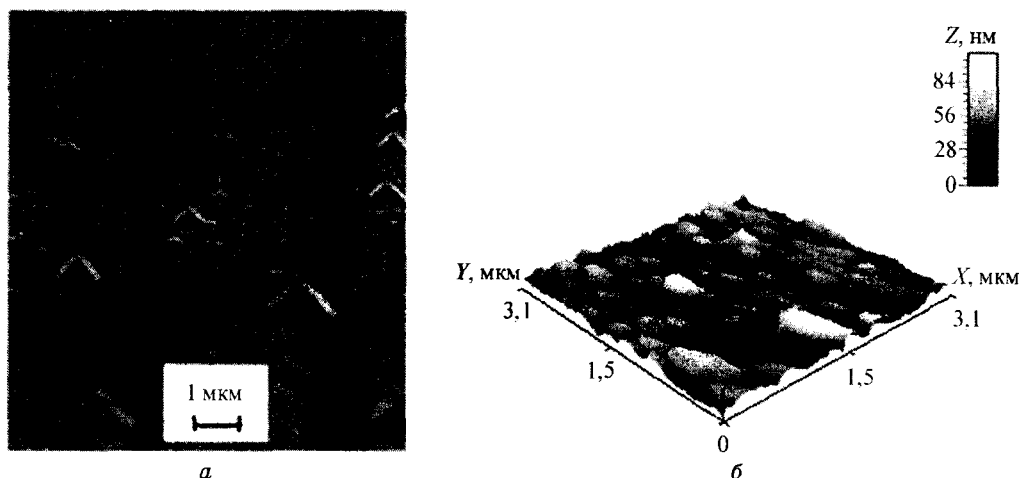


Рис. 3. Рельеф участка поверхности между бугорками кремния, формирующийся в результате травления в растворе гидроксида калия:
а — СЭМ-изображение; б — АСМ-изображение

волнообразный рельеф, характер которого показан на рис. 3. При концентрациях гидроксида калия выше 6 моль/л формируется поверхность Si(100) свободная от бугорков травления. Общий характер рельефа после травления в таких растворах щелочей подобен характеру рельефа, который формируется на участках поверхности между пирамидками кремния, протравленного в низкоконтрированных растворах гидроксида калия. Анализ полученных результатов позволил высказать предположения о причинах формирования описанных выше элементов рельефа.

Исходная обработка. Установлено, что качество исходной обработки поверхности влияет на поверхностную плотность дефектов, это, очевидно, связано с наличием локальных загрязнений на изучаемой поверхности, следовательно растворы, использовавшиеся для предварительной обработки, должны быть такими, чтобы исключать основные загрязнения исходной поверхности. Однако ни один из них, а также их сочетания не позволили получить травленную Si(100), свободную от бугорков кремния.

Выделение водорода. Показано, что пузырьки водорода не являются причиной формирования бугорков травления, как предполагалось ранее [7], поскольку выделение H_2 наблюдалось во всех экспериментах. Это говорит о том, что в процессе травления кремния во всех изученных растворах на стадии окисления участвуют молекулы воды.

Атомы металла. Ранее предполагалось [8], что бугорки кремния являются результатом маскирования поверхности примесными атомами металлов из раствора гидроксида калия. Влияние адсорбции атомов меди на исходной поверхности проверяли путем осаждения меди из раствора гидроксида калия (концентрация 4 моль/л) с добавлением сульфата меди. Оказалось, что осаждение меди из растворов КОН с добавками $CuSO_4$ $((1,00-1,96) \cdot 10^{-4}$ моль/л) к

существенному изменению размеров бугорков кремния и их поверхностной плотности не приводит. Поскольку количество примесей металлов в исходных компонентах травителя не превышает указанного предела концентраций, следует сделать вывод о том, что адсорбция металлов не является основной причиной формирования бугорков кремния на изучаемой поверхности.

Модифицирующие добавки. Изучено влияние модифицирующих добавок KNO_3 и KMnO_4 на элементы рельефа $\text{Si}(100)$ поверхности. Поскольку травление в щелочных растворах является окислительно-восстановительным процессом, можно предположить, что введение окислителей изменит механизм протекания реакции и окажет влияние на морфологию результирующих поверхностей. Ранее установлено [9], что добавка KNO_3 уменьшает размеры и количество дефектов на травленной $\text{Si}(100)$ поверхности. Добавка KMnO_4 оказывает более существенное влияние на морфологию поверхности кремния; при увеличении его концентрации число бугорков кремния уменьшается. В частности, при концентрации KMnO_4 $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выше (концентрация раствора KOH 4 моль/л) появление бугорков на $\text{Si}(100)$ не наблюдается. Показано, что рельеф поверхности после травления в растворах таких составов аналогичен волнообразному рельефу, который формируется в низкоконтентрированных растворах щелочи на участках поверхности между пирамидками кремния (см. рис. 3).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что наиболее вероятной причиной формирования бугорков кремния являются не пузырьки водорода и примеси металлов в исходных реактивах, а временная локальная адсорбция продуктов травления кремния на поверхности. Продукты реакции затрудняют подход частиц травителя к поверхности кремния, выступая в роли локальной псевдомаски. Кроме того, общая неоднородная поверхностная плотность маскирующих агентов приводит к появлению выступов и впадин (волн) на поверхности кремния. Дополнительные окислители улучшают однородность распределения по поверхности маскирующих агентов в результате влияния на их молекулярную форму и процесс адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Изучены особенности микро- и нанорельефа поверхности (100) монокристаллического кремния, формирующейся при травлении в водных растворах гидроксида калия различных концентраций при различных температурах.

2. Сравнительный анализ влияния модифицирующих добавок на особенности рельефа травленной поверхности $\text{Si}(100)$ позволил установить, что добавление KMnO_4 к растворам KOH низких концентраций оказывает более существенное влияние на уменьшение числа основных дефектов на поверхности, чем добавка нитрата калия. Например, дефекты полностью удаляются при концентрации KMnO_4 $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выше в водном растворе гидроксида калия 4 моль/л.

3. Показано, что наиболее вероятной причиной формирования основных дефектов $\text{Si}(100)$ является временная локальная адсорбция продуктов травления кремния на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхневич А. В. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В. 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 89—122.
2. Wen Cho, Wei-Kuo Chin, Ching-Tung Kuo // *Sensors and Actuators A*. 2004. Vol. 116, P. 353—366.
3. Vazsonyi E., Vertesy Z., Toth A. et al. // *J. Micromechanics and Microengineering*. 2003. Vol. 13. P. 164—169.
4. Moldovan C., Iosub N., Dascalu N. et al. // *Sensors and Actuators B*. 1999. Vol. 58. P. 438—449.
5. Xia X. H. // *Electrochim. acta*. 2000. Vol. 45. P. 4646—4653.
6. Zubel I., Kramkowska M. // *Sensors and Actuators A*. 2004. Vol. 115. P. 549—556.
7. Glembosky O. J., Palik E. D., Kendall D. L. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 140. P. 1055—1063.
8. Gozalvez M. A., Nieminen N. M. // *New J. Phys.* 2003. Vol 5. P. 100.1—100.28.
9. Хижняк Е. А., Юрочко А. Е., Юхневич А. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 137—141.

УДК 544.6:544.526.5

Е. Н. КРУТЬКО, А. П. КОПЫЛ, В. К. КРУТЬКО, А. И. КУЛАК

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ДИОКСИДА ТИТАНА

Фосфаты кальция, алюминия, титана и циркония характеризуются сочетанием высокой термической стабильности, химической инертности, нетоксичности, относительно низкой стоимости, способности к варьированию в значительных пределах структуры, кислотно-основных и ионообменных свойств поверхности и широко используются для создания высокоэффективных сорбентов и носителей катализаторов. В данной работе показана принципиальная возможность использования такого рода фосфатов, и в первую очередь фосфатов кальция, в качестве носителей для TiO_2 фотокатализаторов. Использование именно фосфатов кальция было обусловлено не только отсутствием у них оптического поглощения в области спектра, активной для TiO_2 (260—400 нм), и низкой концентрацией поверхностных рекомбинационных центров, но и возможностью электрохимического осаждения плотных, с высокой адгезией к подложке, кальций-фосфатных покрытий [1, 2].

Идея сочетания химически инертного, фотохимически стабильного, высокопористого носителя (например, силикагеля [3], монтморрилонита [4] или оксидов ZrO_2 [5], SnO_2 [6] и WO_3 [7]) с классическим фотокатализатором TiO_2 успешно была апробирована в ряде работ для получения композитных фотокатализаторов. Отличительной особенностью представленного нами подхода яв-

ляется использование комбинации электрохимического метода осаждения фосфатной матрицы с электрофоретическим либо гидролитическим осаждением диоксид-титановой фотоактивной фазы, что позволило обеспечить высокую адгезию покрытия к металлической (стальной) подложке, его высокую механическую прочность и ряд других достоинств, присущих электрохимическому методу получения фосфатных покрытий [1,2].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные покрытия формировались на поверхности предварительно обезжиренных пластинок (площадь 2 см^2) из нержавеющей хромоникелевой стали ASTM-306. Электрохимическое осаждение фосфата кальция проводили в трехэлектродной ячейке со стальным вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения с использованием потенциостата ПИ-50-1 либо стабилизированного источника постоянного тока Б5-50. Рабочий электролит содержал $0,658 \text{ моль/л CaCl}_2$ и $0,394 \text{ моль/л NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; pH 3,62; плотность тока составляла $0,5 \text{ мА/см}^2$.

Нанесение диоксида титана электрофоретическим методом осуществляли из предварительно обработанной ультразвуком суспензии 5 г/л TiO_2 (Hombikat UV100) в изопропанолe с использованием электрофорезера ЕО-201 в двухэлектродной ячейке со стальным противoeлектродом при напряжении 50 В в течение 20 мин . Для лучшей фиксации частиц оксида к фосфатной поверхности образец прогревали 2 ч при 135°C на воздухе.

Осаждение TiO_2 гидролитическим методом проводили погружением стальной пластинки с электроосажденным фосфатом кальция на 30 мин в 5% изопропанольный раствор тетрабутоксититана, с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре в течение 20 мин . Процедуру повторяли 2 раза, после чего образец выдерживали 12 ч на воздухе для завершения процесса гидролиза, затем его высушивали в течение 2 ч при 135°C и прокаливали 1 ч при 500°C .

Для фотокаталитических испытаний образец размещали на дне открытой алюминиевой кюветы размером $1,0 \times 0,2 \times 0,7 \text{ см}$, содержащей $1 \text{ мл } 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ водного раствора красителя родамина С. Источником УФ-излучения служила ртутно-кварцевая лампа среднего давления мощностью 375 Вт .

Рентгенодифракционный анализ проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-806.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из полученных циклических потенциодинамических кривых, возрастание катодного тока, отвечающего за процесс осаждения кальций-фосфатного покрытия, начинается при потенциалах ниже -500 или -600 мВ (рис. 1). Очевидно, что этот ток обусловлен процессом восстановления воды и ионов водорода (ток восстановления растворенного кислорода существенно ниже и при данном масштабе измерений не проявляется), в результате чего в приэлектродной области происходит локальное повышение pH среды и осаждение фосфата кальция становится возможным. Наибольшую величину имеет катодный

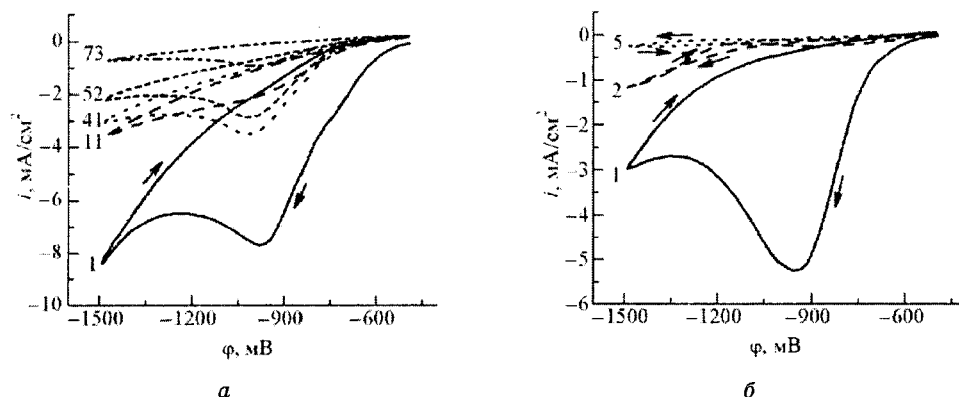


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые осаждения кальций-фосфатного покрытия на поверхности нержавеющей стали:

a — скорость развертки потенциала 100 мВ/с; b — 10 мВ/с;
номера у кривых соответствуют номерам циклов

ток на первом цикле потенциала, а на последующих циклах развертки величина тока снижается вследствие усиления пассивирующего действия слоя осаждающегося продукта, снижающего эффективность протекания диффузионных процессов.

Также было отмечено, что после пятисекундной паузы в развертке потенциала, которая делалась через равное количество циклов развертки, значение тока заметно больше, чем в предшествующем и последующем циклах. Этот факт указывает на то, что катодный ток в условиях эксперимента ограничивается диффузией электроактивных компонентов к поверхности электрода.

При осаждении фосфата кальция в гальваностатических условиях влияние эффекта пассивации проявляется в постепенном росте электродного потенциала (от 750 до 1200 мВ за 1 ч при плотности тока 0,5 мА/см²). Естественно, эффект поверхностной пассивации оказывает влияние и на эффективность последующего электрофоретического осаждения диоксида титана. Так, на электрод с достаточно толстым кальций-фосфатным покрытием (2,5—3,0 мг/см²) нанести диоксид титана электрофоретическим методом оказалось вообще невозможным. Двукратное уменьшение толщины кальций-фосфатного покрытия путем сокращения времени электрохимического осаждения сделало возможным электрофоретическое нанесение TiO₂, однако время его нанесения по сравнению с образцами без кальций-фосфатного покрытия необходимо было увеличивать вдвое (до 20 мин).

Как видно из данных сканирующей электронной микроскопии, электрохимически осажденное кальций-фосфатное покрытие состоит из пластинчатых кристаллов, часть которых ориентирована перпендикулярно поверхности подложки (рис. 2). Такая структура приводит к значительному увеличению поверхности подложки, что в принципе должно положительно сказываться на фотокаталитических свойствах конечного покрытия.

Как следует из результатов рентгенофазового анализа (рис. 3), кальций-фосфатное покрытие с электрофоретически нанесенным диоксидом титана содержит TiO₂ в форме анатаза и гидрофосфат кальция (брушит) с при-

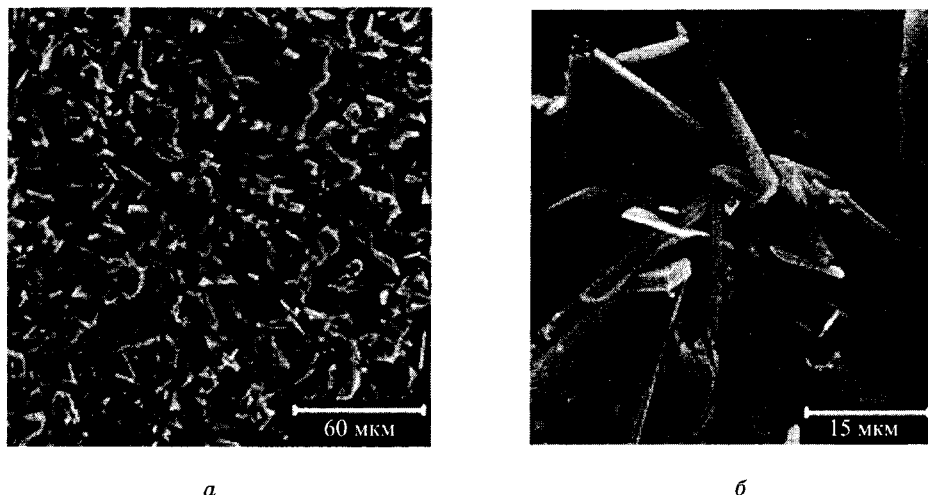


Рис. 2. Электронные микрофотографии электрохимически осажденного кальций-фосфатного покрытия при разных уровнях увеличения:
а — 500; б — 2000

месью α -трикальцийфосфата; на рентгенограмме также видны пики, обусловленные отражениями от компонентов стальной подложки.

Композиционное покрытие, в котором поверхностный слой диоксида титана осаждался гидролизом тетрабутоксититана (рис. 3, б) содержит фосфат кальция исключительно в фазе α -трикальцийфосфата. Пики, характерные для брусита, отсутствуют, что связано, очевидно, с термической трансформацией брусита в термостабильную фазу α -трикальцийфосфата в процессе термообработки композита при 500 °С, необходимой для формирования фоточувствительной анатазной формы диоксида титана.

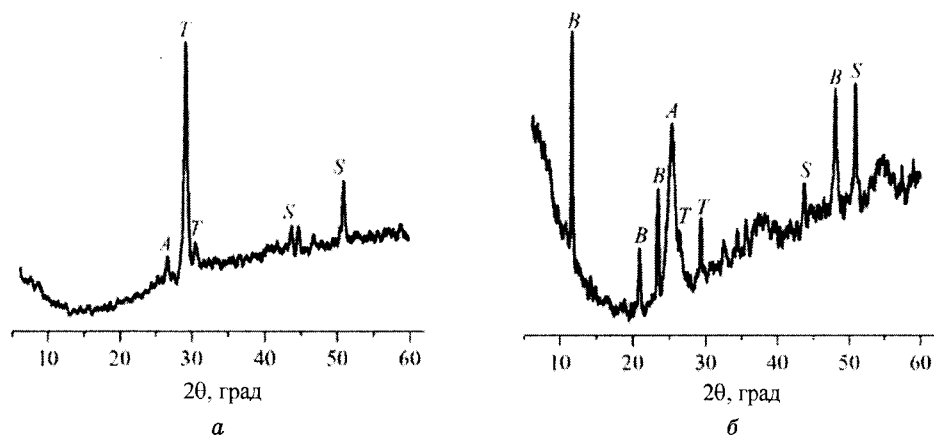


Рис. 3. Рентгенограммы композиционных покрытий:
а — диоксида титана, нанесенного электрофоретическим методом; б — диоксида титана, полученного гидролизом тетрабутоксититана с последующей термообработкой при 500 °С;
В — брусит (CaHPO_4); А — анатаз (TiO_2); Т — трикальцийфосфат; S — компоненты стали

Результаты тестирования фотокаталитической активности полученных композиционных покрытий показывают, что покрытие с электрофоретически осажденными частицами TiO_2 обладает большей активностью, чем покрытие с гидролитически нанесенным слоем TiO_2 (рис. 4).

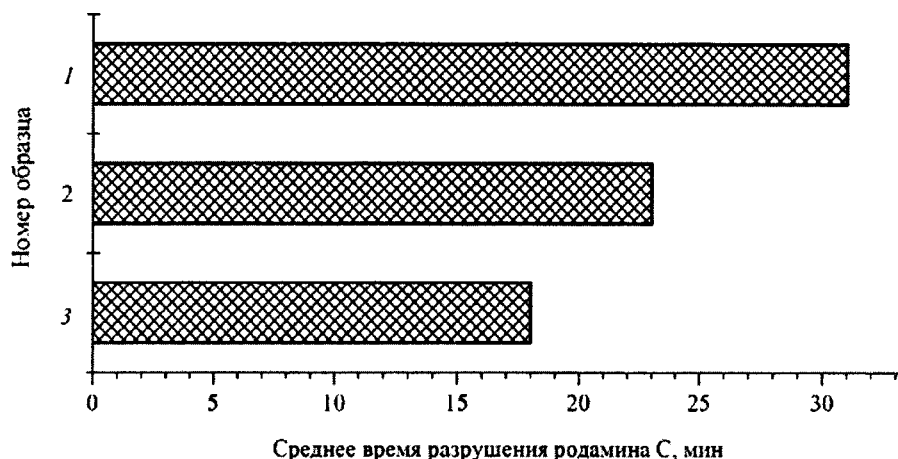


Рис. 4. Влияние способа осаждения слоя TiO_2 на фотокаталитическую активность композиционного фотокатализатора:

1 — электрофоретическое осаждение; 2 — гидролитическое осаждение; 3 — без покрытия

Это связано прежде всего с тем, что в процессе электрофореза можно осаждавать значительно более толстые покрытия (масса осажденного TiO_2 может быть даже сопоставима с массой фосфатного компонента) и со значительно большей удельной поверхностью ($170\text{--}180\text{ м}^2/\text{г}$ для Hombikat UV100), чем у гидролитически осажденных пленок диоксида титана. Однако, обладая преимуществами в фотокаталитической активности, композитные покрытия с электрофоретически нанесенным TiO_2 существенно уступают по прочности покрытиям с гидролитически осажденной поверхностной пленкой диоксида титана. Принимая во внимание наличие принципиальной возможности повышения фотокаталитической активности и оптимизации других функциональных свойств гидролитически осажденных пленок TiO_2 , а также учитывая тот факт, что существенно повысить адгезию и прочностные характеристики электрофоретически осажденных пленок TiO_2 до настоящего времени не удалось, можно заключить, что наиболее перспективной для создания композиционных фотокаталитических покрытий рассматриваемого типа является комбинация электрохимического осаждения фосфатной матрицы и гидролитического осаждения диоксидтитанового слоя.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность получения композиционных фотокаталитических покрытий на металлической подложке путем электрохимического осаждения слоя фосфата кальция с последующим нанесением частиц либо пленки диоксида титана.

2. Установлено, что электрофоретическое осаждение частиц наноструктурного диоксида титана (Hombikat UV 100) на поверхность кальций-фосфатного покрытия обеспечивает высокую фотокаталитическую активность композиционного покрытия, однако низкий уровень адгезии частиц TiO_2 к фосфатной матрице является существенным ограничением для практического использования таких покрытий.

3. Поверхностное модифицирование электроосажденных кальций-фосфатных покрытий нанесением путем гидролиза тетрабутоксититана пленки TiO_2 с последующей термообработкой при 500°C позволяет получить композиционное покрытие на нержавеющей стали, характеризующееся высокой адгезией, механической прочностью и удовлетворительным уровнем фотокаталитической активности.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X04M-046).

ЛИТЕРАТУРА

1. Цубер В. К., Кулак А. И., Крутько Е. Н., Копыл А. П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. нав. 2005. № 4. С. 35–38.
2. Manso M., Jimenez C., Morant C. et al. // Biomaterials. 2000. Vol. 21. P. 1755–1761.
3. Anderson C., Bard A. J. // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 9882–9885.
4. Shimizu K., Kaneko T., Fujishima T. et al. // Appl. Catal. A: General. 2002. Vol. 225. P. 185–191.
5. Zorn M. E., Tomkins D. T., Zeltner W. A., Anderson M. A. // Appl. Catal. B: Environmental. 1999. Vol. 23. P. 1–8.
6. Vinodgopal K., Bedja I., Kamat P. V. // Chem. Materials. 1996. Vol. 8. P. 2180–2187.
7. Kwon Y. T., Song K. Y., Lee W. I. et al. // J. Catal. 2000. Vol. 191. P. 192–199.

УДК 541.145

Е. В. СКОРЬ, Т. В. БЫК, В. Г. СОКОЛОВ,
Т. В. ГАЕВСКАЯ, Д. В. СВИРИДОВ

ФОТОАКТИВИРОВАНИЕ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОЦЕССАМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Процессы фотоактивирования поверхности широкозонных полупроводников (TiO_2 , ZnO и др.) по отношению к реакциям химического осаждения металлов могут быть использованы для создания различных вариантов фотокаталитической литографии, позволяющей формировать металлические рисунки (электропроводящие дорожки, микроэлектроды, схемотехнические элемен-

ты) без использования фоторезистов, вакуумного напыления и других трудоемких технологических операций. Фотокаталитическая литография открывает возможность селективного осаждения металлов на крупноформатные подложки площадью несколько квадратных метров при микронном разрешении получаемого металлического рисунка.

Наиболее простой подход к реализации процессов такого рода предполагает конверсию зарядового скрытого изображения в «металлическое» скрытое изображение, образованное наночастицами каталитически-активного металла (серебро, палладий и др.) с последующим химическим осаждением другого металла на полученные таким образом каталитические центры с использованием соответствующего физического проявителя [1, 2]; однако в этом случае при организации фототехнологических процессов приходится принимать во внимание нестабильность (как временную, так и размерную) зарядового скрытого изображения. В связи с этим большой интерес представляет возможность совмещения в едином фотопроцессе реакций первичного фотоактивирования и получения металлического скрытого изображения. Последнее может быть достигнуто, если в пленке аморфного фоточувствительного полупроводника (в нашем случае — диоксида титана) изначально содержатся как ионы металла, так и дырочный акцептор. В настоящей работе изучены механизмы фотоактивности в системах такого рода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Модельные фоточувствительные фотослои, представляющие собой пленки аморфного диоксида титана, были получены гидролизом полибутилтитаната по методике, подробно изложенной ранее в работе [1], и использовались в непрогретом виде. Допирование пленок ионами Pd^{2+} осуществляли введением PdCl_2 в исходный раствор полибутилтитаната. Для экспонирования использовалась линия 253 нм ртутной лампы низкого давления. При получении металлических рисунков применялась стандартная гипофосфитная ванна химического осаждения никеля [3]. Общая схема процесса приведена на рис. 1.

Рентгенофотозлектронные спектры для пленок $\text{TiO}_2\text{—Pd}^{2+}$ на разных стадиях формирования скрытого изображения были получены с помощью спектрометра Q2000 (AlK_α -излучения). Фотоэлектрохимические исследования выполнены в потенциостатических условиях; источник излучения — лампа ДРК-120.

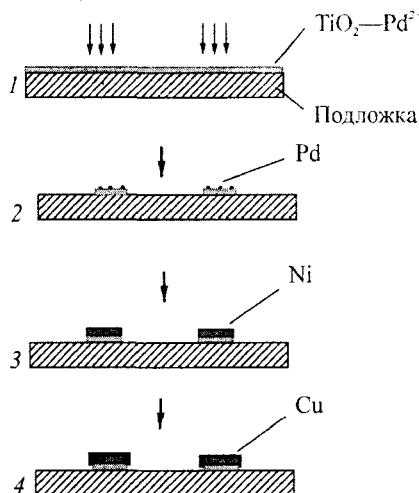


Рис. 1. Схема фотокалалитического-литографического процесса на основе пленок $\text{TiO}_2\text{—Pd}^{2+}$: 1 — экспонирование; 2 — промывание в водно-изопропанольной смеси; 3 — химическое осаждение никеля; 4 — электрохимическое осаждение меди

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки аморфного гидратированного диоксида титана, не подвергшиеся прогреву, постепенно деградируют в водной среде. В то же время в результате протекающих при экспонировании процессов фотополимеризации (являющихся следствием конверсии поверхностных ОН-групп с образованием кислородных мостиков) указанные пленки теряют способность к растворению. Полимеризованные таким образом диоксидтитановые пленки в условиях УФ-облучения генерируют анодный фототок (рис. 2) и, следовательно, аморфный гидратированный диоксид титана, несмотря на неупорядоченность, обладает собственной фоточувствительностью. В условиях функционирования указанных диоксид-титановых пленок в качестве фоточувствительного слоя, обеспечивающего реализацию фотолитографического процесса, фотогенерированные электроны расходуются в реакциях восстановления ионов Pd^{2+} , в то время, как фотодырки захватываются ОН-группами, присутствующими в большом количестве в неупорядоченной пленке, а также специально вводимыми дырочными акцепторами. В свою очередь анион-радикальные продукты, образующиеся в ходе релаксации фотоокисленных органических дырочных акцепторов, сами могут восстанавливать ионы Pd^{2+} (в этом случае фотокаталитические процессы протекают по механизму, аналогичному удвоению тока в фотоэлектрохимических системах при окислении органических веществ).

В то же время, как видно из рентгенофотоэлектронных спектров (рис. 3), фотовосстановление ионов Pd^{2+} в пленке TiO_2 сопровождается сдвигом фотоэлектронного пика $\text{Pd } 3d$ в область меньших энергий, однако значения энергии связи оказываются меньше, чем в металлическом палладии. Это позволяет предположить, что процесс восстановления Pd^{2+} протекает преимущественно как

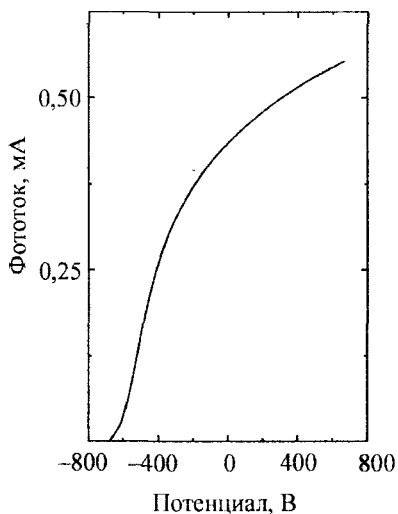


Рис. 2. Зависимость фототока от потенциала для нанесенной на ИТО фотополимеризованной пленки аморфного гидратированного диоксида

одноэлектронный, а образующиеся соединения Pd(I) стабилизируются в пленке оксида-носителя. Наличие небольшого плеча с низкоэнергетической стороны фотоэлектронного пика $\text{Pd } 3d$ указывает на то, что небольшое количество палладиевой фазы на этой стадии все-таки образуется. Такие особенности протекания фотовосстановительного процесса в рассматриваемых фоточувствительных пленках можно объяснить как фиксированным характером центров захвата, так и низкой подвижностью основных носителей заряда в неупорядоченном полупроводнике, вследствие чего эффекты собирания, способные обеспечить массовое формирование центров физического проявления, не могут реализоваться.

Проникновение водно-изопропанольного раствора в пленку TiO_2 на стадии промывки создает условия для формирования палладиевой нанофазы за счет протекания диспропорционирования, причем образующиеся металлические частицы находятся в хорошем контакте

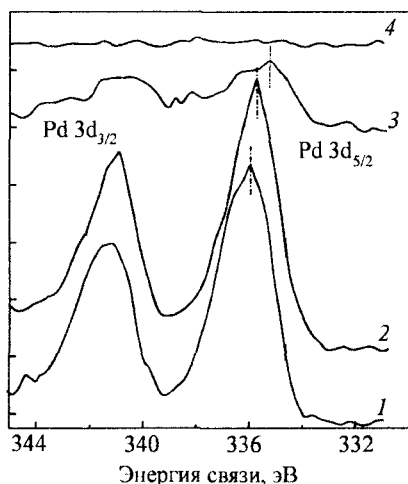


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры пленок $\text{TiO}_2 - \text{Pd}^{2+}$:
1 — исходная; 2 — после УФ-облучения;
3 — после УФ-облучения и промывки; 4 — после промывки неэкспонированной пленки

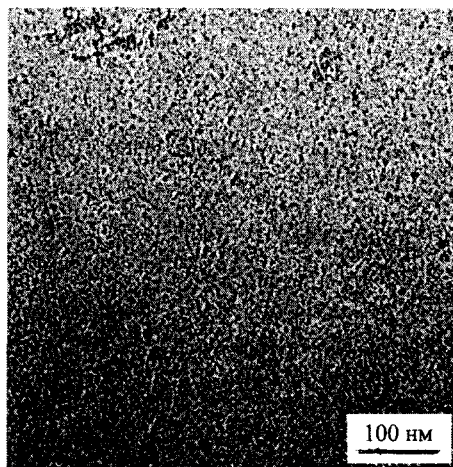


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение частиц палладия, сформировавшихся в пленке диоксида титана при облучении

с водной средой вследствие частичного растворения диоксид-титановой матрицы. При этом, согласно данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, весь оставшийся невосстановленным Pd(II) полностью вымывается из оксидного слоя. По данным электронной микроскопии (рис. 4), в ходе каталитического фотоллиза в пленке аморфного гидратированного диоксида титана образуется большое число мелких палладиевых частиц со средним размером ~ 3 нм, т. е. больше критического ($\sim 2-3$ нм), при котором обеспечивается их стабилизация в физическом проявителе в первоначальный момент инициирования процесса осаждения никеля, а также некоторое число более крупных частиц, представляющих собой агрегаты мелких частиц. Высокий уровень дисперсности палладиевой нанофазы обеспечивает высокую поверхностную концентрацию центров проявления, что позволяет получать никелевые рисунки с разрешением 2 мкм.

ВЫВОДЫ

Использование пленок аморфного гидратированного диоксида титана в качестве носителей фоточувствительности открывает возможность совмещения стадий первичного фотоактивирования и формирования металлического скрытого изображения и делает возможным полное удаление фотоактивного слоя с неэкспонированных участков поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sviridov V. V., Sokolov V. G., Branitsky G. A. // Z. Signalaufzeichnungsmaterialien. 1984. Bd. 12, № 4. S. 211—222.
2. Chang-Ho Noh, Sokolov V. G., Byk T. V. et al. // Chem. Lett. 2005. Vol. 34, № 1. P. 82083.
3. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанов Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.

УДК 621.792.3

О. В. РЕВА, Т. Н. ВОРОБЬЕВА, А. В. ПЕТРАКОВ, П. В. ДУДИН

КОНТАКТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАСТВОРА НА ПОРОШКЕ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ

Пористые проницаемые материалы, используемые в производстве воздушных фильтров, влаго- и маслоотделителей, глушителей шума и других подобных изделий, традиционно формируют прессовкой или спеканием порошков металлов и сплавов [1]. Обычно порошковые материалы из железа и его сплавов получают либо методом механического измельчения металлоотходов, либо выделением металлов из сточных вод. Такие порошки характеризуются высоким содержанием оксосоединений железа и различных загрязнений, что затрудняет процессы спекания и обуславливает низкую механическую прочность спеченных изделий и наличие в них пор нерегулируемо больших размеров. Один из путей преодоления указанных недостатков — нанесение на поверхность спекаемых частиц более легкоплавкого металла, например, меди, цинка или олова. Наиболее экономически выгодным и технически простым представляется безэлектролизное осаждение на поверхность частиц железа тонкого слоя меди из простых стабильных растворов.

Цель данной работы — разработка метода химического нанесения на поверхность частиц железа слоя меди, обеспечивающего их спекание с формированием композиционных материалов, а также изучение процессов, протекающих на границе раздела фаз, и свойств получаемых твердофазных продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы использовали порошок железа, полученный в результате механической переработки отходов металлокорда. Медь осаждали из подкисленных до pH 2,5—0,2 растворов сульфата меди в отсутствие восстановителя при интенсивном перемешивании в «кипящем слое». Концентрацию ионов меди изменяли от 0,04 до 0,20 моль/л. Во всех опытах количество железа было избыточным по отношению к стехиометрическому количеству меди, что соответствует поставленной практической задаче. Количество меди, осажденной на поверхность частиц железа, регулировали изменением длительности обработки, концентрации ионов меди в растворе и соотношения взятых для реакции объема раствора и массы порошка железа.

Исследование процессов, протекающих на границе раздела фаз порошок — раствор, проводили методом циклической вольтамперометрии на потенциостате ПИ-50-1 в трехэлектродной ячейке при скорости развертки 50 мВ/с. Концентрацию ионов меди и железа в изучаемых растворах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на анализаторе «Модуль», используя для калибровки растворы известной концентрации. Химический и фазовый состав обработанных частиц и спеченных из них композитов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 на ко-

бальтовом излучении со скоростью записи 1 град/мин, а также методом рентгеноспектрального анализа с использованием рентгеновского микроанализатора (EDX) типа RONTES, являющегося приставкой к электронному микроскопу LEO-1420. Микроструктуру поверхности частиц и спеченных образцов изучали методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Спекание композиционных частиц железо — медь проводили при 990—1010 °С в восстановительной атмосфере методом свободной засыпки порошка в форму. Механическую прочность спеченных образцов испытывали, измеряя номинальное усилие среза (вырубка отверстия диаметром 5 мм) на универсальной машине УМЭ-10ТМ по ГОСТ 7855-04.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1, а и б представлены кривые, характеризующие уменьшение концентрации ионов меди в соответствии с уравнением реакции (1) и увеличение концентрации ионов железа по уравнениям (1) и (2):

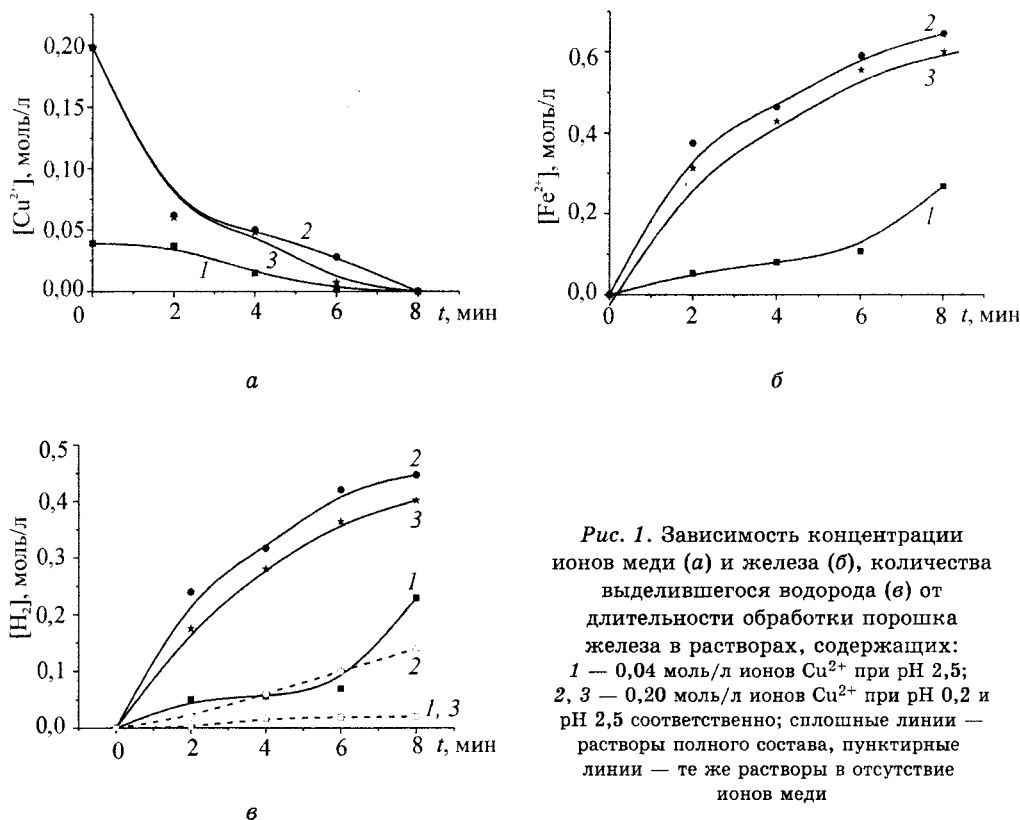


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов меди (а) и железа (б), количества выделившегося водорода (в) от длительности обработки порошка железа в растворах, содержащих: 1 — 0,04 моль/л ионов Cu^{2+} при pH 2,5; 2, 3 — 0,20 моль/л ионов Cu^{2+} при pH 0,2 и pH 2,5 соответственно; сплошные линии — растворы полного состава, пунктирные линии — те же растворы в отсутствие ионов меди

Наклон кривых, характеризующий скорость изменения концентрации ионов металлов, слабо зависит от pH раствора, но сильно — от концентрации ионов меди. Сопоставление количества убывающих из растворов ионов меди и накапливающихся ионов железа свидетельствует о сверхстехиометрическом по отношению к реакции (1) растворении железа. Оно протекает в соответствии с уравнением (2) с выделением водорода. На рис. 1, в приведены кривые, характеризующие изменение количества выделяемого водорода, рассчитанное как разность суммарного количества растворенного железа (реакции (1) и (2)) и осажженной по реакции (1) меди, а также кривые растворения железа в серной кислоте. Эти данные показывают, что образование гальванопары Fe/Cu сильно интенсифицирует выделение водорода. Это явление, согласно литературным данным, может иметь место и в других реакциях контактного вытеснения, например, при осаждении золота на никель [2] или олова на цинк [3].

Интенсивность протекания реакции (2) зависит от концентрации ионов меди в растворе, т. е. от скорости протекания реакции (1). Так, при увеличении концентрации меди в 5 раз (от 0,04 до 0,20 моль/л) количество выделившегося за 5 мин водорода также возрастает в 5 раз (от 0,06 до 0,30 моль/л). В растворах с низкой концентрацией ионов меди на поздних стадиях ($t = 8$ мин) реакция выделения водорода становится доминирующей. Эти данные свидетельствуют о целесообразности использования концентрированных растворов сульфата меди.

Анализ кинетических кривых процесса контактного осаждения меди на порошок железа в координатах $\ln(C_{Cu^0}/C_{Cu^{2+}}) - t$ показывает, что процесс в целом не подчиняется уравнению первого порядка (рис. 2). Прослеживаются области более быстрого и медленного протекания процесса, что характерно и для других реакций контактного вытеснения [4, 5]. Данный факт может быть следствием сильного влияния площади реакционной поверхности, которая, по-видимому, резко уменьшается после 3—6 мин осаждения. Доля меди в общей массе композита после 5 мин осаждения составляет 4—15 ат. %.

Анализ вольтамперограмм (рис. 3) показывает, что анодное растворение железа в растворах серной кислоты происходит независимо от pH (в интервале

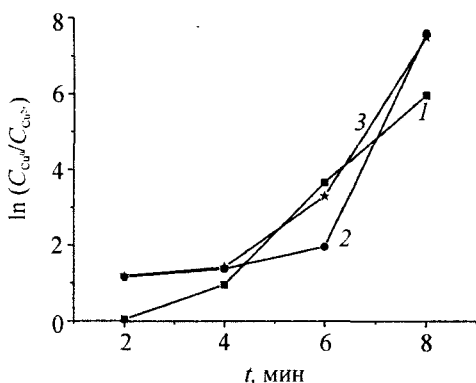
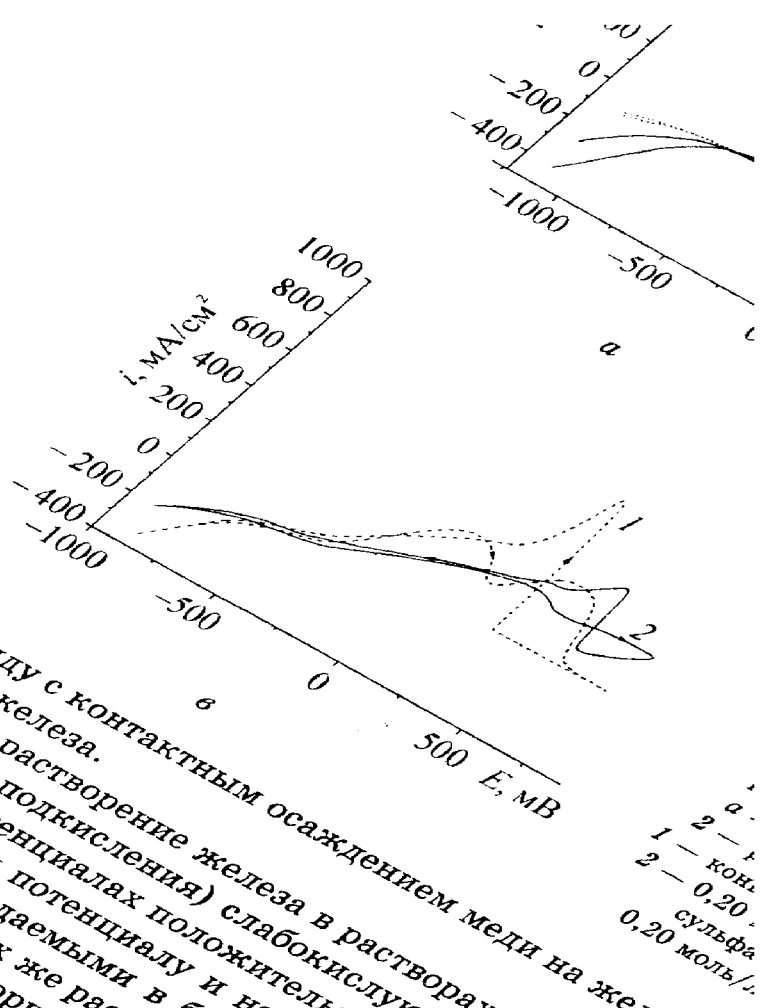


Рис. 2. Кинетические кривые контактного осаждения меди на порошок железа:
1 — 0,04 моль/л ионов Cu^{2+} при pH 2,5;
2, 3 — 0,20 моль/л ионов Cu^{2+} при pH 0,2
и pH 2,5 соответственно

0,2—2,5) при потенциалах выше -500 мВ (рис. 3, а). Ток анодного растворения железа медленно возрастает пропорционально потенциалу и не превышает 170 мА/см² при 500 мВ в слабоокислом растворе. В сильноокислом растворе (pH 0,2) анодный ток возрастает значительно быстрее, сопровождается бурным выделением водорода, достигает предельного значения -370 мА/см² при 200 мВ, а затем падает до нуля при значении потенциала 600 мВ и выше, по-видимому, в результате образования оксидной пленки, которая растворяется или отслаивается под действием пузырьков водорода при снижении потенциала до 320 мВ. Эти данные объясняют протека-



в результате анодного окисления железа. При потенциалах более отрицательных (до -600 мВ) наблюдается пропорциональное увеличение тока окисления с концентрацией ионов меди (рис. 3, б). Небольшое отличие от пропорционального наблюдается в появлению на вольтамперограмме анодного тока окисления при потенциалах более отрицательных, чем при -850 мВ. Это связано с тем, что при более отрицательных потенциалах происходит анодное окисление железа.

В растворах сульфата меди (0,20 моль/л) при потенциалах более отрицательных (до -600 мВ) наблюдается пропорциональное увеличение тока окисления с концентрацией ионов меди (рис. 3, б). Небольшое отличие от пропорционального наблюдается в появлению на вольтамперограмме анодного тока окисления при потенциалах более отрицательных, чем при -850 мВ. Это связано с тем, что при более отрицательных потенциалах происходит анодное окисление железа.

му выше эффекту интенсификации выделения водорода при образовании гальванопары. Следует подчеркнуть, что анодные токи в специально подкисленных растворах CuSO_4 значительно выше, чем в растворах без добавления кислоты. Так, в случае концентрации меди 0,04 моль/л и 0,20 моль/л при потенциале 500 мВ токи в подкисленных растворах равны соответственно 170 и 400 мА/см², а в растворах без подкисления — 110 и 160 мА/см².

Особого внимания заслуживает анализ катодных ветвей вольтамперограмм, отражающих поведение железного электрода в подкисленных растворах сульфата меди. Катодный ток в зависимости от концентрации ионов меди (0,04 и 0,20 моль/л) появляется при потенциалах отрицательнее –375 или –275 мВ соответственно. Ток возрастает со сдвигом потенциала в отрицательную область сверхпропорционально, т. е. с загибом кривых книзу, причем области сильного загиба соответствует интенсивное выделение водорода, отрицательнее –630 мВ. В разбавленном по ионам меди растворе катодные токи малы и не зависят от pH раствора в области выделения меди вплоть до –630 мВ. Данный факт соответствует результатам анализа ионов металлов в растворах (см. рис. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее высокие плотности тока катодного осаждения меди и наименьшие — анодного растворения железа реализуются в сильноокислом (pH 0,2) растворе сульфата меди с повышенной до 0,20 моль/л концентрацией ионов меди. Реакции растворения железа при восстановлении ионов водорода и меди протекают параллельно, но скорость суммарного процесса, судя по плотности тока, не является аддитивной величиной.

Характер кинетических кривых позволяет предположить наличие сильно-го влияния морфологии поверхности частиц порошка, меняющейся при осаждении меди, на скорость контактного обмена. Подобные явления наблюдали и в других системах, например, при осаждении серебра на медь [6]. Согласно результатам СЭМ-исследований, частицы порошка железа полидисперсны (размеры частиц 1—40 мкм), имеют неправильную форму (рис. 4, а) и очень развитую поверхность с большим количеством пор (рис. 4, б). После контактного осаждения меди на поверхность частиц железа изменяется гранулометрический состав порошка: мелкие частицы (1—3 мкм) исчезают в результате растворения. Крупные частицы имеют ту же форму, что и исходные, однако при больших увеличениях заметно, что поверхность частиц становится более гладкой и беспористой; наиболее сглажены поверхности частиц, обработанных в растворах с высокой концентрацией ионов меди (рис. 4, в, г).

Частицы композита по данным рентгенофазового анализа состоят из чистых металлов; оксиды меди и железа данным методом не обнаружены. СЭМ-исследования разлома композиционных материалов после спекания порошков показывают существенное различие между исходным и медьсодержащим образцами. В первом случае (рис. 4, д) спеченные агломераты достигают размеров 20—200 мкм, образцы рыхлые, размеры пор 20—40 мкм и более. Во втором случае (рис. 4, е) размеры подавляющего большинства агломератов 10—50 мкм, размеры пор не превышают 20 мкм и распределены они равномерно. Агломераты имеют округлую форму, что свидетельствует об оплавлении частиц, не характерном для порошка в отсутствие меди. Спеченные из композитных частиц материалы, содержащие 4—15 ат. % меди, обладают на 2—3 порядка большей механической прочностью (определяемой по номинальному усилию среза), чем полученные из исходных частиц железа.

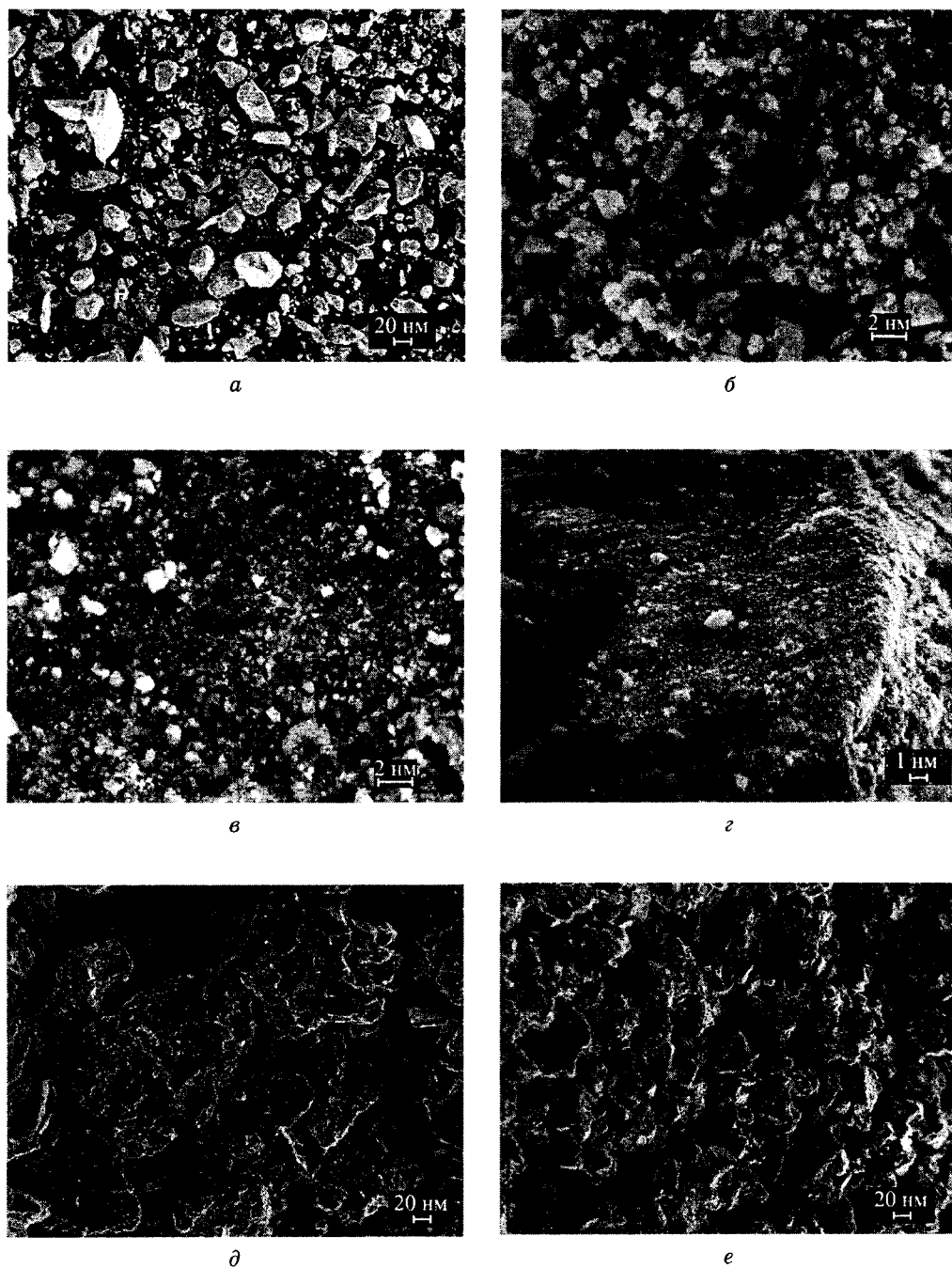


Рис. 4. СЭМ-фотографии частиц:

a, б — исходного порошка железа; *в, г* — после нанесения слоя меди; *б, г* — поверхность одной частицы; *д* — поверхность спеченного композита из исходного порошка железа; *е* — поверхность спеченного композита после нанесения слоя меди

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что реакция контактного осаждения меди на порошке железа сопровождается его сверхстехиометрическим растворением с выделением водорода, которое интенсифицируется при увеличении концентрации ионов меди в растворе вследствие образования гальванопары медь — железо. Определены оптимальные условия протекания процесса и показана целесообразность использования растворов с концентрацией ионов меди не менее 0,20 моль/л, что обеспечивает высокую скорость осаждения равномерной пленки меди, при pH 2,5 для предотвращения растворения непродуцируемого большого количества железа в более кислых растворах. Доказано, что в результате реакции контактного обмена образуются композиционные частицы Cu—Fe с содержанием меди 4—15 ат. %, спекание которых обеспечивает формирование однородного микропористого материала, обладающего высокой механической прочностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь П. А., Капцевич В. М., Шелег В. К. // 40 лет порошковой металлургии в Республике Беларусь. Мн., 2000. С. 136—177.
2. Vorobyova T. N., Poznyak S. K., Rimskaia A. A., Sviridov V. V. // Metal Finish. 2002. № 1. Р. 26—35.
3. Воробьева Т. Н., Телеш Е. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2002. № 3. С. 46—50.
4. Воробьева Т. Н., Телеш Е. С., Врублевская О. Н. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн., 2003. Вып. 2. С. 111—121.
5. Power G. P., Ritchie I. M. // Mod. Asp. Electrochem. 1975. Vol. 11. Р. 199.
6. Браницкий Г. А. // Избранные научные труды Белорусского государственного университета: В 7 т. Мн., 2001. Т. 5. С. 178—195.

УДК 621.357.7:535.33

Ю. Н. БЕКИШ, Т. В. ГАЕВСКАЯ, Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ — БОР

Аморфные сплавы на основе кобальта с близкой к нулю магнитострикцией являются перспективными магнитомягкими материалами для электронной промышленности. Как и другие аморфные ферромагнетики, сплавы этой группы отличаются температурной нестабильностью магнитных и механических свойств, обусловленной протеканием обратимых и необратимых процессов структурной релаксации, которая в значительной степени может ухудшать их эксплуатационные свойства.

Бор широко применяется как элемент-аморфизатор, поскольку он эффективно измельчает структуру основного металла и довольно легко включается в его кристаллическую решетку.

Наиболее изучены системы Fe—В и Ni—В, в которых образуются типичные аморфные металлические сплавы металл — неметалл. Эти системы исследованы с точки зрения способов получения, структуры и физических свойств в кристаллическом и аморфном состояниях [1—4]. Система Co—В изучена гораздо меньше, а имеющаяся информация касается в основном исследований структуры сплавов, полученных высокотемпературными методами, в жидком и аморфном состояниях.

Цель настоящего исследования — изучение структуры электрохимически получаемых пленок кобальт — бор, структурно-фазовых превращений, протекающих в них при термообработке, установление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение пленок кобальт — бор на медную или стальную подложку проводили в гальваностатическом режиме ($i_k = 2 \text{ А/дм}^2$) при 30 °С из раствора состава (моль/л): хлорид кобальта — 0,8; борная кислота — 0,6; борсодержащее соединение — $5,0 \cdot 10^{-4}$ — $1,2 \cdot 10^{-1}$; pH 4. В качестве борсодержащих соединений использовали $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ — декагидрокловодекаборат натрия (ДГКДБ) и $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH} \cdot \text{BH}_3$ — морфолин-боран (МБ). Толщина пленок в зависимости от требований эксперимента составляла 5—30 мкм.

Количество бора в пленках определяли потенциометрическим титрованием в присутствии маннита [5]. Структуру свежесоздаваемых и термообработанных пленок изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили с помощью дифрактометра HZG-4A (Jena) с использованием CoK_α -излучения. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по уширению рефлексов (эффект дефектности структуры не учитывался). Прогрев образцов проводили на воздухе и в атмосфере аргона при 300 и 700 °С в течение 2 ч. Термостимулируемые превращения пленок изучали с помощью комплексного термического анализа (КТА; дериватограф OD-102 «МОМ») и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК; калориметр Mettler FP 90). Нагрев осуществляли на воздухе со скоростью 10 град/мин до 400 (ДСК) и 900 °С (КТА). Исследование химического состава и структуры поверхности пленок проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Quantum 2000 с рентгеновским AlK_α -источником, обеспечивающим энергетическое разрешение по спектру 0,5 эВ. Микротвердость пленок толщиной 30 мкм измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г, переходное сопротивление — с помощью амперметра и вольтметра (ГОСТ 9.302-88).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический анализ полученных пленок показал, что при введении ДГКДБ и МБ в раствор электролита кобальт соосаждается с бором. С увеличением концентрации борсодержащих соединений в электролите содержание бора в пленке

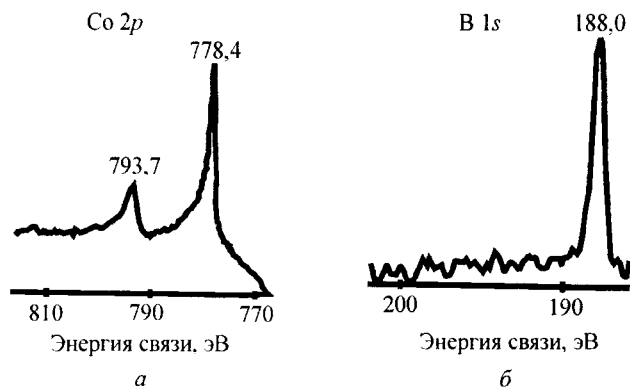


Рис. 1. РФЭС-спектры кобальта (а) и бора (б) на исходной поверхности пленок Co—В с содержанием бора 21,8 ат. %

возрастает и достигает максимума ~ 22 ат. % в случае ДГКДБ и ~ 10 ат. % для МБ.

В РФЭС-спектрах пленок Co—В с максимальным содержанием бора (21,8 ат. %) четко различимы пики, соответствующие кобальту и бору, причем положение первого пика совпадает с энергией связи электронов Co 2p_{3/2} в металлическом кобальте, в то время как пик B 1s с энергией связи 188,0 эВ сдвинут в область более высоких энергий по

сравнению с энергией связи электронов в элементарном боре (187,3—187,5 эВ по данным [6, 7]), что указывает на образование сплава кобальт — бор (рис. 1).

Рентгенографическое исследование показало, что при электрохимическом осаждении кобальт кристаллизуется в виде гексагональной α -модификации с параметрами элементарной ячейки, соответствующими данным [8] для массивных образцов металла данной кристаллической модификации ($a = 2,502$ Å, $c = 4,061$ Å). Поперечный размер кристаллитов, определяемый ОКР в кристаллографических направлениях [100] и [110] (рис. 2, а), составляет ~ 300 Å. Соосаждение даже небольших количеств бора (3,2 ат. %) с кобальтом из растворов, содержащих ДГКДБ, приводит к изменению интенсивности рефлексов на рентгенограмме (рис. 2, б), поперечный размер кристаллитов уменьшается до 150—200 Å. Дальнейшее увеличение содержания бора в пленках до 10,0 ат. % приводит к уменьшению размеров кристаллитов до 60 Å, при содержании бора 21,8 ат. % образуются рентгеноаморфные пленки (рис. 2, в).

Полученные с использованием МБ пленки Co—В с содержанием бора 3,2 ат. % представляют смесь фаз на основе гексагонального (α -Co) и кубического (β -Co) кобальта, в которой преобладают кристаллиты α -модификации (рис. 2, г); размеры кристаллитов 60—80 Å. Увеличение количества бора до 6,4 ат. % приводит

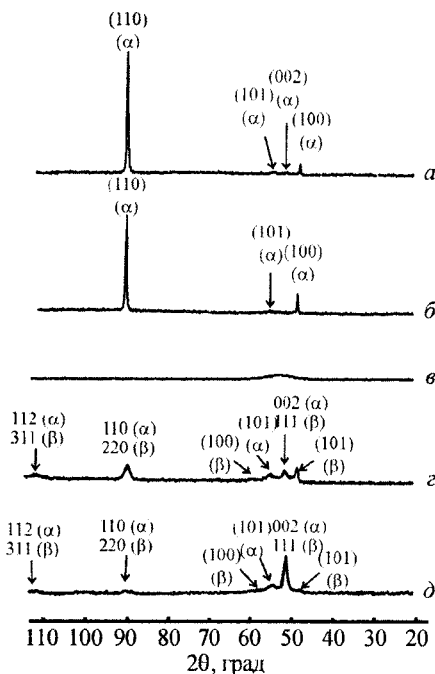


Рис. 2. Рентгенограммы пленок кобальта (а) и сплавов Co—В, полученных в присутствии ДГКДБ (б, в) и МБ (г, д), с содержанием бора: б, в — 3,2 ат. %; в — 21,8 ат. %; д — 6,4 ат. %

к росту относительного содержания фазы на основе β -Co (рис. 2, д). Следует отметить, что продольный размер кристаллитов α -модификации меньше размера кристаллитов β -модификации. Пленки с 10,4 ат. % бора представляют смесь поликристаллической и аморфной фаз, однако рентгеноаморфные пленки Co—B не формируются.

Согласно данным рентгенографических исследований, прогрев пленок Co—B (3,2 ат. %), представляющих собой как фазу на основе α -Co, так и смесь фаз на основе α - и β -Co, при 300 °C на воздухе и в атмосфере аргона не приводит к появлению новых фаз; ОКР увеличивается. После термообработки этих пленок при 700 °C появляется β -модификация металла в случае фаз на основе α -Co (рис. 3, а) и увеличивается количество фазы на основе β -Co в случае пленок, представляющих смесь фаз на основе α - и β -Co (рис. 3, б).

При прогреве на воздухе происходит окисление пленок Co—B до оксидов CoO и Co₃O₄, в инертной атмосфере оксиды кобальта отсутствуют.

Термообработка аморфных пленок (21,8 ат. % бора), осажденных в присутствии ДГКДБ, на воздухе при 300 °C приводит к началу кристаллизации α - и β -Co, о чем свидетельствует появление слабых рефлексов кобальта на фоне широкого гало (рис. 3, в), в атмосфере аргона процессы кристаллизации не протекают. При 700 °C на воздухе кристаллизуются фазы на основе α - и β -Co (рис. 3, г). Образование оксидов кобальта не наблюдается. Среднее объемное содержание бора уменьшается от 21,8 до 14,6 ат. %, что свидетельствует об удалении бора из пленок. РФЭ-спектры прогретого при 700 °C образца показывают наличие на поверхности пленок Co—B только оксида бора. Таким образом, повышение температуры термообработки способствует выходу бора на поверхность пленки, его окислению и испарению в виде оксида. Соотношение B : O = 1,0 : 1,2, что свидетельствует о неполном окислении вышедшего на поверхность бора (в B₂O₃ соотношение B : O = 1,0 : 1,5). Прогрев аморфных пленок при 700 °C в инертной атмосфере приводит к формированию четырех кристаллических фаз: α -Co, β -Co, Co₃B и Co₃B₂ (рис. 3, д). Среднее объемное содержание бора уменьшается незначительно (до 20,8 ат. %).

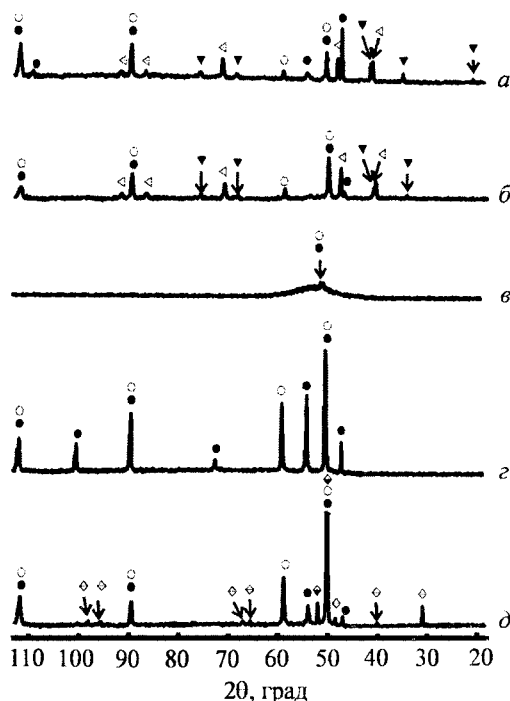


Рис. 3. Рентгенограммы пленок сплавов Co—B после прогрева при 300 (в) и 700 °C : а, б — содержание бора 3,2 ат. % (получены в присутствии ДГКДБ и МБ соответственно); в—д — содержание бора 21,8 ат. % (получены в присутствии ДГКДБ); • — α -Co; ◦ — β -Co; ◁ — CoO; ▽ — Co₃O₄; ◆ — Co₃B; ◇ — Co₃B₂

На ДСК-кривых, соответствующих пленкам чистого кобальта и Co—В (3—6 ат. %), имеется два экзотермических пика при 236—237 °С и 306—321 °С. Учитывая значительное количество водорода в кобальтовых электролитических покрытиях [9], а также, согласно рентгенографическому исследованию, отсутствие новых фаз при температурах ниже 300 °С, можно предположить, что пики при 236—237 °С соответствуют процессу выделения водорода. Следует отметить, что при прогреве пленок Co—В , полученных в присутствии МБ, теплота процесса выделения водорода, определяемая по площади пика, больше, чем в случае ДГКДБ. Пики при 306—321 °С связаны с окислением поверхности пленок и образованием оксида кобальта(II). На кривых, соответствующих аморфной пленке и пленке, представляющей смесь поликристаллической и аморфной фаз на основе α - и β - Co , присутствует только один пик при 237 °С.

Результаты дериватографических исследований показали, что при нагревании до 900 °С в пленках кобальта и Co—В происходят экзотермические процессы, сопровождающиеся увеличением их массы (рис. 4). Экзотермические процессы при 306—321 °С не обнаружены, вероятно, вследствие меньшей чувствительности этого метода по сравнению с методом ДСК. Однако при температуре выше 450 °С наблюдается небольшое увеличение массы как пленок кобальта, так и пленок Co—В (3,2 ат. % бора), что свидетельствует о постепенном окислении кобальта на поверхности. В интервале температур 600—680 °С на дериватограммах этих пленок наблюдается появление широких пиков, сопровождаемых резким увеличением массы (рис. 4, кривая 1). Согласно данным рентгенофазового анализа широкие пики связаны с окислением пленок чистого кобальта до оксида Co_3O_4 .

На кривой, соответствующей аморфной пленке кобальт — бор, присутствует один экзотермический пик при 420 °С, связанный, вероятно, с превращением аморфной фазы в кристаллический кобальт вследствие структурной релаксации (рис. 4, кривая 2). Наблюдаемый небольшой общий рост массы, по-видимому, связан с окислением бора.

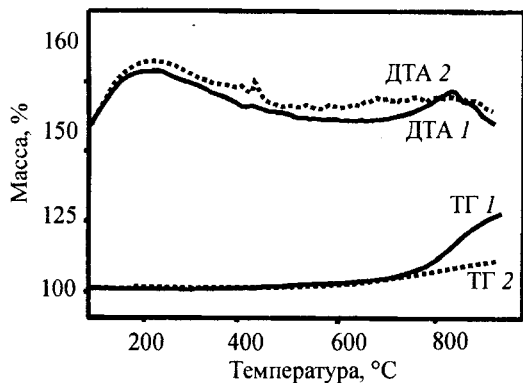


Рис. 4. Термогравиметрические (ТГ) и кривые ДТА пленок сплавов Co—В , полученных в присутствии ДГКДБ:

1 — содержание бора 3,2 ат. %, 2 — 21,8 ат. %

Микротвердость пленок α - Co составляет 7500 Н/мм². Внедрение бора в пленки кобальта (до 3,2 ат. %) приводит к повышению микротвердости (см. таблицу). С увеличением содержания бора в пленках микротвердость возрастает, достигая максимального значения при концентрации бора в пленке 7,8 ат. % (в случае МБ) и 10,6 ат. % (в случае ДГКДБ). Рост микротвердости, по-видимому, связан с сегрегацией бора на поверхности или по границам зерен кобальта, а ее снижение после достижения содержания бора более 8—10 ат. %, возможно, обусловлено появлением аморфной фазы наряду с кристаллической.

**Значения микротвердости и контактного сопротивления свежесозаженных
и термообработанных пленок кобальт — бор**

Добавка	Содержание бора, ат. %	Микротвердость, Н/мм ²			Контактное сопротивление R_k , мОм	
		25 °С	300 °С	700 °С	25 °С	300 °С
—	—	7 500	4 500	5 000	3,5	5,6
ДГКДБ	3,2	7 900	4 400	6 400	3,9	4,0
	10,6	12 400	—	—	6,4	—
	15,6	12 100	—	—	9,4	—
	21,8	12 000	11 000	6 400	12,0	15,4
МБ	3,2	8 700	8 500	6 400	3,9	4,0
	5,0	10 500	—	—	—	—
	7,8	11 000	—	—	5,0	—
	10,4	10 300	8 600	11 500	7,0	10,2

Термическая обработка пленок кобальт — бор при 300 °С приводит к уменьшению значений микротвердости, что можно объяснить перекристаллизацией пленок и ростом размера кристаллитов (таблица). Появление при 700 °С фазы на основе β -Со способствует повышению микротвердости. Максимальной микротвердостью обладают пленки, состоящие из фазы на основе β -Со.

Контактное сопротивление пленок кобальта, не содержащих бора, составляет 3,5 мОм. Включение бора и увеличение его количества в пленках Со—В приводит к росту контактного сопротивления (таблица), по-видимому, в результате увеличения дисперсности осадков, а также возникновения дополнительного рассеяния электронов проводимости на искажениях решетки вблизи легирующих атомов. После термообработки при 300 °С R_k пленок увеличивается из-за формирования оксидов кобальта, а в случае аморфных пленок — из-за образования на поверхности слоя оксида бора B_2O_3 . После термообработки при 700 °С поверхность пленок кобальт — бор не проводит ток.

ВЫВОДЫ

1. Электрохимическое осаждение кобальта в присутствии ДГКДБ и МБ приводит к образованию пленок Со—В с содержанием бора ~ 22 и 10 ат. % соответственно. В присутствии морфолин-борана наряду с фазой β -Со образуется высокотемпературная фаза α -Со. При увеличении содержания неметаллического компонента кристаллическая структура формирующейся пленки трансформируется из поликристаллической в рентгеноаморфную в случае ДГКДБ, и в смесь поликристаллической и аморфной фаз в случае МБ.

2. Увеличение содержания бора препятствует окислению кобальта при термообработке. Термообработка аморфных пленок Со—В на воздухе приводит к выходу бора на поверхность, его окислению и испарению в виде оксида B_2O_3 , в инертной атмосфере — к образованию боридов кобальта Co_3B и Co_3B_2 .

3. Максимальной микротвердостью обладают пленки Co—В, представляющие собой смесь поликристаллической и аморфной фаз, а также пленки после термообработки, состоящие из фазы на основе β -кобальта.

4. Контактное электрическое сопротивление пленок Co—В растет с увеличением содержания бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G., Tsybul'skaya L. S.* // Metal Finish. 1996. Vol. 94, № 6. P. 100—103.
2. Ильинский А. Г., Зелинская Г. М., Бухаленко В. В., Романова А. В. // Физико-химические исследования металлургических процессов / Уральский политехн. ин-т. Свердловск, 1986. № 14. С. 4—10.
3. Металлические стекла. Вып. 2. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства. М., 1986. 100 с.
4. Ракович Е. В., Гаевская Т. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1999. № 1. С. 11—16.
5. Вальсюнене Я. И., Норкус П. К. // Тр. АН ЛитССР. Сер. Б. 1972. Т. 1, вып. 68. С. 93—96.
6. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984. 255 с.
7. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М., 1987. 600 с.
8. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Кобальт и никель. М., 1975. 215 с.
9. Тоцицкий Т. А., Немцевич Л. В. // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 9. С. 957—961.

УДК 541.135

И. А. ВЕЛИКАНОВА, Н. П. ИВАНОВА, И. М. ЖАРСКИЙ,
В. Б. ДРОЗДОВИЧ

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА И СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОДЛОЖКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИРИДИЕМ

Направленный синтез тонких пленок заданного состава на поверхности металлов и сплавов актуален для современной техники и технологий. Тонкие слои на вентильной основе, содержащие микроколичества металлов платиновой группы, представляют интерес для электрокатализа. Такие электроды по-прежнему остаются наиболее подходящими для эксплуатации в жестких условиях электролиза, например, в процессе электросинтеза окислителей, а также экологически чистым материалом при использовании в установках очистки стоков гальванических цехов с возвратом в производство цветных металлов и в процессе обессоливания природных вод [1—5].

Существующие методы получения таких электродных материалов (ионная имплантация, электроискровая и лазерная обработка, плазменное и магнетрон-

ное напыление, прокат) имеют ряд недостатков: сложное аппаратное оформление, большой расход благородных металлов, ограниченная возможность для получения профильных и крупногабаритных электродов. Наиболее перспективным с точки зрения промышленной реализации является метод термического разложения солей благородных металлов. Основными преимуществами такого метода являются доступность и простота реализации, достаточно высокая эффективность, а также возможность использования в качестве модифицирующих агентов продуктов переработки радиоэлектронных отходов [6].

Возрастающий интерес вызывает разработка иридиево-титановых электродов. Содержание иридия в оксидных нанопленках обеспечивает высокую проводимость, близкую к проводимости металлических проводников, высокую коррозионную стойкость во многих средах, сравнительно низкую поляризацию различных анодных процессов, устойчивость к реверсному электролизу [7—9].

Цель данной работы — исследование влияния материала и способа подготовки подложки на электрохимическое поведение электродов, модифицированных иридием, в процессе выделения кислорода из 0,5 моль/л раствора серной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве электродной основы использовали листовой титан марки ВТ 1-0, пористый титан (пористость 30 %, размер пор 10 мкм) и листовой тантал марки ТВЧ. Подготовка поверхности заключалась в обезжиривании в растворе 10—15 г/л Na_2CO_3 в течение 10 мин при температуре 40—60 °С, травлении при температуре 20—25 °С титана в смеси серной ($w = 10\%$) и плавиковой ($w = 2\%$) кислот в присутствии пероксида водорода ($w = 4\%$) в течение 2—3 мин [10], тантала — в концентрированной серной кислоте 20 мин. Для улучшения прочности сцепления формируемого покрытия с поверхностью листового титана часть образцов подвергали в течение 15 мин катодному восстановлению в растворе 180—200 г/л H_2SO_4 при катодной плотности тока 5 А/дм² и температуре 20—25 °С для образования гидридной пленки. Предполагается [11], что при этом образуются микрошероховатости из TiH_2 , которые повышают адгезионную способность пленки и, следовательно, обеспечивают более прочное сцепление ее с покрытием. Формирование покрытий осуществляли нанесением на подготовленную основу определенного объема раствора гексахлориридиевой кислоты с последующим ее терморазложением при 450 °С. Необходимая концентрация иридия на поверхности электрода (2,5 г/м²) обеспечивалась соответствующим выбором концентрации иридия в растворе и объема наносимого раствора. Электрокаталитическое покрытие состояло из трех слоев. Каждый нанесенный слой высушивали 5 мин в печи SNOL 7.2/1100 при температуре 120 °С. Затем проводили его обжиг при 450 °С в течение 5 мин. После нанесения последнего (третьего) слоя покрытие подвергали заключительному обжигу в течение 30 мин при температуре 450 °С.

Поляризационные измерения проводили в динамическом режиме с помощью потенциостата ПИ-50-1-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного регистрирующего прибора Н306 в 0,5 моль/л растворе серной кислоты при температуре (20 ± 2) °С. В качестве противоелектрода использовали платиновую проволоку, электрода сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод. Плотности тока нормированы на габаритную поверхность электродов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что на иридиево-танталовом (Ir/Ta) электроде (рис. 1, кривая 2,) анодный пик, отвечающий реакции окисления гидратированных оксидов иридия ($E_{\text{IrO}_2/\text{Ir}_2\text{O}_3}^\circ = 0,926 \text{ В}$) [12], смещен по сравнению с иридиево-титановым (Ir/Ti) электродом (рис. 1, кривая 1) в электроположительную сторону на 0,3 В, а на Ir/Ti_{кат}-электроде (титановая подложка подверглась катодному восстановлению для формирования гидридной пленки) пик анодного тока смещен в электроотрицательную сторону на 0,15 В (рис. 1, кривая 3). Потенциал начала выделения кислорода на всех трех электродах приблизительно одинаков и равен 1,40—1,44 В. Потенциал начала выделения водорода на Ir/Ta-электроде смещен в электроотрицательную область на 20—30 мВ по сравнению с Ir/Ti- и Ir/Ti_{кат}-электродами. Наибольший пик десорбции кислорода и наименьший пик десорбции водорода наблюдаются для Ir/Ta-электрода, а для электродов Ir/Ti и Ir/Ti_{кат} пики десорбции кислорода равны; наибольший пик десорбции водорода наблюдается для Ir/Ti-электрода. В целом, количество электричества, получаемое численным интегрированием вольтамперограммы и характеризующее электрокаталитическую активность электрода Ir/Ta, выше, чем для Ir/Ti- и Ir/Ti_{кат}-электродов.

Для иридиево-титанового электрода, сформированного на пористом титане (Ir/Ti_{пор}), наблюдается изменение формы циклической потенциодинамической кривой (рис. 2). Подъем тока на анодной ветви кривой, соответствующий началу реакции выделения кислорода, наблюдается лишь при потенциале 1,7 В, что может быть обусловлено диффузионными затруднениями протекания процесса и подтверждает высокое значение тафелевского коэффициента b (см. таблицу).

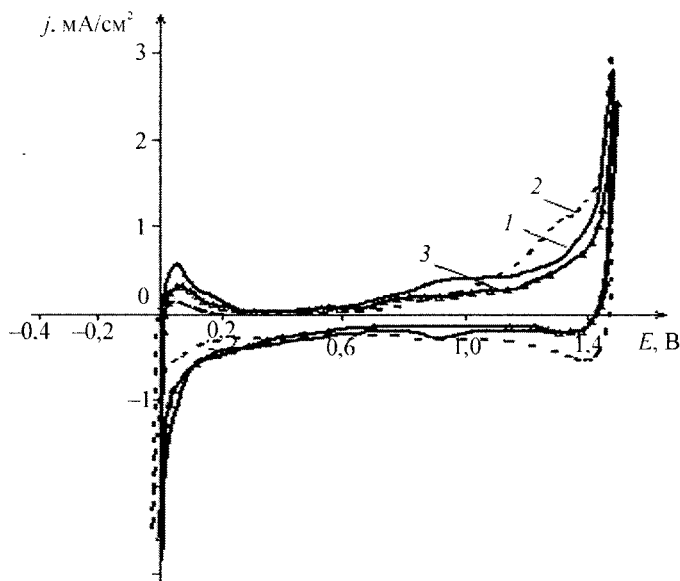


Рис. 1. Циклические потенциодинамические кривые электродов при $\nu = 0,1 \text{ В/с}$:
1 — Ir/Ti-электрод, 2 — Ir/Ta-электрод, 3 — Ir/Ti_{кат}-электрод

Электрокинетические параметры электродов в анодном процессе

Электрод	a^* , В	$j_{\text{кор}}$, А/см ²	b^* , В	$j_{\text{кор}}$, мА/см ²
Ir/Ti	0,755	$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,117	$2,1 \cdot 10^{-10}$
Ir/Ta	0,682	$2,1 \cdot 10^{-8}$	0,138	$2,5 \cdot 10^{-11}$
Ir/Ti _{кат}	0,748	$9,2 \cdot 10^{-7}$	0,108	$6,3 \cdot 10^{-10}$
Ir/Ti _{пор}	0,828	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,375	$5,5 \cdot 10^{-5}$

* Точность определения коэффициентов a и $b \pm 0,005$ В.

Наибольшей электрокаталитической активностью (низкие значения тафелевских коэффициентов a и b , высокая плотность тока обмена j_0) обладает Ir/Ti_{кат}-электрод, а наибольшей коррозионной стойкостью (низкое значение тока коррозии $j_{\text{кор}}$) характеризуется Ir/Ta-электрод. Значение тафелевского коэффициента b (~ 0,12 В) соответствует замедленной электрохимической стадии отщепления первого электрона [13]. При этом, в условиях стационарной поляризации наиболее стабильным является Ir/Ti_{пор}-электрод, для которого увеличение анодного потенциала во времени незначительно по сравнению со всеми другими электродами, что вероятно связано с различным механизмом потери электрокаталитической активности. Потеря электрокаталитической активности может быть обусловлена разрушением слоя электрокатализатора выделяющимся газом или его анодным растворением. Возможно также одновременное протекание этих процессов, когда происходит анодное подтравливание катализатора и последующий отрыв фрагментов покрытия пузырьками газа. Такой механизм наиболее вероятен, поскольку скорость анодной коррозии значительно меньше скорости механического разрушения электрода [14].

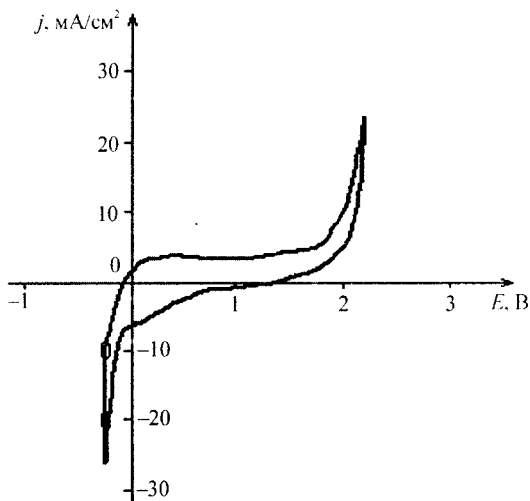


Рис. 2. Циклическая потенциодинамическая кривая Ir/Ti_{пор}-электрода при $v = 0,1$ В/с

ВЫВОДЫ

Исследовано электрохимическое поведение электродов с активным покрытием на основе диоксида иридия на подложках из титана и тантала.

Установлено, что наибольшей электрокаталитической активностью обладает электрод, сформированный на подложке из титана, прошедшей предварительную катодную обработку (Ir/Ti_{кат}), а наибольшей коррозионной стойкостью

тью — Ir/Ta-электрод. Для электродов Ir/Ta, Ir/Ti_{кат} и Ir/Ti характерна замедленная электрохимическая стадия, а для Ir/Ti_{пор} — диффузионная стадия. В условиях стационарной поляризации наибольшей стабильностью обладает Ir/Ti_{пор}-электрод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Небурчилова Е. Б., Касаткин Э. В. // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 12. С. 1448—1456.
2. Михайлова Л. А., Касаткин Э. В., Касаткин В. Э., Прутченко С. Г. // Там же, № 8. С. 982—990.
3. Коровин Н. В., Касаткин Э. В. // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 4. С. 448—459.
4. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., 1977. 468 с.
5. Подловченко Б. И., Пшеничников А. Г., Скундин А. М. // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 4, С. 423—431.
6. Великанова И. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М., Иванова Н. П. // Тр. БГТУ. Сер. 3. Мн., 2005. Вып. XIII. С. 32—33.
7. Городецкий В. В., Небурчилов В. А. // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 10. С. 1243—1248.
8. Городецкий В. В., Небурчилов В. А. // Там же. С. 1249—1256.
9. Otten J. M., Visscher W. // J. Electroanal. Chem. 1974. Vol. 55. P. 1—7.
10. Синяевский В. С., Усова В. В., Эскин Г. И. // Защита мет. 2004. Т. 40, № 4. С. 341—347.
11. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. М., 1994. 191 с.
12. Витиньш А. У., Сафонова Т. Я., Петрий О. А. // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 5. С. 614—623.
13. Кузнецов В. В., Чепелева С. А., Гольдин М. М. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 9. С. 1051—1058.
14. Малевич Д. В., Мазец А. Ф., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Ж. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 4. С. 583—586.

УДК 628.349:66.081.3

И. Л. ЖУКОВА, С. Е. ОРЕХОВА, Л. И. ХМЫЛКО

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНОЙ

С развитием современных промышленных технологий все более жесткие требования предъявляются к сорбционным материалам, применяемым в системах очистки газовоздушных выбросов и сточных вод промышленных предприятий.

Модификация природных целлюлозосодержащих волокнистых материалов — это одно из перспективных направлений в области создания новых сорбционных материалов. Для модификации наиболее часто используют фосфорирующие растворы, содержащие различные соединения фосфора и мочевины [1—4]. Авторы работы [5] на основании данных, полученных методом

ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования, отмечают, что обработка целлюлозы фосфорной кислотой приводит к образованию сложных эфиров одно-, двух- и трехзамещенных фосфатов. Роль мочевины, как обязательного компонента при фосфорилировании, сводится к уменьшению деструкции целлюлозы за счет выделения аммиака при термообработке. При этом на поверхности фосфорилированной целлюлозы образуются азот- и фосфорсодержащие группы различного состава.

Несмотря на большое число работ по фосфорилированию целлюлозы, особенности химических реакций, происходящих при модификации, до сих пор не установлены. Данные по использованию древесины, модифицированной химическими веществами, в качестве сорбента, имеющиеся в литературе, представлены только результатами изучения общей сорбционной емкости по отдельным катионам. Древесина имеет более сложный структурный и морфологический состав, чем целлюлоза, что вызывает трудности при изучении процессов ее химической обработки.

Цель настоящей работы — изучение особенностей процесса фосфорилирования древесины и ее сорбционных свойств по отношению к катионам Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сорбционные материалы, исследуемые нами, получены из отходов деревообработки (опилок). Основными стадиями получения сорбентов, в соответствии с рекомендациями работ [1—3], были: пропитка исходного материала водными растворами фосфорной кислоты и мочевины при их различном массовом соотношении; термообработка материала при 140—160 °С; отмывание до значения pH промывных вод 6,0—6,5; сушка.

Для получения более полной информации о природе функциональных групп в структуре синтезированного сорбента были получены ИК-спектры целлюлозы, исходной и модифицированной древесины (сорбента). ИК-спектры поглощения записаны на инфракрасном спектрофотометре Specord M80 в интервале частот 4000—400 cm^{-1} . Образцы готовили, используя методику прессования тонкоизмельченной древесины в бромиде калия (количество образца 3 мг в 500 мг KBr).

Определение элементного состава поверхности материалов выполнено на электронном сканирующем микроскопе JIOL JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201. Погрешность определения содержания элементов 0,3—0,9 масс. %.

Обменно-сорбционную емкость полученных сорбентов по катионам металлов исследовали в статических условиях из 0,1 н. растворов их солей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным [5], на поверхности фосфорилированной целлюлозы образуются азот- и фосфорсодержащие группы различного состава. Для проверки этого предположения в случае модифицированной древесины было проведено исследование элементного состава сорбционных материалов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с химическим анализом образцов

сорбентов, полученных с термообработкой при 110 (С-1) и 160 °С (С-2), а также с термообработкой при 160 °С, содержащих катионы Mg^{2+} (С-2- Mg^{2+}).

Из данных, приведенных в таблице, видно, что в структуре фосфорилированной отмытой древесины присутствуют углерод, кислород, фосфор, а также фиксируется наличие магния. Во всех случаях отсутствует азот. Полученные данные позволяют сделать вывод, что азотсодержащие группы полностью разрушаются на стадии термообработки древесины. Азот, входящий в состав этих групп, выделяется в виде аммиака или вымывается на стадии отмыкания сорбента.

Распределение элементов на поверхности сорбентов

Образец	Углерод, %	Кислород, %	Фосфор, %	Металл, %
С-1	55,90	43,03	1,07	—
С-2	51,90	44,0	4,09	—
С-2- Mg^{2+}	47,05	46,18	5,01	1,75

Наличие фосфорсодержащих групп фиксируется также методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектре модифицированной отмытой древесины (рис. 1) обнаружены полосы в области характеристических полос фосфатных групп $P-OH$ (920—940 cm^{-1}) и групп $P=O$ (1200—1240 cm^{-1}), которые отсутствуют в спектре немодифицированной древесины. Местом прививки функциональных групп могут быть первичные и вторичные гидроксильные группы целлю-

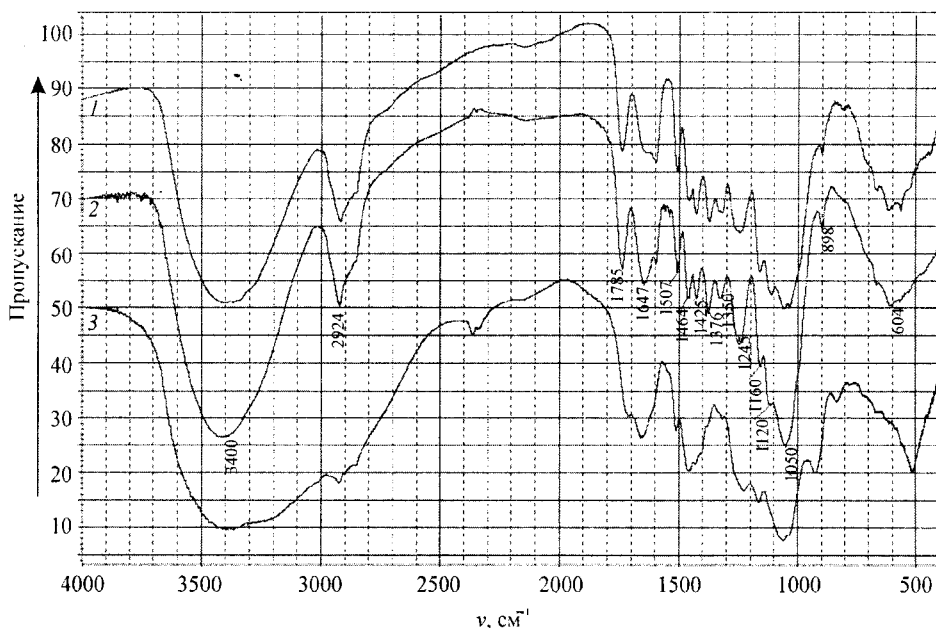


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — целлюлозы, 2 — древесины, 3 — модифицированной древесины (сорбента)

лозы, входящей в состав древесины, что также подтверждает ИК-спектроскопический анализ. Снижение интенсивности полос в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям ОН-групп, на ИК-спектре модифицированной древесины указывает на уменьшение их содержания в структуре сорбента в результате ее фосфорилирования.

Анализ литературных и экспериментальных данных, полученных нами методами СЭМ и ИК-спектроскопии, позволяет предложить механизм фосфорилирования древесины и сорбции катионов металлов модифицированной древесиной (рис. 2).

Как было отмечено ранее [5], в процессе обработки целлюлозы в ее структуре наряду с одно-, двух- и трехзамещенными фосфатными эфирными группами формируются и азотсодержащие группы. Однако наши данные не подтвердили наличие на поверхности фосфорилированной древесины функциональных азотсодержащих групп. Это позволяет считать, что сорбция катионов металлов идет за счет образования малорастворимых фосфатных комплексов и путем ионного обмена с привитыми фосфатными группами.

Кривые сорбции катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} модифицированной древесиной из 0,1 н. растворов солей этих металлов представлены на рис. 3. Наиболее резкое снижение концентрации раствора электролита наблюдается в течение первой минуты сорбции. По нашему мнению, в этот период за счет набухания сорбента в растворе проникновение катионов металлов в поры древесины максимально, и поэтому на кривой наблюдается резкое падение концентрации катионов металлов. С течением времени процесс сорбции происходит уже при постоянном содержании воды в сорбенте, и кривая сорбции приобретает более пологий вид.

Данные по изменению концентрации катионов металлов в растворе хорошо согласуются с изменением pH раствора (рис. 4).

Как видно из рис. 4, резкое изменение pH также происходит в первые минуты процесса сорбции. Значение pH среды меняется от 5,8 до 3,5. Такое изме-

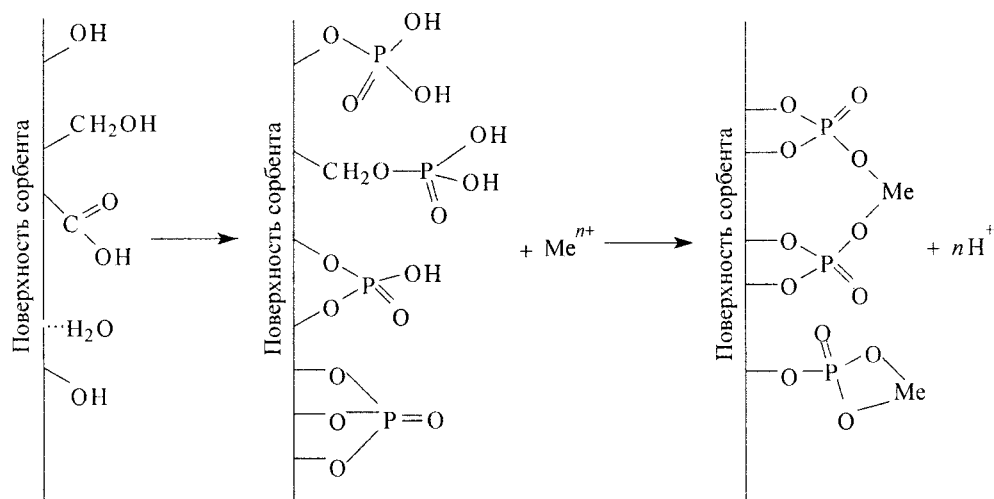


Рис. 2. Схема предполагаемого механизма фосфорилирования древесины и сорбции ионов металлов на полученном сорбенте

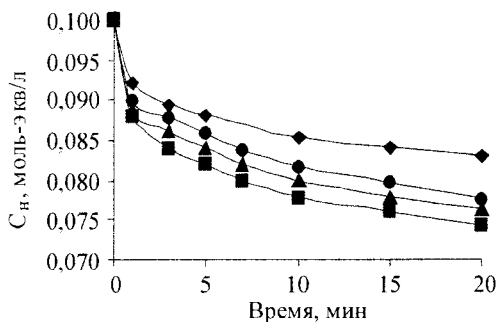


Рис. 3. Изменение концентрации катионов металлов в растворе в процессе сорбции:
 ◆ — Mg^{2+} , ■ — Ca^{2+} , ▲ — Zn^{2+} , ● — Ni^{2+}

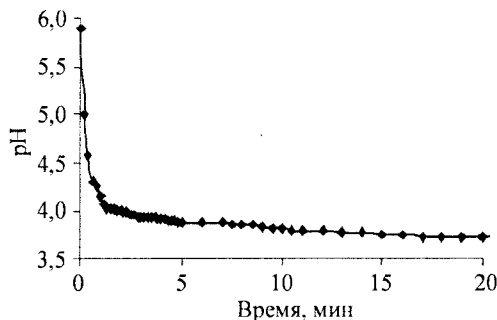


Рис. 4. Изменение pH раствора сульфата магния в процессе сорбции

нение pH можно объяснить тем, что ионы водорода фосфатных групп в структуре сорбента замещаются на ионы металла, в результате среда становится более кислой.

Сорбционная обменная емкость наших материалов по катионам тяжелых металлов в зависимости от их природы и условий проведения сорбции составляет 1,2—2,5 ммоль-экв/г.

Следовательно, полученные на основе природного сырья (древесины, целлюлозы, льнотресты) сорбционные материалы могут быть использованы для извлечения катионов тяжелых металлов из сточных вод различных производств. Способ получения таких сорбентов не требует значительных материальных и энергозатрат.

ВЫВОДЫ

1. На основании результатов исследований элементного состава сорбционных материалов методом СЭМ и ИК-спектроскопии, а также анализа литературных данных предложен механизм фосфорилирования древесины и сорбции катионов металлов модифицированной древесиной. Этот механизм подтверждается данными о наличии в структуре целлюлозосодержащих материалов фосфорсодержащих активных центров, которые участвуют в процессе сорбции.

2. Полная обменная емкость полученных сорбционных материалов в равновесных условиях ионного обмена $nH^+—Me^{n+}$ составляет 1,2—2,5 ммоль-экв/г.

ЛИТЕРАТУРА

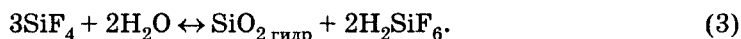
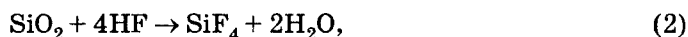
1. Способ получения сорбента: Пат. 2096082 РФ, МКИ⁶ В 01 J 20/30.
2. Способ получения сорбентов: Пат. 2079359 РФ, МКИ⁶ В 01 J 20/22.
3. Кузин И. А., Страшко Б. К. // Ж. прикл. химии. 1966. Т. 39. С. 106.
4. Способ получения сорбентов для очистки сточных вод от меди: Пат. 1819669 РФ, МКИ⁵ В 01 J 20/22.
5. Буглов Е. Д., Ермоленко И. Н., Люблинер И. П. и др. Получение бесцитратной крови с применением фосфата целлюлозы. Мн., 1971. 300 с.

УДК 544.723:546.284'161-32'33

Н. В. БРАНОВИЦКАЯ, Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК, О. Г. ПОЛЯЧЕНОК

СОРБЦИЯ ВОДЫ И ФТОРОВОДОРОДА ПРИ СИНТЕЗЕ ДИСПЕРСНОГО ФТОРОСИЛИКАТА НАТРИЯ

Кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 является одним из крупнотоннажных отходов производства фосфорных удобрений на Гомельском химическом заводе [1, 2]. Для ее получения проводят следующие реакции:



Ее соли (фторосиликаты), в том числе гексафторосиликат натрия Na_2SiF_6 , применяют для улучшения качества бетона, в сельском хозяйстве, как консерванты древесины, компоненты флюсов для сварки металлов, эмалей, растворов для рафинирования цветных металлов и т. д.

Качество производимого для этих целей технического Na_2SiF_6 и препарата квалификации ч. до недавнего времени вполне удовлетворяло потребителей. Однако в последние годы возрос интерес к производству коллекторов солнечной энергии с использованием кремния высокой чистоты [3], и Na_2SiF_6 рассматривается в качестве сырья для производства такого кремния в Республике Беларусь [4, 5].

При термическом разложении Na_2SiF_6 получают SiF_4 , из которого может быть синтезирован SiH_4 , а затем кремний [6, 7]. При этом возрастают требования к качеству исходного Na_2SiF_6 , а особую опасность представляет примесь кремнекислоты $\text{SiO}_{2 \text{ гидр}}$, которая образуется при гидролизе соли по реакции:



и всегда присутствует в виде коллоидных частиц в растворах H_2SiF_6 и ее солей. Эта кремнекислота захватывается при синтезе осадками солей, она удерживает воду, которая при нагревании реагирует с SiF_4 , давая кислородсодержащие примеси и крайне нежелательный, вызывающий сильную коррозию, продукт — фтороводород. При повышенных температурах взаимодействие HF с материалом аппаратуры может существенно загрязнить получаемый полупроводниковый кремний. Авторы работы [8] отмечают, что очистка SiF_4 от примесей очень затруднительна.

В связи с вышеизложенным нами проведены исследования процессов синтеза фторосиликата натрия, природы образующихся при этом продуктов и возможности получения Na_2SiF_6 без примеси кремнекислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фторосиликат натрия получали при сливании концентрированных растворов NaCl (квалификации х. ч.) и H_2SiF_6 (ч.) в разных соотношениях, с использованием посуды из полиэтилена или полипропилена. Осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр и промывали разбавленным раствором HCl, 50 и 95 % этанолом, диэтиловым эфиром, после чего высушивали на воздухе при 20 °С. Осуществляли различные варианты промывки и сушки осадка.

Навески воздушно-сухого препарата прогревали на воздухе в закрытом платиновом тигле при 150—200 °С до постоянной массы и определяли потерю массы. При этом происходило испарение водного раствора с высокой кислотностью ($\text{pH} \leq 1$). Отгонку этого раствора и химический анализ продуктов производили в проточной установке с поглощением удаляемого пара водой либо в специальной вакуумной установке с вымораживанием газообразных продуктов жидким азотом.

Стехиометрический анализ полученных образцов Na_2SiF_6 , нагретых до 200 °С, выполняли методом потенциометрического титрования с использованием специальной электродной системы, позволяющей работать с кислотными фторсодержащими растворами.

Термическое разложение синтезированного Na_2SiF_6 изучали в платиновых тиглях с использованием дериватографа системы Паулик — Паулик — Эрдей.

Рентгенофазовое исследование образцов выполнено Ю. Г. Зоновым в ИОНХ НАН Беларуси на аппарате ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения с Ni-фильтром. Удельная поверхность образцов была определена методом тепловой десорбции аргона [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Потеря массы образцов в результате их прогрева до 200 °С составляет около 17 масс. %. При этом основным испаряющимся веществом является вода; определяемого количества H_2SiF_6 не было обнаружено даже в случае двукратного избытка этой кислоты при синтезе. Анализ состава удаляемого в проточной установке пара показал, что в нем содержатся HF и HCl в сопоставимых количествах. Фтороводород может образовываться в исходном растворе в результате гидролиза (реакция (4)). Хлороводород образуется при синтезе из NaCl, а также, возможно, в процессе осушки потока газа безводным CaCl_2 в результате превращения HF в HCl. Объяснить факт значительного содержания воды в некоторых воздушно-сухих образцах (~ 2 моль H_2O на 1 моль Na_2SiF_6) можно образованием кристаллогидрата [2, с. 361], похожего на дигидрат $\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который очень легко обезвоживается и выветривается на воздухе. Однако рентгенофазовый анализ образцов показал, что они содержат только Na_2SiF_6 .

Другой возможный вариант объяснения содержания такого большого количества воды в синтезированном фторосиликате — ее адсорбция на поверхности высокодисперсной фазы. Однако результаты определения удельной поверхности образцов показали, что она составляет 0,3—0,4 м²/г, поэ-

тому адсорбционный механизм удержания воды также не может быть реализован.

Найденное значение удельной поверхности соответствует эффективному диаметру частиц фторосиликата, приблизительно равному 5 мкм, что вполне соответствует размеру частиц, наблюдаемых с помощью оптического микроскопа. Расчетное количество слоев воды, которые должны удерживаться на поверхности таких частиц, чтобы объяснить найденное содержание воды в веществе, оказалось равным нескольким сотням.

Большое содержание воды может быть связано также с образованием на поверхности частиц Na_2SiF_6 слоя кремнекислоты $\text{SiO}_{2 \text{ гидр}}$ (кремнегеля) в результате гидролиза фторосиликата по реакции (4). Данное предположение объясняет особенности поведения фторосиликата натрия в процессе синтеза, при высушивании и длительном хранении, к которым относятся: плохая воспроизводимость содержания воды в образцах, зависимость количества воды от условий сушки Na_2SiF_6 и возможность почти полной его дегидратации этанолом [11], слипание вещества при растирании.

Предположение проверено двумя способами. Во-первых, был проведен стехиометрический анализ образцов фторосиликата натрия, чтобы проверить — наблюдаются ли отклонения от стехиометрии, которые можно объяснить присутствием SiO_2 в обезвоженных образцах.

Результаты анализа (табл. 1) свидетельствуют о том, что в пределах точности анализа $\pm 0,4 \%$ состав синтезированных образцов соответствует теоретическому, а примесь SiO_2 не обнаруживается.

Дериватографические исследования процесса термического разложения Na_2SiF_6 при температуре 800—900 °C (табл. 2) также подтверждают соответствие стехиометрического состава образцов теоретическому, т. е. подтверждают отсутствие примеси SiO_2 .

Содержание $\text{SiO}_{2 \text{ гидр}}$ в образцах удалось определить только в результате многократного прогрева препаратов в платиновых тиглях с концентрированной плавиковой кислотой (реакция (2)). Оно оказалось незначительным — не более 0,3 масс. %.

Таблица 1

Результаты стехиометрического анализа образцов Na_2SiF_6 ,
высушенных до постоянной массы при 200 °C

Масса образца, мг	Масса Na_2SiF_6 по результатам титрования, мг	Относительная погрешность, %
85,6	85,4	-0,3
80,6	80,5	-0,1
71,4	71,6	+0,3
72,3	72,0	-0,4
73,5	73,3	-0,3

Таблица 2

Результаты определения массы продуктов разложения Na_2SiF_6

Масса образца, мг	Рассчитано		Найдено	
	SiF_4 , мг	NaF , мг	SiF_4 , мг	NaF , мг
333,6	184,6	149,0	184,5	149,1
150,5	83,3	67,2	83,5	67,0
152,2	84,2	68,0	83,8	68,4

Расчеты показывают, что соотношение количества H_2O и SiO_2 в воздушно-сухих образцах находится на уровне 200. В работе [12, с. 537] отмечается, что свежеприготовленные кремниевые гели могут содержать до 330 моль H_2O на 1 моль SiO_2 , поэтому образование на поверхности мелких частиц Na_2SiF_6 слоя кремнегеля представляется весьма вероятным.

ВЫВОДЫ

1. Определено, что синтезируемые из концентрированных растворов H_2SiF_6 и NaCl образцы Na_2SiF_6 после высушивания до постоянной массы при 20°C содержат до 17 масс. % воды, в которой растворены HF и HCl .

2. Методами химического и дериватографического анализа прогретых до 200°C образцов Na_2SiF_6 установлено соответствие их стехиометрического состава теоретическому. Определено содержание кремнекислоты в образцах гексафторосиликата натрия (не более 0,3 масс. %).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X04-145).

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л., 1974. С. 1103—1170.
2. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956. 718 с.
3. Туровский Б. М., Мильвидский М. Г. // Цв. мет. 1981. № 9. С. 1—7.
4. Степаненко В. Н., Васюков А. В., Василевич В. П. и др. // Российские технологии для индустрии. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. IWRFR'2001: Тез. докл. Междунар. семинара. СПб., 2001. С. 160—162.
5. Поляченко О. Г., Степаненко В. Н., Василевич В. П. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н. 2001. № 2. С. 101—105.
6. Способ получения моносилана; Пат. 2077483 РФ, МКИ С 01 В 33/04.
7. Степаненко В. Н., Хитыко В. И., Василевич В. П. и др. // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: Сб. материалов II Междунар. науч.-техн. конф. Новополюцк, 2002. Т. 1. С. 75—84.
8. Буланов А. Д., Балабанов В. В., Пряхин Д. А., Трошин О. Ю. // Неорган. материалы. 2002. Т. 38, № 3. С. 356—361.
9. Пахоменко А. Н., Иорбалиди А. А., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 32—35.
10. Брановицкая Н. В., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. // Новые технологии в химической промышленности: Материалы Междунар. науч.-техн. конф. Мн., 2002. Ч. 2. С. 196—199.
11. Брановицкая Н. В., Козловская Е. И., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. // Материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. Могилев, 2003. Ч. 2. С. 17—18.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М., 1966. 920 с.

УДК 677.529:661.183

Т. Н. НЕВАР, Т. А. САВИЦКАЯ, Е. В. СЕРГЕЙ, Д. Д. ГРИНШПАН

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА УГЛЕРОДНЫХ ЭНТЕРОСОРБЕНТАХ

Наиболее доступными и распространенными адсорбентами для внутреннего (энтерального) применения являются препараты активированных углей (АУ). Обладая высокой адсорбирующей способностью вследствие развитой пористой структуры, АУ поглощают различные газы, токсины, вещества синтетического и животного происхождения за счет неспецифического ван-дер-ваальсовского взаимодействия [1]. В связи с этим АУ широко используют в медицине при лечении не только заболеваний желудочно-кишечного тракта, острых и хронических отравлений, но и многих заболеваний печени и сердечно-сосудистой системы, желудочно-каменной болезни, различных видов аутоиммунных недугов и т. д. [2].

Являясь неспецифическими сорбентами, АУ обеспечивают молекулярную сорбцию, зависящую, главным образом, от соотношения эффективных радиусов молекул сорбируемых веществ и таких адсорбционно-структурных характеристик углей, как объем сорбционного пространства, размер пор и их распределение по размерам.

Фармакопеи различных стран предлагают оценивать адсорбционную активность угольных энтеросорбентов по величине адсорбции красителя метиленового голубого (МГ), моделирующего класс низкомолекулярных токсинов (ММ до 500 Д), таких как креатинин, мочева кислота, барбитураты, фосфорорганические соединения [3]. Однако при такой оценке не всегда принимается во внимание возможность специфического взаимодействия МГ со вспомогательными веществами полимерной природы, которые используются в качестве связующих в технологических процессах изготовления препаратов АУ.

Цель нашего исследования — изучение особенностей адсорбции МГ на образцах различных АУ, изготовленных в виде таблеток и содержащих традиционно используемый в качестве связующего крахмал, а также новое водорастворимое производное целлюлозы (ВРПЦ), синтезированное в лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИ физико-химических проблем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли волокнистый активированный уголь марки АУТ-МИ и древесный — марки ОУ-А, разрешенные к применению в медицине, а также таблетки на основе АУТ-МИ, которые получали в лабораторных условиях, как описано в работе [4]. В качестве связующих в процессе тритурационного прессования таблеток использовали эквивалентные водные растворы крахмала и ВРПЦ.

Адсорбционно-структурные характеристики адсорбентов по низкотемпературной адсорбции азота определяли на установке Nova 1200e (Quantochrome,

Установлено, что величина предельной (Γ) адсорбции МГ зависит от предельного сорбционного объема V_s , равенство которого для обоих АУ и обуславливает одинаковую адсорбционную активность образцов (рис. 2, а). В то же время, скорость адсорбции красителя определяется наличием в препаратах транспортных мезопор. На это указывает тот факт, что при 296 К время полусорбции МГ на древесном угле, характеризующемся более развитой мезопористостью, составляет 6 мин, тогда как на АУТ-МИ — 24 мин (рис. 2, б).

Добавление при формировании таблеток к исходному АУТ-МИ водорастворимых полимеров оказывает существенное влияние на адсорбцию красителя. Наличие крахмала в таблетках способствует снижению от 1,03 до 0,73 ммоль/г предельной адсорбции по сравнению с исходным углем (рис. 3), что связано как с уменьшением объема сорбционного пространства, так и с дополнительной агрегацией угольных частиц при контакте с дисперсионной средой и, следовательно, с более широким распределением частиц по размерам [4].

В то же время уголь, модифицированный ВРПЦ, отличается более высокой адсорбционной активностью и скоростью адсорбции красителя, что обусловлено, очевидно, дополнительным взаимодействием МГ с полимером. Действительно, при введении полимерного электролита (ВРПЦ) происходит метакро-матическое изменение окраски растворов МГ, подтвержденное спектрофотометрически (рис. 4). В исходном растворе молекулы МГ присутствуют в моно- ($\lambda = 670$ нм) и димерной ($\lambda = 615$ нм) форме. Добавление ВРПЦ приводит к образованию полимерной формы красителя, что обуславливает смещение пика в область более низких длин волн ($\lambda = 560$ — 570 нм) и изменение цвета раствора от синего до фиолетового.

Во всем интервале концентраций адсорбция МГ углеродными образцами подчиняется уравнению Ленгмюра.

Согласно данным табл. 2, наибольшее значение константы наблюдается при адсорбции МГ на АУТ-МИ, модифицированном ВРПЦ, что также можно связать с дополнительным взаимодействием полимера и красителя. Сопоставление объемов адсорбированных молекул красителя V_∞ , рассчитанных на основании значений предельной адсорбции, с суммарным объемом пор V_s , опреде-

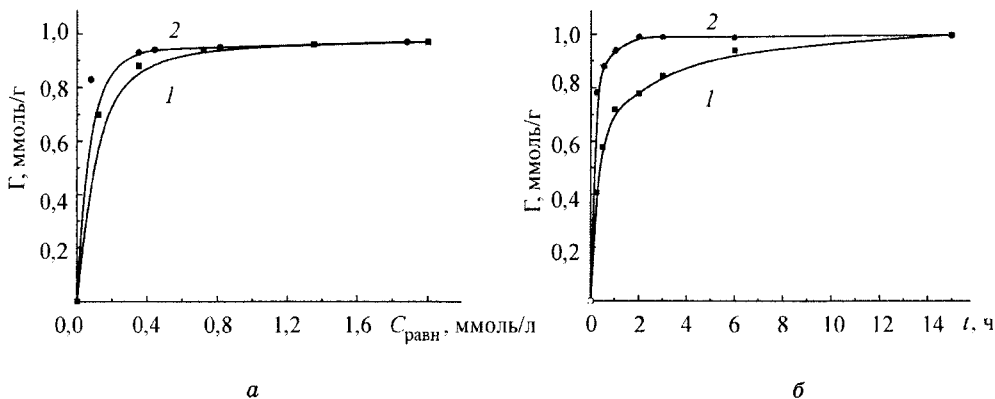


Рис. 2. Изотермы (а) и кинетические кривые (б) адсорбции МГ при 296 К:
1 — АУТ-МИ; 2 — ОУ-А

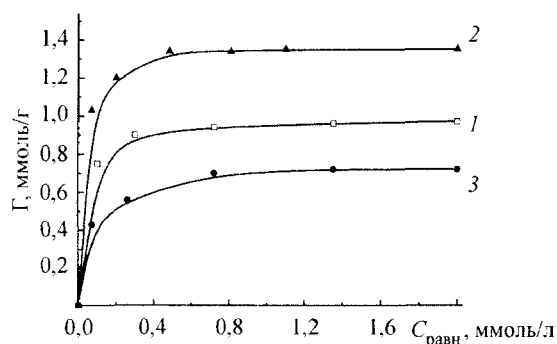


Рис. 3. Изотермы адсорбции МГ на АУТ-МИ при 296 К:
1 — исходном; 2 — модифицированном ВРПЦ;
3 — модифицированном крахмалом

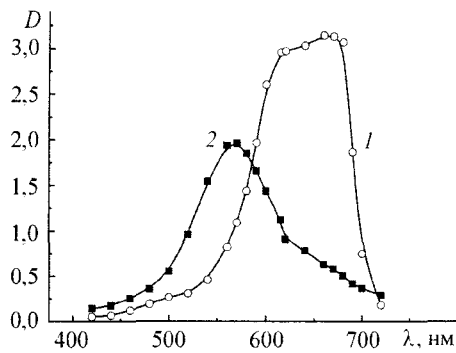


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов МГ с концентрацией $2,67 \cdot 10^{-5}$ моль/л:
1 — без полимерного электролита;
2 — в присутствии ВРПЦ

ленным по сорбции азота, показало, что для адсорбции МГ использована лишь часть поверхности пор сорбентов. Последнее может быть связано, во-первых, с недоступностью наиболее узких микропор для адсорбции крупных молекул красителя. Во-вторых, если критические размеры адсорбируемых молекул соизмеримы с диаметром входов в микропоры, то и в этом случае заполняется лишь часть сорбционного объема, а для дальнейшего проникновения молекул МГ необходима определенная энергия активации. Действительно, при повышении температуры до 310 К прослеживается тенденция к возрастанию величин адсорбции красителя (табл. 2).

Таблица 2

Константы уравнения Ленгмюра и объем адсорбированных молекул МГ (V_{∞}), соответствующий значению предельной адсорбции

Адсорбент	Температура адсорбции, К	Γ_{∞} , ммоль/г	$K \cdot 10^{-3}$, л/г	V_{∞} , см ³ /г
АУТ-МИ	280	1,00	13	0,21
	296	1,03	14	0,22
	310	1,30	14	0,27
АУТ-МИ + ВРПЦ	280	1,33	40	0,28
	296	1,36	163	0,29
	310	1,50	230	0,32
АУТ-МИ + крахмал	296	0,73	16	0,15
ОУ-А	296	1,03	16,3	0,22

По изотермам адсорбции, полученным при различных температурах, построена изостера адсорбции и рассчитана величина энергии активации, необходимой для проникновения частиц красителя МГ в микропоры угля, модифицированного ВРПЦ. Эта энергия оказалась равной 53,0 кДж/моль. Анализ литературных данных показал [5], что такое значение энергии активации характерно для многих мелкопористых адсорбентов с небольшим количеством мезопор.

ВЫВОДЫ

1. Адсорбционная активность препаратов АУ по отношению к МГ зависит от структурных характеристик исходного угля: с ростом суммарного объема пор увеличивается предельное значение адсорбции красителя, а наличие в образцах транспортных мезопор способствует росту скорости адсорбции.

2. Значение предельной адсорбции может возрастать при повышении температуры и при наличии специфического взаимодействия МГ с полимерным связующим (например, с ВРПЦ). В отсутствие взаимодействия связующего с адсорбтивом предельное значение адсорбции может даже уменьшаться вследствие дополнительной агрегации угольных частиц и уменьшения площади свободной поверхности.

3. Полученные данные позволяют прогнозировать повышение эффективности лечебного действия угольных энтеросорбентов при использовании ВРПЦ в качестве связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. 254 с.
2. Сорбенты и их клиническое применение. Киев, 1989. 399 с.
3. Морозова А. А., Лыга Л. К., Ермоленко И. Н. // Ж. прикл. химии. 1989. № 12. С. 2777—2781.
4. Савицкая Т. А., Невар Т. Н., Гриншпан Д. Д. // Инж.-физ. ж. 2005. Т. 78, № 5. С. 147—151.
5. Мухина О. Ю., Пискунова И. А., Лысенко А. А. // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76, вып. 6. С. 926—930.

УДК 544.723:546.41'161

С. И. ВОЙТЕНКО, Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК, О. Г. ПОЛЯЧЕНОК

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОГО ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

В настоящее время в оптическом приборостроении и для изготовления активных элементов твердотельных лазеров используются различные оптические материалы, хорошо пропускающие ИК-излучение. При этом широкое применение нашли фториды кальция, бария и редкоземельных элементов, которые производят в промышленных масштабах выращиванием монокристаллов из расплава.

Однако получение таких монокристаллов очень сложно, дорого и длительно, поэтому значительный научный и практический интерес представляют исследования, направленные на получение оптической керамики — материалов для ИК-техники, синтезируемых путем горячего прессования порошков. При этом основной проблемой является синтез стехиометрически чистых фторидов с минимальным количеством кислородсодержащих примесей, имеющих достаточно высокую степень дисперсности, размер частиц (по БЭТ) ~ 20—40 нм.

Для перечисленных фторидов сорбционные свойства таких дисперсных порошков не исследованы. Между тем даже полученные в чистом виде, дисперсные препараты фторидов могут сорбировать из воздуха пары воды и другие примеси, что отрицательно сказывается на прозрачности конечных материалов.

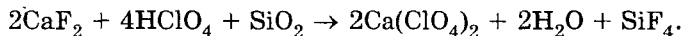
Цель нашей работы — синтез дисперсных препаратов фторида кальция, определение их стехиометрического состава, удельной поверхности и степени дисперсности, изучение сорбционных свойств по отношению к парам воды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы дисперсного фторида кальция были синтезированы [1] путем взаимодействия избытка плавиковой кислоты (ос. ч.) с карбонатом кальция, полученным из химически чистых реактивов — нитрата кальция и карбоната натрия [2].

Состав образцов определяли по результатам химического анализа содержания одного элемента — кальция. Ранее нами было показано [3—5], что при использовании собственных точных первичных стандартов с правильностью на уровне $\pm 0,1\%$ состав хлоридов металлов может быть достаточно точно охарактеризован по результатам определения только металла. В случае фторидов металлов такая возможность представляется особенно ценной, так как содержание фтора определяется с меньшей точностью, чем металла.

Для анализа навеску фторида кальция растворяли при выпаривании с концентрированной хлорной кислотой в кварцевой чашке; реагирующими веществами были CaF_2 , HClO_4 и SiO_2 (из реакционного сосуда). Протекающая реакция описывается уравнением



Содержание кальция определяли титрованием (относительная погрешность $\pm 0,05\%$) стандартным раствором трилона Б ($\pm 0,1\%$). Общая относительная погрешность определения соотношения F : Ca составляла $\pm 0,3\%$.

Методика анализа была отработана и проверена на образцах прозрачных кристаллов CaF_2 диаметром 2—3 мм и длиной 10 мм, полученных возгонкой в высоком вакууме. Такие кристаллы должны иметь высокую степень стехиометрии. Действительно, по результатам анализа соотношение фтора и кальция в этих образцах составляло $1,999 \pm 0,006$.

Содержание остаточного фтороводорода определяли методом потенциометрического титрования стандартным раствором NaOH суспендированного в воде фторида кальция. Содержание остаточной воды находили по разности массы навески, массы CaF_2 и найденного количества HF.

Рентгенофазовое изучение образцов выполнено Ю. Г. Зоновым в ИОНХ НАН Беларуси на аппарате ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения с Ni-фильтром.

Удельную поверхность образцов фторида кальция определяли методом тепловой десорбции аргона на установке, предназначенной для исследования гигроскопичных веществ [6]. Величину удельной поверхности находили по точке перегиба кривой БЭТ, при этом содержание аргона в смеси с гелием составляло 7 %, величина p/p_s аргона — 0,24. Перед измерениями образец CaF_2 нагревали на воздухе до 300 °С для удаления сорбированных примесей [1, с. 132].

Сорбционная способность дисперсного CaF_2 по отношению к парам воды была определена при комнатной температуре (20—22 °С) на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей. Навеску высушенного при 300 °С фторида кальция помещали в специальную ампулу, изготовленную из стекла пирекс, которая находилась на измерительной термопаре дериватографа. При подготовке к измерениям через ампулу пропускали поток чистого аргона, дополнительно осушенного ангидроном. Измерения, проводили в токе аргона, насыщенного при температуре 13—15 °С парами воды. Количество сорбированной воды определяли по увеличению массы образца. Диапазон измерения массы дериватографа 0—100 мг (цена деления шкалы — 1 мг), точность отсчета изменения массы $\pm 0,2$ мг; температурный диапазон — 0—500 °С (точность $\pm 0,5$ °С).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [7, с. 326; 8, с. 300] отмечается, что из раствора CaF_2 в плавиковой кислоте может быть получена кислая соль $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако в [1] образование такой соли не отмечается. Рентгенофазовый анализ наших образцов подтвердил отсутствие на дифрактограмме каких-либо линий, не принадлежащих фториду кальция.

Вместе с тем химический анализ образцов мелкодисперсного CaF_2 показал, что они содержат значительное количество воды и фтороводорода. Так, высушенный при 100 °С образец имел состав, который может быть выражен формулой $\text{CaF}_2 \cdot 0,18\text{HF} \cdot 0,28\text{H}_2\text{O}$, при 150 °С — $\text{CaF}_2 \cdot 0,02\text{HF} \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$. Вода и фтороводород полностью не удаляются даже при 300 °С, что свидетельствует о хемосорбции, обусловленной водородными связями $\text{F} \cdots \text{H}$.

Измерения величины адсорбции аргона при температуре кипения жидкого азота для образца массой 0,2492 г дали следующие значения: 148, 150, 147, 144 и 148 мкмоль; среднее значение составляет (147 ± 3) мкмоль, а рассчитанное значение величины удельной поверхности образца равно $(59 \pm 1) \text{ м}^2/\text{г}$ (указан доверительный интервал для доверительной вероятности 95 %).

Найденное значение удельной поверхности позволяет оценить средний размер частиц, т. е. дисперсность полученного фторида кальция. Используя значение плотности CaF_2 ($3,1 \text{ г}/\text{см}^3$), для частиц кубической формы с ребром l получаем условную (по БЭТ) величину их размера — 33 нм. Таким образом, синтезированный фторид кальция по дисперсности соответствует приведенным в начале статьи требованиям к материалам для получения оптической керамики.

Во время работы с дисперсным CaF_2 обнаружено, что он сильно гигроскопичен. При взвешивании на воздухе образца массой 1 г привес за счет поглощения паров воды за первые 5 мин составил ~ 5 мг, что сопоставимо с данными для таких хороших осушителей, как хлорид кальция. В связи с этим в дальнейшем при работе с мелкодисперсным CaF_2 предпринимались особые меры для того, чтобы свести к минимуму время его контакта с воздухом.

Результаты дериватографического исследования сорбционной способности дисперсного фторида кальция показали, что после поступления паров воды в ампулу с CaF_2 наблюдается постепенное увеличение массы образца, а на дифференциальной записи — очень небольшой экзотермический эффект, постепенно уменьшающийся с течением времени. Через несколько часов достигается предельная величина адсорбции, которая составляет 31,6 мг на 1 г фторида кальция (3,2 масс. %) при температуре 21 °С и $p/p_s(\text{H}_2\text{O}) = 0,64$.

Используя найденное значение величины удельной поверхности фторида кальция и размер «посадочной площадки» молекул воды, равный $13 \text{ \AA}^2$ [9], можно оценить величину удельной адсорбции паров воды полученными образцами фторида кальция. При условии образования на поверхности CaF_2 плотного монослоя, она должна составлять 14 мг/г, т. е. 1,4 масс. %. Для таких приближенных расчетов отличие этого значения от экспериментально полученного (3,2 масс. %) является не существенным, тем более, что величина удельной поверхности, найденная по адсорбции инертного газа, может сильно отличаться [9] от определенной по адсорбции полярных молекул воды.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием плавиковой кислоты с карбонатом кальция синтезированы образцы дисперсного фторида кальция, что подтверждено рентгенофазовым анализом.

2. Установлено, что синтезированный CaF_2 может удерживать значительные количества воды и фтороводорода.

3. Определена удельная поверхность фторида кальция и размер частиц по БЭТ (33 нм).

4. Установлено, что дисперсный фторид кальция очень гигроскопичен.

5. Исследована сорбционная способность дисперсного фторида кальция по отношению к парам воды. Экспериментальное значение предельной адсорбции воды не сильно отличается от рассчитанного для плотного монослоя, что является дополнительным аргументом в пользу хемосорбционного, с участием водородных связей $\text{F}\cdots\text{H}$, характера связи этих молекул с поверхностью фторида кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по препаративной неорганической химии М., 1956. 896 с.
2. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М., 1974. 408 с.
3. Войтенко С. И., Иорбалиди А. А., Супонева Т. М. и др. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 36—40.
4. Поляченко О. Г., Поляченко Л. Д., Супонева Т. М., Пахоменко А. Н. // Весн. МДУ імя А. А. Куляшова. 2002. № 4. С. 95—102.
5. Поляченко О. Г., Поляченко Л. Д., Супонева Т. М. и др. // Аналитика и Аналитики: Кат. реф. и ст. Междунар. форума. Воронеж, 2003. Т. 1. С. 45.
6. Пахоменко А. Н., Иорбалиди А. А., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 32—35.
7. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 2. М., 1967. 400 с.
8. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1. М., 1963. 920 с.
9. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М., 1976. 512 с.

II

ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ



И. И. КУРИЛО, С. Е. ОРЕХОВА, Г. П. ДУДЧИК

**АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ КОНТРОЛЯ
«ВЫЖИВАЕМОСТИ» ЗНАНИЙ ПО КУРСУ
«ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ»
У СТУДЕНТОВ I–III КУРСОВ БГТУ**

Залогом успешной подготовки инженеров-химиков-технологов является реализация концепции непрерывного химического образования, согласно которой все химические дисциплины, читаемые в вузе, рассматриваются как единый цикл. В этом цикле каждая дисциплина изучается не сама по себе, а является лишь одним из разделов химии.

Студенты химико-технологических специальностей, обучающиеся в БГТУ, в течение пяти семестров изучают теоретические основы химии, неорганическую, аналитическую, органическую, физическую и коллоидную химию. Все эти фундаментальные химические дисциплины имеют множество точек соприкосновения, их связывают общий принцип изложения, обозначения, формулировки. Ряд тем и вопросов в их учебных программах повторяются, различаясь лишь требованиями к объему и глубине изучения соответствующего материала.

Изучение курса «Теоретические основы химии» является первым этапом непрерывного химического образования. Курс базируется на классических, фундаментальных положениях химической науки, на его основе становится возможным систематическое изложение содержания других химических дисциплин. Физическая химия завершает цикл фундаментальных химических наук и одновременно формирует базу для изучения специальных курсов по химической технологии.

В идеальной ситуации, когда студенты хорошо овладевают основами каждой из изучаемых дисциплин, возвращение к уже знакомой проблеме, но на более высоком уровне сложности, способствует углублению знаний и формированию у них способности к творческому применению теории. Это позволяет студентам в дальнейшем осмысленно подходить к изучению материала специальных курсов, то есть увидеть в каждом спецкурсе не набор готовых практических рекомендаций, а проявление фундаментальных законов, от грамотного использования которых зависит конечный результат их практической деятельности.

Однако на практике студенты, начинающие изучать физическую химию, часто не могут справиться с достаточно простыми вопросами по разделам «Термохимия», «Элементы химической термодинамики», «Химическое равновесие», «Электроды и электродные потенциалы», изучавшимися в курсе «Теоретические основы химии».

Для совершенствования методики преподавания в условиях технического вуза таких дисциплин, как «Теоретические основы химии», «Неорганическая химия» и «Физическая химия», на протяжении длительного времени проводится контроль «выживаемости» знаний студентов. При этом мы, во-первых, отдаем себе отчет в том, что забывание относится к естественным проявлениям мыслительной деятельности. А во-вторых, в изучении вышеуказанных дисциплин существует значительный временной разрыв, когда студенты изучают аналитическую и органическую химию, в которых материал курса «Теоретические основы химии» не имеет большого удельного веса. Это в известной степени обуславливает нарушение необходимой непрерывности между процессом накопления и использования знаний.

Контроль «выживаемости» знаний организован следующим образом. Через месяц после окончания зимней сессии в начале весеннего семестра для студентов I—III курсов проводятся тестовые контрольные работы, которые они должны выполнить без предварительной подготовки. Контрольная работа для студентов I курса включает вопросы и расчеты по основным разделам курса «Теоретические основы химии»:

- способы выражения состава (концентрации) растворов;
- ионные равновесия в растворах электролитов;
- окислительно-восстановительные процессы (окислительно-восстановительные реакции, электродные потенциалы, гальванический элемент, электролиз);
- расчет констант химического равновесия, равновесных и исходных концентраций реагентов;
- расчет тепловых эффектов реакций, изменения энтропии и энергии Гиббса реакции при стандартных условиях, определение возможности протекания реакции.

Работы в тестовой форме для студентов II—III курсов, которые проводятся на первом занятии по курсу «Физическая химия», включают вопросы, связанные с расчетами тепловых эффектов различных процессов и изменения энтропии. Контролируется правильность записи и проведения расчетов констант равновесия и равновесных концентраций.

Контроль и анализ «выживаемости» знаний проводится в нескольких группах. В 2005/06 учебном году число опрошенных студентов на I курсе составило 180 человек, на II курсе — 90 человек.

По данным психологов через два месяца забывается примерно 55 % изученного материала. Поэтому при оценке «выживаемости» знаний мы исходили из 50 % порога, т. е. считали степень «выживаемости» знаний удовлетворительной, если студент отвечал правильно на половину вопросов задания.

Анализ успеваемости студентов (итоги сдачи экзаменов) по курсу «Теоретические основы химии» и ответов на поставленные вопросы позволил выявить следующее:

1. Среди студентов I курса менее 50 % заданий правильно выполнили 27 % опрошенных, 36 % опрошенных ответили правильно более чем на 90 % вопросов (рис.1.).

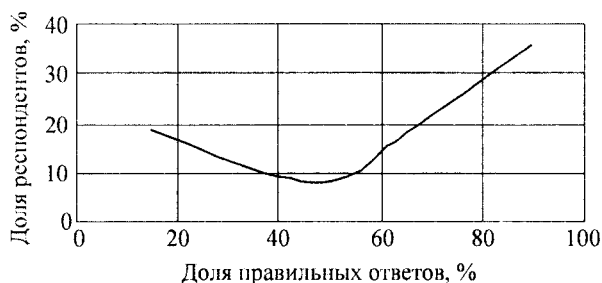


Рис. 1. Результаты выполнения тестовых заданий студентами I курса

2. У студентов-первокурсников наблюдается четкая зависимость между оценкой, полученной на экзамене, и результатами опроса в тестовой форме (рис. 2.). Наиболее низкий процент правильных ответов был у студентов, получивших на экзамене минимальные оценки. Хотя для хорошо успевающих студентов, получивших на экзамене 7—9 баллов, разброс по каждой группе опрошенных был одинаков и составлял около 30 %.

3. Значительно хуже студентами I курса усвоен материал, изучавшийся в средней школе, в частности, раздел «Способы выражения состава растворов». Вероятно, это связано с тем, что в вузовском курсе на него отводится очень мало времени. Наибольшее число правильных ответов было получено на вопросы, касающиеся проведения термохимических расчетов, записи и расчета константы химического равновесия.

4. Около 50 % опрошенных студентов-второкурсников не владеют материалом указанных выше разделов химии (менее 50 % правильных ответов) даже на уровне простейших понятий и определений (рис. 3.). Так, большинство студентов II курса не могли вспомнить обозначения, единицы измерения и физический смысл основных термодинамических характеристик, например стандартной теп-

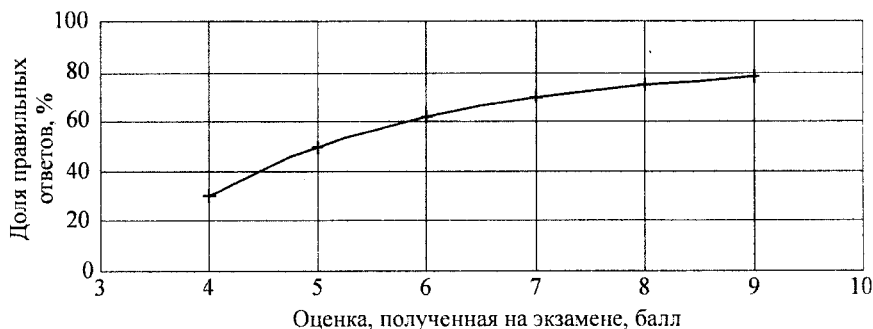


Рис. 2. Связь между результатами выполнения тестовых заданий и экзаменационными оценками студентов I курса

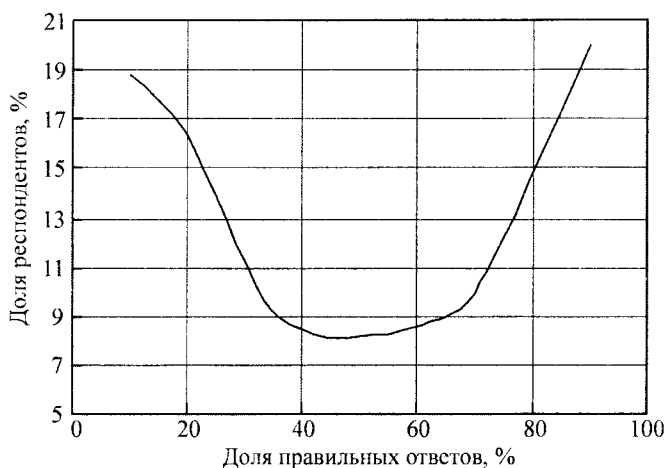


Рис. 3. Результаты выполнения тестовых заданий студентами II курса

лоты образования соединения из простых веществ, не видели различия между абсолютной энтропией вещества и изменением энтропии реакции, а также делали грубые ошибки при записи константы равновесия гетерогенных процессов.

5. Зависимости между экзаменационной оценкой по курсу «Теоретические основы химии» и числом правильных ответов для студентов II курса не выявлено. Разброс по каждой группе респондентов составил 60—80 %. Так, среди студентов, получивших «неудовлетворительно» и пересдававших экзамен по теоретическим основам химии, были те, кто ответили менее чем на 20 % поставленных вопросов, но также и те, кто дали около 90 % правильных ответов. Аналогичная картина наблюдалась и для хорошо успевающих студентов, получивших на экзамене 8—9 баллов.

Нами представлены результаты только одного опроса, проведенного в 2005/06 учебном году. Однако эти данные следует считать объективными, так как аналогичные опросы проводятся на протяжении ряда лет, и низкий уровень знаний основ общей и неорганической химии студентами II—III курсов является предметом ежегодного обсуждения коллективами химических кафедр.

Известно, что наиболее прочно удерживаются в памяти знания, которые преподносятся систематически и часто используются. На I курсе все вопросы, связанные с химической термодинамикой, излагаются системно, этот материал впоследствии достаточно широко используется в курсе «Неорганическая химия». В частности, рассмотрение большинства способов получения веществ сопровождается обсуждением термодинамической вероятности этих процессов. Сравнительный анализ полученных результатов позволяет утверждать, что при существующей организации учебного процесса студенты, успешно окончившие первый семестр, имеют достаточный уровень знаний для последующего более углубленного изучения химии.

Результаты анализа «выживаемости» знаний можно признать удовлетворительными. Ход кривых на графиках, представленных нами, имеет вид, характерный для распределения широкого спектра различных свойств, к кото-

рым, наверное, можно отнести и способность учиться. Однако, если исходить из того, что все наши студенты после получения диплома будут работать на производстве, и из того, что в настоящее время уже существуют стандарты высшего образования, то сложившуюся ситуацию нужно менять. Доля «выживших» знаний должна быть выше.

Один из способов изменения представленной картины «выживаемости» знаний — это совершенствование методики преподавания дисциплин «Теоретические основы химии» и «Неорганическая химия». Однако действенным такой способ может быть только в том случае, если выпускники средних школ будут иметь хорошее среднее химическое образование. А в настоящее время одна из основных проблем высшего химического образования заключается в том, что студенты I курса на начальном этапе обучения оказываются не способными к систематической работе, недостаточно хорошо владеют приемами самостоятельного учебного труда, у некоторых из них неоправданно завышена самооценка своих знаний и возможностей. Фактически, многие выпускники средней школы плохо подготовлены по целому ряду предметов. А самое главное, при одинаковых оценках в школьных аттестатах и на вступительных испытаниях по химии они имеют различный уровень подготовленности к обучению вообще, и в частности, химии. Поэтому для многих студентов практически все разделы курса «Теоретические основы химии» являются одинаково сложными. Если учесть, что параллельно изучаются такие непростые дисциплины, как высшая математика, инженерная графика, начертательная геометрия, физика и другие, становится понятным, что успешное обучение требует огромных усилий и затрат времени и студента, и преподавателя. При таком обилии нового материала даже при самом добросовестном отношении студента к процессу обучения полученные знания не могут быть переведены в долговременную память, и усвоение оказывается поверхностным.

В последнее время активно обсуждаются вопросы, касающиеся реформы высшей школы, предлагается переходить на дистанционные формы обучения и, соответственно, обучать в вузе только тех, кто имеет достаточные знания и способности для самостоятельного усвоения вузовской программы. Однако сейчас в технические вузы приходят недостаточно подготовленные школьники, и в ближайшие годы, по-видимому, ситуация существенно не изменится. На наш взгляд, в этих условиях более целесообразно обратить внимание на сокращение программы обучения химии в школе. Сокращение объема изучаемого материала на первом этапе позволит довести знания, полученные в средней школе, до уровня осмысления. Это в значительной мере будет способствовать активизации процесса обучения в высшей школе, так как практика показывает, что только преодолев барьер непонимания, студенты начинают с интересом усваивать новую информацию по изучаемому вопросу.

В высших учебных заведениях химические курсы, читаемые параллельно и последовательно, должны быть максимально согласованы. В спецкурсах изложение учебного материала должно осуществляться на прочной базе фундаментальных дисциплин.

Все перечисленное может служить хорошей основой для формирования у будущих специалистов химического мышления и реализации концепции непрерывного химического образования, включая и последипломное образование, которое обеспечит специалисту возможность идти в ногу со временем.

УДК 539.2+541.18

О. В. СЕРГЕЕВА

ОТБОР СОДЕРЖАНИЯ СПЕЦКУРСА «ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ НАНОХИМИИ» ДЛЯ СТУДЕНТОВ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА УНИВЕРСИТЕТА

Еще в 1958 г. Нобелевский лауреат по физике Ричард Фейнман прочел ставшую впоследствии весьма знаменитой лекцию с аллегорическим названием «There is a plenty of room at the bottom», что по-русски означает что-то вроде «Внизу полным-полно места». В ней он развернул фантастические перспективы, которые открывает изготовление материалов и устройств на атомном и молекулярном уровне, и подчеркнул необходимость создания совершенно нового класса рабочей и измерительной аппаратуры, позволяющей обращаться со столь малыми, наноразмерными объектами.

Такая аппаратура появилась в 1980-х гг. Сканирующие туннельные, атомно-силовые микроскопы и другие приборы дали исследователям «глаза и пальцы» для изучения и создания наноструктур. Это стимулировало активность научного сообщества и привело к открытию целого ряда новых необычных явлений, связанных с тем, что хотя бы одно из измерений исследуемого объекта меньше 100 нм.

С тех пор приставка «нано» (1 миллиардная часть, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) прочно вошла в современный научно-технический обиход. Сейчас мы на каждом шагу встречаемся с понятиями «наноматериалы», «нанонаука», «нанотехнология». В фокусе этих бурно развивающихся в последние 10—15 лет направлений — уже названные наноразмерные объекты величиной от долей нанометра до приблизительно 100 нм: индивидуальные частицы, пленки, трубки, стержни (двух- и трехмерные образования), а также так называемые нуль-мерные объекты (или квантовые точки), консолидированные наноструктурированные и нанопористые материалы, нанокomпоненты и наноустройства.

Влияние нанотехнологии на жизнь, здоровье и деятельность человечества в наступившем столетии по масштабам можно сравнить с ролью антибиотиков, печатных схем и полимеров в XX в. Нанотехнология становится стратегическим направлением науки, которое приведет к фундаментальной перестройке существующих технологий промышленных производств, получения лекарственных препаратов, вызовет глубокие преобразования в организации систем энергоснабжения, охраны окружающей среды, транспорта, связи, вычислительной техники и др. Во всех промышленно развитых странах определены национальные приоритеты в области нанонауки и нанотехнологии, утверждены связанные с этим научные и образовательные программы, что свидетельствует о высокой значимости новой области человеческой деятельности.

Очевидно, что эти изменения потребуют пересмотра системы высшего и профессионально-технического образования, подготовки и переподготовки

специалистов по многим научным и инженерным специальностям. Важное место в ней займут междисциплинарные научные исследования и соответствующие учебные курсы, которые уже сейчас читаются во многих университетах мира.

В свете сказанного идея необходимости введения подобного курса в систему подготовки студентов БГУ представлялась весьма актуальной. Очевиден был и наиболее простой путь ее реализации — использовать научные результаты кафедры неорганической химии и НИИ физико-химических проблем, тем более что такие традиционные для нас и давно развивающиеся области, как фотография и катализ, по существу, основаны именно на нанопроцессах. Однако более привлекательной показалась другая идея — не просто рассмотреть результаты наших исследований с точки зрения нанопроблематики, а более широко представить основные парадигмы, проблемы и достижения новой области человеческого познания и практики. Сделать это оказалось весьма непросто, так как из-за отсутствия доступных учебников приходилось в основном опираться на оригинальные обзорные статьи. В настоящее время издается более 10 научных журналов, посвященных исключительно нанотехнологиям и малоразмерным объектам («Nanotechnology», «Journal of Nanoparticles Research», «Nanoletters», «Journal of Nanoscience and Nanotechnology», «Fullerene Science and Technology» и др.). Многие ведущие научные журналы имеют постоянную рубрику, где публикуются статьи по данной тематике (см., например «Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures»). Поток информации пополняется и за счет патентов и сборников материалов конференций, симпозиумов, семинаров и т. п. Из всего этого изобилия необходимо было выбрать наиболее характерные и познавательные моменты с учетом особенностей специализации кафедры неорганической химии.

В результате проделанной работы сложился спецкурс «Избранные главы нанохимии», предназначенный для студентов IV—V курсов и магистрантов химического факультета, специализирующихся в области химии твердого тела и неорганической химии. Его цель — ознакомить студентов с основными достижениями нанотехнологии, нанообъектами (кластерами, наночастицами, квантовыми точками и др.), особыми свойствами вещества в наноразмерном состоянии, способами получения индивидуальных частиц и принципами создания из них ансамблей и наноструктур. Эти вопросы и составили содержание основных разделов данного курса. В него включены также сведения о нанохимии некоторых элементов Периодической системы (углерод и металлы) и их соединений (в частности, оксидов и халькогенидов металлов) и ряд вопросов для повторения из области химии твердого тела, необходимых для понимания рассматриваемой проблематики.

Весь материал спецкурса разделен на следующие тематические блоки:

1. Нанотехнология как основное стратегическое направление развития человеческой деятельности в XXI в. В этом разделе рассматриваются особенности нанопроблематики, подчеркивается ее междисциплинарный характер, связь с другими традиционными областями науки. При рассмотрении перспектив применения достижений нанотехнологии в материаловедении

нии и производстве материалов, электронике и вычислительной технике, биологии и медицине, авионавтике и космических исследованиях, энергетике и химической промышленности особое внимание уделено возможным экологическим и социальным последствиям применения нанотехнологий. Основная мысль данного раздела — наносистемы и наноматериалы окружают нас повсюду, к ним относится множество давно известных нам объектов и веществ (белки, ДНК, микроорганизмы, тонкие составляющие горных пород, аэрозоли, катализаторы, тонкие пленки), из них состоят все природные материалы и системы. Именно в наноразмерном интервале, т. е. на молекулярном уровне природа «программирует» основные характеристики веществ, явлений и процессов. Случайно обнаруженные нанообъекты и нанопроцессы используются во многих традиционных технологиях, хотя роль их выяснена далеко не во всех случаях.

2. Проблемное поле нанохимии. Термин «нанохимия» в реферируемой литературе появился в конце 1990-х гг. Как всякая наука, нанохимия имеет свой предмет, объекты и методы исследования. Можно дать следующее определение нанохимии — это наука, изучающая получение, свойства и реакционную способность частиц и сформированных из них ансамблей, по крайней мере, в одном из направлений имеющих размер менее 100 нм (граница, естественно, условна, у разных авторов ее значения отличаются).

Объекты изучения — кластеры, наночастицы, наноструктуры, структуры с квантоворазмерным эффектом (квантовые ямы, квантовые нити, квантовые точки). Следует отметить, что пока в литературе не сформировано четкое различие между терминами «кластер», «наночастица», «квантовая точка». В целом термин «кластер» чаще используют для обозначения частиц, включающих небольшое число атомов, «наночастица» — для более крупных агрегатов, обычно при описании свойств металлов и углерода, «квантовая точка» — как правило, для обозначения частиц полупроводников (хотя этот термин встречается и при рассмотрении металлических частиц), где квантовые ограничения движения носителей зарядов или экситонов влияют на их свойства. Квантовые точки называют еще искусственными атомами или суператомами, поскольку их энергетический спектр, как и у обычных атомов, полностью дискретный.

Методы исследования — электронная микроскопия (просвечивающая, сканирующая, высокого разрешения, зондовая), дифракционные методы (рентгенография, дифракция электронов), EXAFS (исследование тонкой структуры края полосы рентгеновского поглощения), рентгенофлюоресцентная спектроскопия, масс-спектрометрия и др. Обсуждаются возможности и особенности применения данных методов для изучения нанообъектов, подчеркивается особая роль зондовой сканирующей и атомно-силовой микроскопии в исследовании и создании наноструктур. Дана краткая характеристика основных достижений и проблем в этой области, а также теоретических и расчетных методов исследования.

3. Особые свойства вещества в высокодисперсном состоянии. Если размер объекта по одному, двум или трем направлениям соизмерим с характеристическим физическим параметром, имеющим размерность длины (размер маг-

нитных доменов, длина свободного пробега электрона, де-бройлевская длина волны элементарных возбуждений), в системе наблюдаются аномалии соответствующих свойств или размерные эффекты. В этом разделе рассматриваются условия и причины их возникновения, обсуждаются физические явления, связанные с проявлением размерных эффектов (понижение температуры плавления, электрические и магнитные свойства наночастиц, особенности оптических спектров наночастиц металлов и полупроводников), размерные эффекты в химии (термодинамические и кинетические особенности поведения наночастиц, зависимость химической активности и реакционной способности вещества от размера и формы образующих его частиц, влияние размера частиц, формирующихся на начальной стадии химической реакции, на характер ее протекания, фазовый размерный эффект), а также каталитические свойства металлических наносистем и фотокаталитические процессы с участием наночастиц полупроводников.

4. Методы получения вещества в ультрадисперсном состоянии. В этом разделе рассматриваются как традиционные, так и новые методы получения вещества в ультрадисперсном состоянии. Для успешного усвоения учебного материала студенты должны иметь общее представление о термодинамике и кинетике процессов зародышеобразования и роста зародышей твердой фазы, общих принципах получения и возможностях управления структурой твердых тел при выращивании монокристаллов, пленок, порошков. Кратко охарактеризованы физические методы (механические способы диспергирования, методы, основанные на испарении и конденсации и некоторые др.). Подробно рассмотрены химические методы: криохимический синтез, осаждение, твердофазное восстановление, термическое разложение, химическое восстановление в жидкой фазе, синтез в гетерофазных системах (микроэмульсиях и обратных мицеллах, межфазный синтез), радиационно-химические методы, а также синтез в порах цеолитов, полимерах и дендримерах. Особое внимание уделено проблеме получения монодисперсных частиц, возможности контроля размера и формы частиц, в том числе получения частиц типа ядро — оболочка и полых частиц.

5. Основные принципы создания ансамблей наночастиц. Если сами по себе наночастицы представляют главным образом академический интерес, то их ансамбли — это потенциальные рабочие элементы определенных устройств. Многоуровневая архитектура нового поколения таких устройств базируется на присущем наночастицам свойстве самопроизвольно объединяться в упорядоченные ансамбли. В зависимости от характера взаимодействия между частицами (электростатические, капиллярные, ван-дер-ваальсовы силы, биоспецифическое распознавание и др.) и поставленной цели используют различные методы конструирования ансамблей. Целенаправленное размещение наночастиц на твердых подложках или в объеме позволяет создавать как одно- и двумерные, так и трехмерные упорядоченные структуры, мезопористые структуры и агрегаты частиц специфической формы. В данном разделе рассматриваются такие способы создания наноструктур, как химическая сборка, молекулярное и ионное наслаивание, темплатный синтез. Обсуждаются также вопросы самоорганизации и непосредственного использования биомолекул (ДНК,

пептидов, олигонуклеотидов) в создании наноструктур и возможности применения для этой цели зондовых атомно-силовых и туннельных микроскопов, методов молекулярно-лучевой эпитаксии.

6. Нанохимия элементов. После общего знакомства с особыми свойствами, способами получения наночастиц и их ансамблей логично рассмотреть конкретные примеры, касающиеся нанохимии различных элементов Периодической системы. Так как наибольшее количество публикаций на сегодняшний день посвящено нанохимии металлов и углерода (однако следует отметить, что в последние 5—10 лет их догоняют работы по полупроводниковым наносистемам, особенно фотокаталитическим), то именно эта проблематика нашла свое отражение в данном разделе. В нем рассмотрено получение фуллеренов и тубуленов (углеродных нанотрубок) и их водородных производных, заполнение внутренних полостей нанотрубок, внедрение атомов и молекул в многослойные трубки, прививка функциональных групп к поверхности трубок. Обсуждаются возможности использования нанотрубок в качестве темплат для синтеза полых нанотрубок или наностержней из оксидов металлов и другие потенциальные области их применения. Поскольку особым свойствам и способам получения металлических наночастиц и их ансамблей довольно много внимания уделено в разделах 2—5, в этом разделе приведены некоторые наиболее интересные химические реакции, обнаруженные и изученные для металлов различных групп Периодической системы в наноразмерном состоянии. Рассмотрены также способы получения и особые свойства полупроводниковых наночастиц оксидов и халькогенидов металлов и некоторых элементарных полупроводников.

7. Исследования по нанохимической проблематике, проводимые в НИИ физико-химических проблем и на кафедре неорганической химии БГУ (получение наноразмерных частиц металлов; окислительно-восстановительные процессы в светочувствительных слоях на основе галогенидов серебра; наноструктурированные оксидные и гидроксидные системы; катализаторы и газовые сенсоры, пленочные структуры, формируемые различными способами; структуры с квантоворазмерными эффектами на основе халькогенидов металлов и др.). Проблематика раздела непосредственно связана с тематикой курсовых и дипломных работ, выполняемых студентами, что обеспечивает как необходимую теоретическую подготовку, так и возможность повторения основных вопросов курса на конкретных примерах и объектах.

Очевидно, что каждый тематический блок программы может быть значительно расширен за те рамки, которые определяет сегодняшний объем спецкурса, что практически происходит на семинарах, завершающих изучение каждого раздела. Тематика семинаров задана в самых общих чертах, что позволяет студентам творчески работать с оригинальной литературой на русском и английском языках, отрабатывать навыки подготовки кратких информационных сообщений-презентаций. Новизна изучаемого материала, возможность задавать вопросы в ходе свободной дискуссии стимулируют активную познавательную работу на аудиторных занятиях. Необходимо дальнейшее совершенствование спецкурса: создание учебного пособия и его электронной версии, включающих хрестоматию наиболее информативных текстов, и разработка лабораторного практикума.

УДК 378.016

В. А. ХАЛЕЦКИЙ, С. В. БАСОВ

ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ СТУДЕНТАМ ИНЖЕНЕРНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ВУЗОВ

Преподавание химии студентам инженерных специальностей вузов имеет свою специфику, обусловленную как низким «стартовым» уровнем их естественнонаучной подготовки, так и недостаточной мотивацией к изучению предмета. Эти особенности носят интернациональный характер и присущи не только отечественной высшей школе, но и странам, имеющим иную структуру подготовки инженерных кадров. Дискуссия, которая ведется в литературе по данной тематике, сконцентрирована главным образом вокруг методики преподавания (использование активных методов обучения, развитие навыков групповой и самостоятельной работы, компьютерная симуляция лабораторных работ) и методов контроля знаний (введение элементов рейтинга, разработка тестовых заданий), и значительно меньше внимания уделяется вопросам дидактики химии.

Цель нашей работы — разработка предметного содержания раздела «Электрохимия» курса общей химии для студентов инженерных специальностей Брестского государственного технического университета. Выбор данного раздела обусловлен его значительным теоретическим и прикладным значением и довольно большим количеством учебных часов, отводимых на его изучение.

Согласно принятым в Республике Беларусь образовательным стандартам высшей школы, к вопросам электрохимии относятся: химические источники тока, коррозия металлов и электролиз. По каждой из этих тем нами были подготовлены методические указания к практическим и лабораторным работам, которые имеют традиционную структуру, т. е. состоят из теоретической (большая часть общего объема) и практической частей, а также контрольных заданий [1—3].

Для отбора материала теоретической части методических указаний было проанализировано содержание учебных пособий по химии для студентов инженерных специальностей, начиная с учебника А. Н. Реформатского «Неорганическая химия» [4], изданного в СССР в 1932 г. специально для учебных заведений высшего технического образования, и заканчивая современными учебными пособиями [5]. Кроме того, были рассмотрены некоторые учебники для студентов инженерных специальностей, изданные за рубежом, в частности в Болгарии [6] и в Польше [7], а также документы, регламентирующие содержание химического образования в различных странах мира. Следует отметить, что во всех анализируемых изданиях вопросам электрохимии уделяется большое внимание, хотя последовательность, глубина изложения, соотношение между теоретическими и прикладными аспектами значительно отличаются.

В результате было решено структурировать учебный материал, включаемый в пособия, по принципу его значимости для понимания сущности электрохими-

ческих явлений (общетеоретический аспект), а лишь затем показать практическую применимость теоретических понятий, явлений и законов (прикладной аспект). Так, например, в методических указаниях по теме «Электролиз» [1] к общетеоретическим аспектам отнесены вопросы: электролиз расплавов, роль воды при электролизе водных растворов, перенапряжение, катодные и анодные процессы, законы электролиза, принципы составления реакций электролиза. В методических указаниях по теме «Химические источники тока» [2] детально рассматриваются такие важные теоретические вопросы, как механизм образования двойного электрического слоя, электродный потенциал и методы его измерения, уравнение Нернста, факторы, влияющие на потенциал, направление протекания окислительно-восстановительных процессов и т. д.

При отборе материала для иллюстрации прикладных аспектов электрохимии важно было учесть будущую специализацию студентов, поскольку рассмотрение прикладных аспектов позволяет преодолеть абстрактность химических знаний и сделать их более адресными и востребованными [8, 9]. Например, для студентов, специализирующихся в области водного хозяйства, приведены сведения о водоподготовке с помощью электрокоагуляции. Студенты строительных специальностей знакомятся с механизмами коррозии стальной арматуры в бетонах. Студенты-машиностроители изучают электрохимическую обработку металлов и гальванотехнику. Для иллюстрации прикладного характера электрохимических процессов и явлений широко используются имеющиеся наглядные пособия (лабораторные коллекции), принципы составления которых, изложены нами в работе [10].

Не менее важно при изучении прикладных аспектов электрохимии остановиться на их экологическом значении. Например, химические источники тока могут представлять серьезную опасность для окружающей среды (кислотные свинцовые аккумуляторы, кадмиевые и ртутьсодержащие гальванические элементы) и одновременно, вероятно, послужат основой для энергетики будущего (топливные элементы).

Особо следует отметить важность включения в учебный материал сведений по истории химии. Как отмечает Г. М. Чернобельская [11, с. 23], необходимо показать учащимся процесс научного поиска, они должны понять, «что наука делается людьми и требует больших знаний и затрат интеллектуальной энергии... Каждый ученый — это личность». Аналогичная мысль о значении исторических сведений для преподавания химии высказывается и в работе [12]. По этой причине в наших методических указаниях названы фамилии авторов рассматриваемых определений и законов, создателей устройств и технологий, а в некоторых случаях (например, М. Фарадей, Ч. М. Холл, П. Эру) даны портреты ученых, приведены изображения из патентов, фотографии первых гальванических элементов. Наш опыт показывает, что данные сведения легко и с интересом воспринимаются студентами. Изложение интересных сведений из истории химии на лекциях, практических и лабораторных занятиях делает процесс обучения более увлекательным.

Следует отметить, что рассматриваемые критерии отбора учебного материала позволяют сформировать разветвленную систему междисциплинарных связей с другими изучаемыми предметами: физикой (эксплуатационные характеристики гальванических элементов), материаловедением (электрометаллургия, защита

от коррозии), отраслевой экологией (электрохимическая регенерация металлов), технологией очистки природных вод (электрокоагуляция) и т. д.

При составлении лабораторных работ: «Химические источники тока», «Коррозия металлов», «Электролиз водных растворов» в методические указания было включено описание большого числа опытов, отличающихся как по уровню сложности, так и по специализации, что позволяет преподавателю подбирать экспериментальные задания для студентов индивидуально. Показем это на примере лабораторной работы по теме «Электролиз». Качественные опыты, для выполнения которых необходимо только собрать прибор согласно схеме и провести наблюдение за происходящими явлениями, предусмотрены для наименее подготовленных студентов. Количественные опыты рассчитаны на студентов со средним уровнем подготовки. Выполнение этих опытов предусматривает не только сборку прибора, но и работу с весами для проверки выполнимости законов Фарадея. И наконец, для наиболее подготовленных студентов предлагаются более сложные опыты по гальванотехнике (цинкование, рафинирование меди). Как показал наш опыт, отказ от однотипных, предсказуемых, одинаковых для всех работ и наличие индивидуальных заданий не только повысили интерес к их выполнению, но и способствовали формированию у студентов ответственности за получаемый результат.

Принцип вариативности использовали и при организации самостоятельной работы студентов; им предлагается большое число контрольных заданий, которые можно разделить на несколько категорий. Во-первых, это типовые задания с примерами решений. Во-вторых, — усложненные задачи, требующие помимо знания алгоритмов решения еще и глубокого понимания сущности изучаемых явлений. В-третьих, — комбинированные задания, которые позволяют проконтролировать знание студентом сразу нескольких разделов курса химии, например, способов выражения состава растворов или химической стехиометрии. Кроме того, есть задания, содержащие информационную составляющую, например:

Бериллий широко используется как легирующая добавка в медных, никелевых, железных и других сплавах, а также в атомной энергетике как замедлитель нейтронов. Получают бериллий электролизом расплава BeCl_2 и NaCl , имеющего температуру плавления всего 224 °С. Рассчитайте количество электричества, необходимое для получения бериллия массой 1 кг.

Целью таких заданий является не только выработка умения выделять среди прочих сведений данные, нужные для решения, но и получение и осмысление студентом дополнительной информации.

В заключение следует подчеркнуть, что повышение качества химического образования в техническом вузе является важной задачей, решение которой требует совершенствования не только методической, но и дидактической составляющей всего процесса обучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басов С. В., Халецкий В. А., Гурло А. Ч. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Электролиз». Брест, 2006. 36 с.
2. Басов С. В., Халецкий В. А. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химические источники тока». Брест, 2002. 40 с.

3. Халецкий В. А., Басов С. В., Тур Э. А. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Химия» по темам «Химия металлов» и «Коррозия металлов». Брест, 2001. 36 с.

4. Реформатский А. Н. Неорганическая химия. М., 1932. 400 с.

5. Коровин Н. В. Общая химия. М., 1998. 559 с.

6. Раденкова-Янева М. Химия в строителството. София, 2001. 288 с.

7. Brzyska W. Podstawy chemii. Lublin, 1999. 221 p.

8. Lewis T. // J. Industrial Teacher Educ. 1996. Vol. 33, № 3. P. 44—65.

9. Forster L. S. // J. Chem. Educ. 2006. Vol. 83. P. 614—616.

10. Халецкий В. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 214—217.

11. Чернобельская Г. М. Методика обучения химии в средней школе. М., 2000. 336 с.

12. Pardo J. Q. // Educ. Quimica. 2002. Vol.13, № 1. P. 45—54.

УДК 54:004.738.52

А. А. РАГОЙША

ОБУЧЕНИЕ СТУДЕНТОВ-ХИМИКОВ НАВЫКАМ РАБОТЫ С ОНЛАЙНОВЫМИ НАУЧНЫМИ ПУБЛИКАЦИЯМИ

Включение исследовательских модулей (зачетных синтезов, литературных обзоров, курсовых работ и т. п.) в плановые занятия на I—II курсах университета — это эффективный прием формирования научного и, в частности, химического мировоззрения у студентов [1, 2]. Неотъемлемым элементом любого исследования является работа с литературными первоисточниками; последний тезис, аксиоматичный для ученого и преподавателя, далеко не очевиден для тех, кто делает первые шаги в науке. Так, например, в ходе анкетирования, проведенного в трех университетах США, студенты поместили «умение читать и понимать научные публикации» на 22-ю, а «умение обнаруживать литературные источники» — на 32-ю позицию по важности в списке, состоящем из 45 параметров успешной учебно-исследовательской работы [3].

Осознание ценности первичной литературы приходит по мере накопления научного опыта. На начальном этапе обучения задача преподавателя состоит в рациональной организации процесса ознакомления студента с новой сферой деятельности. Разумный баланс в распределении усилий, затрачиваемых на поиск информации и на ее осмысление, возможен, если студенту, во-первых, известны алгоритмы решения стандартных поисковых проблем, во-вторых, если уровень общетеоретической подготовки позволяет творчески применять эти алгоритмы. На химическом факультете Белгосуниверситета соответствующие аспекты работы с научной периодикой обсуждаются в рамках учебного курса «Поиск химической информации в электронных базах данных и в Интернете» [4]. В ходе занятий студенты изучают структуру библиографических и реферативных баз данных и электронных журналов, знакомятся с архивами

научных статей, навигационными инструментами, обучаются алгоритмам решения ряда поисковых задач, проводят тематический поиск и анализ степени достоверности информационного источника.

Структура научного журнала существенно отличается от структуры учебников и иных печатных изданий, с которыми обычно сталкиваются студенты младших курсов. Кроме формальных особенностей (способ нумерации, типы статей, их стандартное строение), студенту следует понимать отличие реферируемого источника от нереферируемого, функции литературных ссылок и библиографического описания, степень информативности реферата, предназначение реферативных изданий.

Перечень базовых понятий, подлежащих изучению, расширяется при обращении к онлайн-литературе.

- Местонахождение научной статьи. Программа курса предполагает ознакомление с основными видами хранилищ информации (серверы издательства и журнала, база данных агрегатора, архив *e*-документов, персональный сайт автора) и наиболее типичными их представителями.

- Структура сайта научного журнала. Пользователь должен научиться обнаруживать цепочку гиперсвязей, присутствующую на сайте в явной или неявной форме: Главная страница издательства → Главная страница журнала → список томов или годов издания → перечень выпусков → оглавление выпуска → материалы статьи (библиографическое описание, реферат, полный текст, встроенные и внешние иллюстрации, онлайн-приложения, ссылки на литературные источники).

- Система адресации. Поскольку на сайтах ведущих издательств нередко используются динамические *URL*, в курсе обсуждается задача сохранения адреса статьи в форме, способной правильно функционировать в течение длительного периода времени (постоянные *URL*, коды *DOI*).

- Поисковые программы на сайтах издательств. Студенты изучают основные положения синтаксиса комплексного текстового запроса (операторы, шаблоны, учет словоформ и т. д.), правила транслитерации фамилий, записанных кириллическими буквами, принципы поиска по отдельным полям и по записи в целом, функциональные особенности поисковых бланков *Quick*, *Basic* и *Advanced*; также получают представление об особенностях поисковой работы в наиболее важных базах данных.

- Препринт и финальная версия. Особое внимание уделяется тому факту, что отличия между обеими версиями одной и той же статьи могут оказаться существенными, если препринт был опубликован до стадии рецензирования.

- Полнотекстовые, реферативные и библиографические базы данных. Студенты изучают особенности стратегии поиска в базах данных различных типов, обусловленные, во-первых, разным объемом и числом полей, во-вторых, отличиями в используемом словарном запасе реферата, с одной стороны, и текста статьи — с другой.

- Степень надежности информации. Поскольку квалификация студентов в общем случае недостаточна для проведения смыслового анализа качества узкоспециализированного текста, отсеивание потенциально малодостоверных сведений проводится по формальному признаку — по предполагаемой авторитетности владельца (автора) информационного массива.

Как правило, студенты II курса уже знакомы с Интернетом на бытовом уровне, поэтому, приступая к работе с онлайн-химическими публикациями, они затрачивают немного усилий на освоение операций общего характера. Однако некритичное и настойчивое применение предыдущего опыта существенно сказывается на эффективности научного информационного поиска.

Одно из основных заблуждений, с которым пришлось сталкиваться на занятиях — это абсолютизация возможностей универсальной поисковой системы как основного (и даже единственного) рабочего инструмента. Своеобразная «Google-центрированность» пользователя — явление достаточно распространенное [5]; причины его объективны и кроются в большом объеме базы данных Google, мощной поисковой программе и качественном алгоритме ранжирования результатов поиска.

В ходе практикума студенты, выполняя серию упражнений, приходят к пониманию того, что для определенных типов поисковых задач необходимы иные, не связанные с Google, пути решения, поскольку:

- основная часть научного материала находится в области «скрытого Интернета», не проиндексированного поисковыми системами;
- получаемый от поисковой системы список результатов представляет собой лишь полуфабрикат, требующий тщательного и нередко длительного смыслового анализа;
- в WWW имеются тематические массивы, сформированные экспертами, и извлечение информации из специализированного массива (а не из всего Интернета) заметно улучшает скорость и качество работы.

Процесс обучения включает ряд этапов и проводится в форме ознакомления с заранее отобранными ресурсами и последующего выполнения контрольных заданий. Рассмотрим эти этапы подробнее.

1. Формирование в сознании студента зрительного образа обобщенного сайта научного журнала. Вниманию предлагаются сайты ведущих издательств, отличающиеся внешним видом, структурой и объемом доступного материала. Задача студента — обнаружить и исследовать типичные функциональные элементы просматриваемых веб-страниц.

2. Ознакомление со вспомогательными инструментами информационного поиска: метасайтами, библиографическими базами данных, специализированными научными поисковыми системами — а также с источниками неперiodической научной информации (сайт конференции, архив препринтов, диссертационная база данных, электронная книга).

3. Контрольное задание: поиск сайта заданного журнала и анализ степени доступности материала, опубликованного в последнем выпуске текущего года; вывод на экран статьи, изучение ее структуры. В процессе выполнения закрепляется умение пользования метасайтом адресов, способность ориентации в структурных информационных уровнях сайта издательства, понимание терминологии.

4. Контрольное задание: поиск полного библиографического описания научной статьи (перечень всех авторов, название публикации, название журнала, год, том, номер, начальная и конечная страницы) по сокращенному библиографическому описанию (первый автор, сокращенное название журнала, том, номер первой страницы). Для выполнения задания необходимо обратиться к

онлайновому справочнику стандартных сокращений названий журналов и метасайту адресов журналов, а затем либо к сайту журнала, либо к библиографической базе данных. Исходный текст подбирается таким образом, чтобы задача не решалась путем тривиального поиска в индексе универсальной поисковой системы.

6. Контрольное задание: извлечение статьи по фрагментам библиографических сведений (фамилия одного из авторов в кириллическом написании, год публикации указан приблизительно, название статьи приведено не буквально, а в пересказе). Студент должен самостоятельно выбрать рациональный путь решения задачи (в данном случае ключевой этап — поиск в библиографической или реферативной базе данных по фамилии автора и смысловой анализ фрагмента списка результатов).

6. Упражнение: тематический поиск. Для работы отбирается тематика, сильная студенту младшего курса; к искомому документу предъявляется требование, чтобы беглый анализ его содержания позволил сделать вывод о степени успешности поиска.

Освоение стандартных алгоритмов, предлагаемых студентам при изучении курса «Поиск химической информации в электронных базах данных и в Интернете», не гарантирует успех в обнаружении любой информации, но позволяет решать многие задачи, возникающие в каждодневной работе исследователя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schoven K. B. // CONFCHEM2002. Conference on Undergraduate Research [Electronic resource]. 2002. Mode of access: <http://www.chem.vt.edu/confchem/2002/a/schoven.html>.
2. Лесніковіч А. І., Цікавы В. Ф. // Навучальна-даследчы прынцып у арганізацыі універсітэцкай адукацыі. Мн., 1998. С. 16—21.
3. Lopatto D. // Council on Undergraduate Research Quarterly. March 2003. P. 139—142.
4. Рагойша А. А. // Азбука веб-поиска для химиков [Электрон. ресурс]. 1999—2006. Режим доступа: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/>.
5. Lokse M. // Internet Librarian International 2005 [Electronic resource]. 2005. Mode of access: http://www.internet-librarian.com/2005Presentations/B101_Lokse.pdf.

УДК 378:54

Т. А. САВИЦКАЯ, М. Б. ЧЕРЕПЕННИКОВ

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТОРОНА КОНСТРУИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ РЕЙТИНГА

Одним из ключевых условий успешности процесса модернизации образования является разработка эффективной системы оценки знаний студентов. На сегодняшний день в вузах Республики Беларусь итоговая семестровая отметка по учебной дисциплине выставляется либо по совокупности знаний, показанных на экзамене, либо по совокупности условных единиц знаний (баллов), на-

копленных в течение всего аттестационного периода. Для большинства преподавателей первый вариант является более понятным и простым в осуществлении, а поэтому используется чаще. Второй вариант, представляющий рейтинговую систему оценки знаний (РСОЗ) студентов, не являясь принципиально новым, постепенно приобретает все большее число сторонников, несмотря на методические сложности, связанные с его реализацией. При этом те, кто только начинают применять эту систему, сталкиваются с проблемой конструирования морфологии рейтинга, т. е. определения его составных частей и особенно их количественного вклада в итоговую отметку по дисциплине [1].

Цель настоящей работы — поиск оптимального количественного соотношения вклада текущей работы студента и его ответа на экзамене в итоговую отметку по дисциплине «Коллоидная химия».

В 2002—2005 гг. на двух потоках химического факультета при преподавании дисциплины «Коллоидная химия» итоговая отметка выставлялась с учетом общего количества рейтинговых баллов, набранных в течение семестра, и баллов за ответ на экзамене. Организация рейтинговой отметки осуществлялась по принципу индивидуального кумулятивного индекса [2], т. е. простым суммированием этих баллов.

Общий уровень (объем) знаний студента оценивался в баллах R [$R(0; 100)$] и вычислялся по формуле

$$R = (1 - a)R_{\text{сем}} + aR_{\text{экз}}, \quad (1)$$

где $a(0; 1)$ — коэффициент, отражающий важность текущей работы по сравнению с итоговым контрольным мероприятием; $R_{\text{сем}}$ и $R_{\text{экз}}$ (оцениваются максимально от 0 до 100 баллов) — составляющие работы студента в семестре и на экзамене.

Значения коэффициента a , выбранные нами — 0,35, 0,65 и 0,75; соответственно, максимально возможное количество баллов за экзамен $R_{\text{экз}}$ было равно 35, 65 и 75, а за семестр $R_{\text{сем}}$ — 65, 35 и 25. В начале каждого семестра студенты знакомились с рейтинговым регламентом. Например, для студентов IV курса специальности «Химия» один из его вариантов выглядел следующим образом. Максимальное общее количество баллов, набираемых студентом по коллоидной химии за один семестр, равно 100, из них: 35 баллов — за экзамен, 30 — за выполнение и сдачу лабораторных работ, 16 — за сдачу коллоквиумов, 19 — за работу на семинарских занятиях. Таким образом, максимально за работу в семестре можно набрать $(30 + 16 + 19)$ 65 баллов.

1. Распределение общего количества баллов по конкретным видам работ.

Семинарские занятия. За семестр студент должен написать 3 тестовых контрольных (каждая оценивается максимально в 3 балла) и, таким образом, за контрольные можно набрать 9 баллов. Каждое выступление студента на семинаре с докладом максимально оценивается в 3 балла, а оставшийся 1 балл добавляется за оппонирование выступлений других студентов или активность на семинарах. Итого за работу на семинарских занятиях студент максимально может набрать $(9 + 9 + 1)$ 19 баллов.

Лабораторные занятия. Студенты должны выполнить и защитить 5 лабораторных работ, каждая из которых оценивается максимально в 6 баллов. Формула для расчета количества баллов за лабораторную работу

$$B_1 + B_2 + (N_i + N_{j \neq i}), \quad (2)$$

где $B_1 \leq 1$ за правильность результатов и оформление; $B_2 \leq 3$ за сдачу теории; $N_1 \leq 1$ балл за резюме на английском (немецком) языке; $N_2 \leq 1$ за дополнительный теоретический материал; $N_3 \leq 1$ за составление задачи по теме работы; $N_4 \leq 1$ за составление не менее 5 тестов (4 варианта ответа); $(N_i + N_{j \neq i}) \leq 2$.

Следовательно за работу на лабораторных занятиях студент может получить $(5 \cdot 6)$ 30 баллов. За *несвоевременную сдачу работ* снимаются баллы из расчета 1 балл за работу.

Коллоквиумы. В семестре студенты сдают 2 письменных коллоквиума, каждый из которых оценивается максимально в 8 баллов. За несвоевременную сдачу коллоквиума по не уважительной причине снимается 2 балла.

2. Выставление зачета по предмету за семестр. Студент получает итоговый зачет, если он выполняет все виды работ в семестре и набирает не менее 50 % от максимально возможного количества баллов.

3. Выставление итоговой отметки на основании рейтинга. Итоговая отметка выставляется по сумме баллов, набранных за работу в семестре и на экзамене. Неудовлетворительная отметка «три» выставляется в том случае, если студент набирает менее 42 баллов, «четыре» — 43—49, «пять» — 50—57, «шесть» — 58—65, «семь» — 66—72, «восемь» — 73—83, «девять» — 84—92, «десять» — 93—100 баллов. Особо оговаривается, что экзамен считается несданным, если количество баллов, набранных на экзамене, менее 10. Если за работу в семестре студент набирает 65 баллов, то он автоматически освобождается от сдачи экзамена и получает отметку «девять». При этом его суммарный рейтинг будет 65 баллов. При желании этот студент может сдать экзамен и за счет набранных баллов увеличить свой рейтинг и/или повысить итоговую отметку по дисциплине.

Одна из главных задач интенсификации учебного процесса за счет применения РСОЗ — активизация работы слабо- и среднеуспевающих студентов, поскольку дисциплинированные, хорошо успевающие студенты и отличники работают и без всякого рейтинга. По нашему глубокому убеждению успех внедрения РСОЗ может обеспечить только превалирующий вклад работы в семестре в итоговую отметку, поскольку только в этом случае процедура оценивания знаний стимулирует систематическую работу в семестре «массового» студента, который в таких условиях лишен надежды на «авось» и «счастливый билетик». Убедиться в том, что вклад работы в семестре в оценку знаний по учебной дисциплине должен превышать вклад экзамена, нам помогли простейшие расчеты и результаты использования РСОЗ при преподавании курса «Коллоидная химия». Прежде всего, мы оценили количественную сторону морфологии рейтинга с позиции студента, и вот что у нас получилось.

Может ли студент позволить себе практически не работать в течение семестра, если рассчитывает сдать экзамен на «девять»? К чему это может привести в зависимости от размера вклада работы в семестре в общую отметку по дисциплине? Будет ли ощутим результат усилий, если он все-таки начнет работать, но без особого напряжения (табл. 1)?

Таблица 1

Значение коэффициента (1 - a) в формуле (1), учитывающего вклад работы в семестре	Отметка за работу в семестре	Отметка на экзамене	Итого	Итоговая отметка по дисциплине
0,25	3	9	$3 \cdot 0,25 + 9 \cdot 0,75 = 7,50$	8
	6	9	$6 \cdot 0,25 + 9 \cdot 0,75 = 8,25$	8
0,35	3	9	$3 \cdot 0,35 + 9 \cdot 0,65 = 6,90$	7
	6	9	$6 \cdot 0,35 + 9 \cdot 0,65 = 7,95$	8
0,65	3	9	$3 \cdot 0,65 + 9 \cdot 0,35 = 5,10$	5
	6	9	$6 \cdot 0,65 + 9 \cdot 0,35 = 7,00$	7

Как следует из данных табл. 1, студент может вообще ничего не делать в семестре, в том случае, если в общей отметке доля работы в семестре составляет 25—35 %, так как отметки «восемь» и «семь» обычно устраивают студентов, а отметка «пять» вызывает неудовлетворение. Таким образом, только в случае 65 % вклада студент реально ощутит влияние на итоговую отметку того, что он не работал в семестре, и сделает соответствующие выводы на будущее. Поэтому возникают сомнения, стоит ли интенсифицировать работу в 2 раза ради 1 балла, который можно дополнительно получить, если будет учтена работа в семестре в виде 35 % вклада в общую отметку. При вкладе 25 % вообще бесполезно что-либо менять в своем отношении к работе! В случае же 65 % учета работы в семестре, увеличив усилия в 2 раза, отметку можно повысить на 2 балла! Это совершенно очевидный и конкретный результат.

Предположим, что студент безупречно работал весь семестр. Однако никто не застрахован на экзамене от всякого рода случайностей. Насколько может спасти в этой ситуации учет работы в семестре (табл. 2)?

Таблица 2

Значение коэффициента (1 - a) в формуле (1), учитывающего вклад работы в семестре	Отметка за работу в семестре	Отметка на экзамене	Итого	Итоговая отметка по дисциплине
0,25	9	3	$9 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,75 = 4,50$	4
	8	3	$8 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,75 = 4,25$	4
0,35	9	3	$9 \cdot 0,35 + 3 \cdot 0,65 = 5,10$	5
	8	3	$8 \cdot 0,35 + 3 \cdot 0,65 = 4,75$	5
0,65	9	3	$9 \cdot 0,65 + 3 \cdot 0,35 = 6,90$	7
	8	3	$8 \cdot 0,65 + 3 \cdot 0,35 = 6,25$	6

Из данных табл. 2 получается, что если студент прилежно работал в течение семестра и эта работа будет учтена в виде 65 % вклада, то досадный срыв на экзамене не только не приведет к пересдаче, но и позволит получить более высокую отметку, чем в случае 25 и 35 % вкладов.

Предыдущие примеры не являются типичными. Возьмем более стандартную ситуацию. Студент хочет получить «восемь» на экзамене и для этого работает в семестре на отметку «восемь». На экзамене он обычно волнуется и, как следствие, получает отметку «семь». Какая система обеспечивает недостающий, но желаемый балл за счет работы в году (табл. 3)?

Из табл. 3 видно, что при 65 % учете работы в семестре имеется гарантия того, что, прилежно работая в семестре и добросовестно подготовившись к экзамену, студент может не опасаться потерять 1 балл на экзамене.

Таблица 3

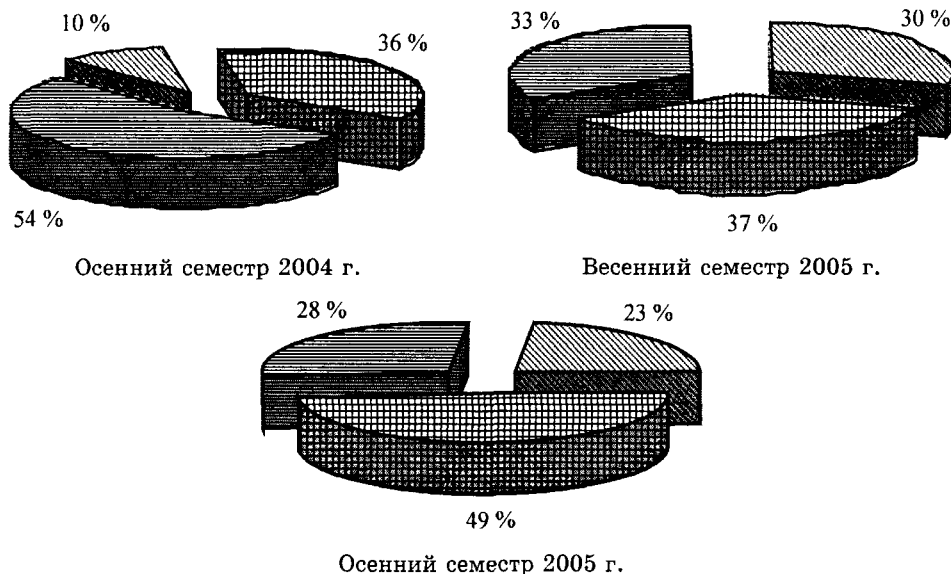
Значение коэффициента ($1 - a$) в формуле (1), учитывающего вклад работы в семестре	Отметка за работу в семестре	Отметка на экзамене	Итого	Итоговая отметка по дисциплине
0,25	8	7	$8 \cdot 0,25 + 7 \cdot 0,75 = 7,25$	7
	6	5	$6 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,75 = 5,25$	5
0,35	8	7	$8 \cdot 0,35 + 7 \cdot 0,65 = 7,35$	7
	6	5	$6 \cdot 0,35 + 5 \cdot 0,65 = 5,35$	5
0,65	8	7	$8 \cdot 0,65 + 7 \cdot 0,35 = 7,65$	8
	6	5	$7 \cdot 0,65 + 5 \cdot 0,35 = 5,65$	6

Некоторые студенты, которые практически не работают в семестре, на экзамене получают положительную отметку, т. е. «четыре».

Удивительно, но 25 и 35 % учет работы в семестре поощряет таких студентов, так как они в итоге получают свои «заветные» 4 балла (табл. 4). И поскольку только 65 % вклад работы в семестре не допускает получения положительной итоговой отметки, студенты, возможно, в этом случае осознают необходимость кропотливого каждодневного труда.

Таблица 4

Значение коэффициента ($1 - a$) в формуле (1), учитывающего вклад работы в семестре	Отметка за работу в семестре	Отметка на экзамене	Итого	Итоговая отметка по дисциплине
0,25	3	4	$3 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,75 = 3,75$	4
0,35	3	4	$3 \cdot 0,35 + 4 \cdot 0,65 = 3,65$	4
0,65	3	4	$3 \cdot 0,65 + 4 \cdot 0,35 = 3,35$	3



Результаты сопоставления итоговой отметки по коллоидной химии, выставленной на основании рейтинга, с отметкой, полученной на экзамене:

 — отметка на балл выше;
  — отметки совпали;
  — отметка на балл ниже

Анализ результатов применения РСОЗ в 2004—2005 гг. по сравнению с оценкой знаний студентов только за ответ на экзамене (десятибалльная система) при изучении курса «Коллоидная химия» показал, что повышение отметки на 1 балл устойчиво соблюдалось в среднем у 36 % студентов. Однако, когда студенты адаптировались к предлагаемой системе и научились использовать ее преимущества, отметки повысились почти у 50 % обучаемых (см. рисунок). Значение коэффициента a в этом случае было 0,35. Причем изменения касались в основном отметок «четыре», «пять», «шесть» и «семь». Кроме того, мы наблюдали повышение интереса к предмету, активное изучение дополнительного материала, уменьшение числа немотивированных пропусков лабораторных занятий, снижение экзаменационного стресса у студентов. О высокой степени объективности оценки знаний студентов свидетельствует, например, тот факт, что в 2005 г. для 75 % студентов двух потоков итоговая отметка по коллоидной химии совпала или оказалась выше средней отметки, которую студенты имели по всем ранее сданным химическим дисциплинам.

Результаты нашего исследования свидетельствуют о том, что рейтинговая система оценки знаний студентов по коллоидной химии, учитывающая работу в семестре как 65 % вклад в итоговую отметку, оказалась эффективной. Кроме того, анализ литературных данных [3—6] показал, что во многих вузах России (Московский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Ярославская государственная медицинская академия, Пензенское высшее артиллерийское училище и др.) и некоторых вузах

публики Беларусь (Белорусский государственный технологический университет, кафедра органической химии) вклад экзамена в итоговую отметку также не является превалирующим по сравнению с работой в семестре и не превышает 40 %. Это позволяет рекомендовать преподавателям других дисциплин апробировать учет работы в семестре с 60—65 % вкладом в итоговую отметку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунова Л. Г. // Инновации в образовании. 2003. № 6. С. 20—30.
2. Гладковский В. И. Рейтинговые технологии в учебном процессе высшей школы. Мн., 2002. 144 с.
3. Панин М. Н. // Высшее образование в России. 1998. № 1. С. 90—94.
4. Алчипов В. А., Купцов А. Н. // Там же. С. 95—96.
5. Рейтинговая система оценки знаний и учебной работы студентов. Мн., 2004. 21 с.
6. Ершиков С. П., Лобова Т. А., Филиппов С. Н. и др. // Высшее образование в России. 1998. № 1. С. 97—99.

УДК 378.147:54

Г. П. ДУДЧИК, С. Е. ОРЕХОВА

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕСТИРОВАНИЯ ПО ХИМИИ НА ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЯХ В ВУЗАХ

Как способ контроля знаний студентов и абитуриентов тестирование на территории постсоветского пространства появилось сравнительно недавно и пока не имеет четко выраженных критериев организации. Поскольку в последние годы осуществляется массовый переход к тестированию не только на разных этапах обучения, но и на вступительных испытаниях в вузах, представляет интерес анализ содержания тестов для централизованного тестирования и его эффективности.

Перечень вопросов, выносимых на семестровые экзамены по различным дисциплинам, в высшей школе достаточно четко определяется содержанием типовой и рабочей программ соответствующей дисциплины. В пределах одного раздела курса экзаменатор может задавать испытуемому вопросы, значительно отличающиеся по уровню сложности. У каждого экзаменатора всегда есть перечень вопросов повышенной сложности для получения высоких баллов и перечень вопросов для студентов, уровень знаний которых оценивается как удовлетворительный. При подготовке материалов к вступительным испытаниям, проводимым в любой форме, их разработчик всегда сталкивается с проблемой определения оптимального уровня сложности предлагаемых вопросов, так как уровень подготовки абитуриентов заранее не известен. И особенно остро эта проблема проявляется при большом конкурсе.

Контроль знаний по химии имеет некоторые особенности. Они обусловлены тем, что химическое образование в качестве равнозначных составляющих включает теоретические положения, основанные на законах естествознания, практические навыки и умения синтезировать, анализировать вещества и изучать их свойства.

Наличие практических навыков выявляется при записи уравнений реакций, проведении расчетов, сравнительном анализе полученных результатов, объяснении строения веществ и т. д. Основу всех химических знаний составляет изучение химических процессов, отражением которых является уравнение реакции. Символы, с помощью которых записываются уравнения химических реакций, составляют алфавит химии и имеют глубокий смысл. Из уравнения реакции можно извлечь большое количество информации. В результате обсуждения одного-двух уравнений реакции экзаменатор имеет возможность составить в достаточной мере объективное представление об уровне и глубине знаний абитуриента.

С помощью тестирования очень трудно оценить умение абитуриента записывать и интерпретировать уравнения химических реакций, проводить систематический анализ процессов. Приходится с сожалением констатировать, что вопросы тестирования всегда касаются только какого-то одного свойства или аспекта проблемы. Другой особенностью тестирования, осложняющей оценку результатов, является деление вопросов по уровням сложности. При составлении различных вариантов заданий для тестирования очень трудно подобрать вопросы одинаковой сложности в разных вариантах одного и того же теста, касающиеся свойств какого-либо вещества или химического элемента. Например, нельзя сформулировать 5—10 вопросов одинакового уровня сложности для контроля знаний химических свойств фосфора или азота.

Достаточно трудно проверить навыки записи цепочек превращений, особенно если одно и то же превращение можно осуществить разными способами. Проверка результатов тестирования с помощью компьютера при этом невозможна. Поскольку на вопрос относительно возможности какого-либо процесса ответы в основном могут быть только «да» и «нет», то у разработчика тестов возникают значительные затруднения с формулировкой неверных ответов в вопросах закрытого типа. Очень непросто подобрать вопросы с увеличением (возрастанием) сложности и сохранить при этом системность опроса. Есть и другие затруднения, например обязательная целочисленность ответов для расчетных задач, обусловленная опять же необходимостью компьютерной проверки.

Из всего изложенного выше следует, что тестирование как метод контроля знаний по химии нельзя считать совершенным инструментом. Экзамен, особенно письменный, позволяет более объективно определить уровень знаний абитуриентов. Сложность заданий, предлагаемых на письменном экзамене, одинакова для всех, и следовательно, абитуриенты оказываются в равном положении. В письменных заданиях вопросы можно формулировать системно, и при этом нет необходимости поиска четырех, а то и пяти правдоподобных ответов. Письменный и устный экзамены, в отличие от тестирования, раскрывают способности испытуемого мыслить и излагать материал логически, что не удастся проверить при проведении тестирования.

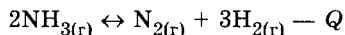
До введения широкомасштабного тестирования на вступительных экзаменах объем материала для вступительных испытаний определялся программой по химии для поступающих в вузы, утвержденной Министерством образования Республики Беларусь. И до сих пор такой порядок официально сохраняется. Попробуем проанализировать критерии отбора материала для тестирования, уровень его сложности и его соответствие вышеупомянутому нормативному документу.

При составлении заданий для тестирования, проводимого в Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ), мы руководствовались содержанием программы по химии для поступающих в вузы. Несколько по-другому выглядят вопросы, предлагаемые на централизованном тестировании, — многие из них выходят за рамки данной программы. Для иллюстрации такого, на наш взгляд, недопустимого пути рассмотрим материалы репетиционного тестирования, проведенного в 2006 г. в средних школах Минска.

Вариант 3. З а д а н и е A14. Растворение кристаллогидрата соли химическим количеством 1 моль сопровождается поглощением 98,7 кДж теплоты, а полная дегидратация кристаллогидрата таким же химическим количеством — поглощением 108,9 кДж теплоты. Укажите тепловой эффект (кДж) реакции растворения безводной соли количеством 1 моль.

Такая задача приводится в задачниках для высшей школы в разделе «Термохимия», т. е. ее уровень выше уровня, предусмотренного программой для поступающих.

З а д а н и е A21. Скорость реакции разложения аммиака



увеличится, если по отдельности:

- 1) увеличить температуру, уменьшить давление;
- 2) увеличить температуру, увеличить давление;
- 3) уменьшить концентрацию NH_3 , увеличить температуру;
- 4) уменьшить концентрацию N_2 , увеличить температуру.

В этом задании вопрос сформулирован некорректно. Если абитуриенту предлагается сделать вывод относительно возможности увеличения скорости реакции, то почему при этом приводится термохимическое уравнение реакции? Ведь величина и знак теплового эффекта реакции не влияют на скорость реакции. В условии не определено, до какой степени повышаются давление или температура и не указано, какое давление увеличивается, парциальное или общее. Если увеличить давление NH_3 в исходной смеси, то скорость увеличится, если увеличить давление N_2 — ответ другой.

В о п р о с A15. Учитывая взаимодействие ионов электролита с водой, укажите число солей, имеющих формулы: MgCl_2 ; NaNO_3 ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; CuBr_2 ; K_2S , в водных растворах которых лакмус будет иметь красную окраску.

Уровень сложности теста опять превышен, так как тема «Гидролиз солей» не входит в программу по химии для поступающих в вузы. Кроме того, неудачен стиль вопроса, поскольку трудно понять, о каком числе идет речь.

В о п р о с A31. Укажите число неподеленных пар электронов в молекуле пиридина.

Пиримидин, так же как кумол, аспирин и некоторые другие органические соединения, не включен в программу по химии для поступающих в высшие учебные заведения, тем не менее вопросы по этим соединениям встречаются в заданиях вариантов указанного тестирования.

Тот факт, что объем материала, определенного школьной программой и программой по химии для поступающих в вузы, не позволяет сформулировать необходимое количество вопросов (50 в одном тесте) разного уровня сложности (5 уровней), не является оправданием несоблюдения рамок школьной программы и неточностей в тестах. Это наносит серьезный урон системе образования в целом и химическому образованию в частности. На протяжении длительного времени и в школах, и в вузах обсуждается вопрос несоответствия уровня школьного образования тем требованиям, которые высшая школа предъявляет к учащимся. Учителя справедливо жалуются на нехватку времени для достаточно глубокой проработки материала школьной программы. Тем не менее при поступлении в вуз абитуриентам продолжают предлагать задания, выходящие за рамки школьной программы. У абитуриентов в этом случае есть только один выход — прибегнуть к услугам репетитора, который, однако, не может выполнить свои обязанности так, чтобы гарантировать учащемуся успех в тестировании, поскольку каждый год материалы тестирования могут включать новые вопросы, выходящие за рамки школьной программы.

Насколько оправданы такие методы и средства, какова эффективность тестирования как формы контроля знаний? Чтобы ответить на эти вопросы, рассмотрим, как развивается ситуация после зачисления абитуриентов в вузы, проследив взаимосвязь результатов тестирования на вступительных испытаниях и успеваемость студентов, обучающихся в вузе по специальностям химико-технологического профиля. Заметим при этом, что набор на такие специальности в БГТУ составляет ежегодно около тысячи человек, и поэтому статистические данные, полученные нами, можно считать достоверными. Сопоставим для этого оценки, полученные в школе, на централизованном тестировании, тестировании, проводившемся в БГТУ, и оценки, полученные первокурсниками на экзамене по дисциплине «Теоретические основы химии». Представленный анализ проведен по результатам опроса 164 студентов, обучающихся на специальностях, конкурс на которые составлял 2—3 человека на место.

Из указанного числа опрошенных 9 человек имели в школе оценку «десять», 78 — «девять», 44 — «восемь», 19 — «семь», 11 — «шесть» и 3 человека — «пять». Из них оценку «девять» по результатам централизованного тестирования получили семеро, т. е. только 8 %, 12 человек получили оценку «восемь», 71 — оценки «шесть» и «семь», что вместе с теми, кто получил 8 и 9 баллов, составило 55 % от общего числа опрошенных. Оценки на экзамене по дисциплине «Теоретические основы химии» распределились следующим образом: 18 человек получили оценку «девять», 22 — «восемь». При этом 14 человек на экзамене получили оценку на два балла выше, чем за тестирование. В шестнадцати случаях, наоборот, оценки на экзамене оказались на два балла ниже, чем за тестирование. Несовпадение оценок как централизованного тестирования, так и тестирования, проводившегося в БГТУ, с оценками, полученными на семестровом экзамене, свидетельствует о том, что тестирование как метод контроля знаний нельзя считать достаточно объективным.

Одной из причин необъективности тестового контроля является возможность «угадывания» правильных ответов. В этом случае в худшем положении оказываются те абитуриенты, которые привыкли размышлять при необходимости ответить на вопрос. Те же, которые определяют номера, соответствующие правильным ответам, наугад, могут получить и более высокую оценку, чем они объективно заслуживают. Студенты первого курса, получившие по результатам тестирования оценки «четыре» и «пять» и зачисленные в вуз на платное обучение, испытывают очень большие сложности в процессе усвоения материала вузовской программы по химии. Совершенно очевидно, что с их уровнем школьной химической подготовки ни письменный, ни устный вступительный экзамен по химии они бы не сдали.

На наш взгляд, при условии сохранения тестирования как метода контроля знаний на вступительных испытаниях следует значительно больше внимания уделять научно-методической стороне разработки заданий, помнить о необходимости соблюдения требования системности предлагаемых заданий. К сожалению, способ формирования итогового комплекта тестовых заданий путем компьютерного выбора вопросов из нескольких исходных вариантов, подготовленных различными авторами, не способствует сохранению системного подхода, даже если изначально в каком-то из вариантов он присутствовал. Такой путь, обеспечивая необходимую степень секретности, неминуемо приводит к разрушению выстроенных анонимными авторами логических схем и вносит путаницу и нестыковки, от которых страдают абитуриенты.

Итак, содержание заданий для централизованного и вузовского тестирования должно строго соответствовать программе по химии для поступающих в вузы Республики Беларусь. Следует исключить из тестов задания олимпиадного характера с применением тривиальных названий веществ и методов синтеза, которые выпускник средней школы знать не обязан, и задачи, входящие в программу по химии для высшей школы. Превышение в тестах уровня, определяемого программой для поступающих, следует считать недопустимым нарушением в организации тестирования. Тестовые задания должны составляться в соответствии с общепринятыми правилами, подробно описанными, например, в работах [1—3], при этом необходимо соблюдать условие идентичности заданных уровней сложности различных тестовых заданий во всех вариантах теста.

Все эти требования могут быть выполнены только при условии составления тестов группой квалифицированных педагогов средних школ и вузов с обязательным рецензированием тестов. Вопросы, связанные с организацией тестирования, следует регулярно обсуждать с теми, кто по роду своей профессиональной деятельности в наибольшей степени заинтересован в его результатах, — со школьными учителями и преподавателями химии высших учебных заведений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Educational Measurement. Ed. II by Robert I. Thorndike. Washington, 1971. 483 p.
2. Луцыйк В. И. Тестирование на занятиях по общей и неорганической химии. Киев, 1977. 147 с.
3. Каратаева Т. П., Воробьева Т. Н., Василевская Е. И. // Высшая школа: проблемы и перспективы: Материалы VI Междунар. науч.-метод. конф. Мн., 2004. С. 218.

УДК 378.4(474.5-25)

**И. КИРКУТИТЕ-АЛЕКНЕНЕ, Д. БИГЕЛЕНЕ,
Л. САЛИЦКАЙТЕ-БУНИКЕНЕ**

АНАЛИЗ УЧЕБНИКОВ ПО ХИМИИ ДЛЯ ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ШКОЛ ЛИТВЫ: ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ИХ ПОДГОТОВКИ И ОЦЕНКИ

Книги, как в свое время писал Ф. Бекон [1] — это корабли, плавающие по волнам времени и несущие свой драгоценный багаж из одного поколения в другое. И человек, который строит такие корабли, передает читателю, другому человеку, не только свой жизненный опыт, отображение своей фантазии, свои чувства, взгляд на себя и окружающий мир, но и что-то другое, что привлекает внимание, влияет на личность. На самом деле, по словам философа Е. М. Прево, даже случайно прочитанная хорошая книга может навсегда изменить судьбу человека.

Среди книг особенное место занимают учебники. Прежде чем анализировать принципы создания школьных учебников по химии в Литве и их содержание, рассмотрим предложенную Ф.-М. Ж. Рожье [2] концепцию, которая определяет место учебника в общей перспективе, как с технической, так и с методологической точки зрения. Автор работы [2] считает, что прежде всего нужно ответить на ряд вопросов: кто участвует в разработке школьного учебника и каковы их обязанности; каковы необходимые этапы в процессе создания школьного учебника; какие методы обучения и виды деятельности могут рассматриваться в школьном учебнике для совершенствования учебного процесса; какие методологические этапы обучения могут быть отражены в школьном учебнике; какие функции может выполнять учебник. Эти вопросы требуют конкретных ответов, так как из этого вытекает еще один важный вопрос: какие же типы анализа могут быть применены в теории создания школьных учебников?

Опытные авторы знают, что разработка учебника — это продолжительный процесс, в котором выделяют порядка двадцати этапов [2]. Все начинается с анализа, который позволяет установить разницу между желаемым результатом и имеющимися возможностями, определения основных целей, сроков и концепции учебного процесса. Затем следует разработка содержания и структуры учебника. Рожье предупреждает, что вначале надо иметь в виду только содержание учебника, а в конце этого этапа уже можно подумать и о его соответствии программам, которые носят рекомендательный или обязательный характер. В каждой стране контроль за соответствием содержания учебников общеобразовательным программам осуществляется по-разному. В Литве работает официальная комиссия, которая определяет — давать или не давать разрешение на использование представленных учебников в школе. Консультации с учителями-практиками и научными сотрудниками, работающими в данной сфере, могут помочь авторам проанализировать потребности образовательного процесса, уточнить пожелания пользователей, сравнить собственные концеп-

ции учебного процесса и организации предметного содержания с предложениями практиков. Контакт с научными сотрудниками помогает авторам быть в курсе новых научных достижений. Важное значение для работы имеет также подготовка обзора предыдущих учебников.

Следующие этапы подготовки учебника: написание глав, проверка соответствия структуры и направленности содержания, экспериментальная апробация, позволяющая определить отвечает ли учебник ожиданиям учителей и школьников, понятны ли введенные новшества практикам, выдержано ли равновесие между объемом предлагаемой теоретической информации и практических навыков, отвечают ли методологические указания требованиям организации работы в классе [2] — подводят к непосредственной оценке содержания. Такая оценка позволяет определить, с одной стороны, уровень предметного содержания (уровень требований и абстракций, символика), а с другой — используемые методы, типы предложенного инструментария, практические требования и т. д.

На этапе технической подготовки учебника необходимо также решать вопрос о количестве страниц, красках и формате учебника. Хорошо, если подготовка иллюстраций начинается одновременно с написанием текста учебника или даже во время написания пробной главы. Как утверждается в работе [2], создание иллюстраций должно проходить в тесном сотрудничестве автора с художником, чтобы его творческая индивидуальность способствовала достижению поставленных педагогических целей.

К ознакомлению с написанным учебником рекомендуется привлекать специалистов из разных областей, с различным восприятием, имеющих разный статус (преподаватель, методист, предметник и т. д.). Автор или авторский коллектив на отзывы должны реагировать конструктивно.

Экспериментальная проверка учебника значима, если она проводится не менее, чем в двадцати классах, отобранных по следующим критериям: сельские — городские, однородные — разнородные, обычные — экспериментальные и т. д. [2].

Как же решаются проблемы подготовки школьных учебников и их анализа в Литве? В 2005 г. по указу министра просвещения и науки Литвы № ISAK-2 от 04.01.2005 г. утвержден новый порядок обеспечения общеобразовательных школ учебниками и учебными принадлежностями. В документе изложены и подробно обсуждены все этапы подготовки школьных учебников, практически совпадающие с описанными в литературе подходами [2]. И более того, в данном документе приводится терминология, которая позволяет точно и подробно обсудить все возможные нюансы каждого этапа: от подготовки учебника до его анализа и оценки.

Начиная с последнего десятилетия прошлого века в системе образования Литвы происходят серьезные перемены. Созданы и фактически действуют общие программы и стандарты образования [3], помогающие каждому учителю планировать процесс обучения. При этом учителя часто рассматривают учебники как главные путеводители в образовательном процессе. Постепенно учебник превращается из главного источника знаний в руководителя и помощника самостоятельного обучения [4], что во многом определяется и требованиями новой системы государственных экзаменов в Литве. Хороший учебник помогает детализировать и конкретизировать основные положения общих программ

и требования стандартов образования. Кроме того, современный учебник служит источником формирования у учеников системы ценностей, развития их общих и предметных способностей, инструментом организации процесса обучения и образования.

Общеобразовательные школы Литвы самостоятельно выбирают учебники из предлагаемого Министерством просвещения и науки Литвы, согласно предложениям комиссии экспертов по предметам, списка за деньги из так называемой корзинки ученика. В список попадают только те учебники и их составные части, которые прошли процесс утверждения [5]. Учебник рекомендуется к использованию в школе после экспертизы предметной комиссии, утверждаемой министром просвещения и науки Литвы, и после утверждения государственной комиссии по языку. Учебники по химии оцениваются в комиссии экспертов по точным наукам, технологии, естественного образования, здоровья и физической культуры, согласно требованиям документа [6].

При создании и оценке современных учебников по химии особое внимание уделяется использованию методических принципов интегрального подхода, систематичности, концептуальности, осмысленности, ясности, доступности и визуальности учебного материала. Так как учебник, в первую очередь, создан для ученика, важно, чтобы в нем были представлены: инструкции и советы по пользованию учебником, доступные информационные материалы, стратегия изучения предмета, методы оценки достижений в области знаний. Учебник должен содержать задачи и упражнения, помогающие ученику достичь уровня компетентности, предусмотренного в стандартах образования. Задачи должны способствовать формированию навыков анализа и синтеза, накопления и обработки информации, формулирования гипотез, а также развитию критического мышления и развитию других способностей.

В названном выше документе также изложены критерии оценки учебников. Предметных критериев оценки учебника имеется несколько: предметная точность, современность изложенных идей, теорий и интерпретаций, обоснованность выбора представленного материала, толерантная оценка проблем пола, различных возрастных групп и меньшинств и др. Педагогических критериев тоже несколько. Это, во-первых, соответствие общим программам и стандартам образования, а также возрастным особенностям школьников, а кроме того, возможность дифференциации процесса обучения, применимость методической системы к разным стилям обучения, воспитание творческого подхода и разнообразие демонстрационного материала. Не менее важны и психологические критерии: стиль и сложность речи, их соответствие возрасту ученика, ориентация материала на его жизненный опыт, удачное и разнообразное применение визуальных материалов, согласованность с учебниками по этому предмету для других возрастных групп.

Поскольку учебник является одним из главных средств обучения в современной общеобразовательной школе, необходимо оценить, насколько современные учебники по химии соответствуют требованиям основных регламентирующих документов и насколько они адекватны целям образования. Для этого рассмотрим подробнее содержание учебников по химии. Химия как отдельная дисциплина преподается в школах Литвы, начиная с 8 класса [7]. В настоящее время для всего концентра основного образования (8—10 классы) имеются как

оригинальные литовские учебники, так и альтернативные, переводные и адаптированные учебники.

Содержание учебников по химии для 8—10 классов направлено на развитие критического мышления и формирование практических навыков. Учебный материал представлен в них по-разному: основной и поясняющий тексты, описание демонстрационных опытов и практических работ, иллюстрации — рисованные картинки, фотографии и таблицы. При таком разнообразии все способы предъявления материала связаны между собой и дополняют друг друга. В учебниках представлено много информации о научных открытиях, достижениях в разных областях химии и технологий, интересных фактов и сведений, подчеркивающих особое значение химии в современной жизни.

Важной составной частью методического обеспечения учебного процесса являются тетради для практических работ. Задачи в учебниках и тетрадях отличаются по форме и содержанию, многие из них требуют от ученика умения анализировать описанную ситуацию, обобщать и оценивать результаты экспериментов или практических работ, находить примеры аналогичных процессов в природе, быту и технике. Зачастую ответы на качественные вопросы стимулируют дискуссию в классе, а практические задания разнообразят деятельность ученика, поскольку необходимо написать ответы, заполнить таблицы, построить диаграммы, решить задачи, кроссворды и ребусы. Таким образом прививаются навыки критического мышления, развивается способность формировать собственное мнение и правильно его излагать. Практические задачи увеличивают мотивацию к изучению химии и обучению вообще.

Благодаря тесной связи содержания учебников и тетрадей для практических работ преподаватель может дифференцировать задачи с учетом потенциальных возможностей и способностей учеников, что, в свою очередь, создает возможности для индивидуального обучения. Учебный материал, изложенный в понятном для ученика стиле, побуждает его к познанию законов природы.

Среди недостатков школьных учебников следует выделить небольшое количество заданий для самооценки уровня знаний учениками. Изучение материала не всегда связывается с повседневным опытом. В учебниках довольно много заданий, для решения которых требуются только академические знания по химии, но в то же время ощущается нехватка заданий, которые помогли бы развивать сразу несколько способностей, например, требовали бы не только вычислить что-то, но и оценить и мотивировать суждение, предложить решение и сделать выводы. Кроме того, объем предлагаемого учебного материала и количество задач часто слишком велики для предусмотренного программой количества часов, и учителю трудно дифференцировать необходимый материал.

Подводя итоги, мы приходим к выводу, что для общеобразовательных школ целесообразно издавать не отдельные учебники по химии, а комплекты — учебник, тетрадь для практических работ, книга для учителя и материалы на компакт-дисках. При определении содержательной части учебных пособий следует включать в них задания различных стилей и уровней сложности, в том числе и используемые для самооценки учеников. Кроме того, изложение отдельных тем в учебных пособиях желательно сопровождать ссылками на другие источники информации: энциклопедии, каталоги, научно-популярные и периодические издания, интернет-сайты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник афоризмов. Вильнюс, 1998. 218 с. (на лит. яз.).
2. Рожье Ф.-М. Ж. Разработка и анализ школьных учебников. М., 1998. 372 с.
3. Общенациональные программы и образовательные стандарты. Дошкольное, начальное и основное обучение. Вильнюс, 2003. С. 359—404 (на лит. яз.).
4. <<http://www.pedagogika.lt/apie/Vadovelis.doc>> (на лит. яз.).
5. <<http://www.pedagogika.lt/apie/Aprupinimas.doc>> (на лит. яз.).
6. <<http://www.pedagogika.lt/apie/Registravimas.doc>> (на лит. яз.).
7. <http://www.smm.lt/ugdymas/docs/ugdymo_planai_2005.pdf> (на лит. яз.).

УДК 37.016:54

Е. И. ВАСИЛЕВСКАЯ, Т. В. СВИРИДОВА

ОРГАНИЗАЦИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КУРСА ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В КЛАССИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Происходящее в настоящее время изменение парадигмы образования, переход к компетентностному подходу подготовки специалистов требуют не только усиления роли самостоятельной работы студентов, но и изменения способов организации и контроля их деятельности. В последние годы в методической литературе достаточно много внимания уделяется самостоятельной работе студентов [1—5]. Однако при общей теоретической разработанности этого вопроса остаются проблемы, связанные с практической реализацией различных подходов при изучении конкретных учебных дисциплин.

В дидактике существует несколько классификаций видов самостоятельной работы по дидактическим целям и задачам, источнику информации, способу выполнения задания и характеру познавательной деятельности обучающихся и др. [1—3]. С нашей точки зрения, наиболее продуктивны те виды классификации, которые учитывают характер заданий и уровень познавательной деятельности — исполнительский (репродуктивный), частично-поисковый (реконструктивный), исследовательский. Иногда выделяют и четвертый уровень организации работы [2], когда дополнительно к поисковому исследованию предлагается самостоятельно разработать тематику и методы работы.

Независимо от характера заданий и уровня познавательной деятельности студентов в структуре самостоятельной работы можно выделить следующие моменты:

- уяснение цели и поставленной учебной задачи;
- планирование самостоятельной работы, т. е. выбор порядка действий, способов и сроков выполнения;
- поиск необходимой учебной, справочной и научной информации;

- освоение информации и ее переработка;
- выработка собственной позиции по поставленной задаче;
- решение поставленной задачи с использованием предоставленного или самостоятельного разработанного алгоритма или программы выполнения работы;
- представление, обоснование и защита полученного решения;
- самоанализ и самоконтроль.

Важным является также отбор содержания учебного материала для самостоятельной работы. Авторы работ [1, 3] при отборе содержания образования для самостоятельной работы предлагают использовать следующие критерии:

- научная и практическая значимость содержания для профессионального развития и роста;
- согласованность содержания материала для самостоятельной работы с представленной на учебных занятиях информацией;
- соответствие сложности материала возможностям его усвоения при поддержке преподавателя;
- минимизация сложности и объема материала при сохранении целостности, системности и функциональной полноты научной дисциплины;
- соответствие объема материала времени, отведенному на его изучение;
- соответствие материала для самостоятельной работы и возможности его учебно-методического обеспечения;
- согласованность и преемственность содержания, форм и методов организации и управления самостоятельной работой студентов между кафедрами в семестре (по горизонтали) и от курса к курсу (по вертикали);
- возможность контроля и проверки результатов самостоятельной работы и рефлексии.

Опираясь на опыт изучения курса общей и неорганической химии на химическом факультете БГУ, рассмотрим особенности организации самостоятельной работы студентов на занятиях разного типа. Отметим при этом, что одновременно со стандартными формами обучения (лекции, лабораторные, семинарские и практические занятия) могут использоваться разные методы организации самостоятельной учебной деятельности: фронтальные, групповые (в том числе работа в малых группах или парах) и индивидуальные.

Лекционная форма занятий при всей ее кажущейся академичности предоставляет достаточно возможностей для перехода от предметных знаний к интеллектуальным умениям. Отметим, в частности, такие подходы в организации лекционных занятий, как вовлечение студентов в анализ и разрешение проблемных ситуаций, самостоятельное выполнение ими соответствующего целям лекции задания (написание уравнений реакций, проведение несложных расчетов, ответы на поставленные лектором вопросы) или презентация домашнего задания, чередование мини-лекций и обсуждений. Так, на потоковых лекциях по общей и неорганической химии практикуется выступление студентов с краткими (до 5 мин), заранее подготовленными сообщениями по актуальным вопросам химии, изучение которых расширяет кругозор. Например, по инициативе студентов были подготовлены сообщения на темы: «Математические закономерности в периодической системе химических элементов», «Мезоато-

мы и их превращения в химических реакциях», «Периодические процессы в биологических и химических системах», «Нобелевские премии по химии за текущий год».

Семинарские занятия. Активизации самостоятельной работы студентов на семинарских занятиях можно добиться, проводя вариационный анализ изучаемых объектов, т. е. рассматривая их поведение при изменении в том или другом направлении. В химии достаточно много вариантов ответа на вопрос: «Что будет, если...?». При обсуждении вопросов такого типа можно исходить из кажущегося противоречия между реальными фактами и теоретическими предпосылками. Вопросы и задания для вариационного анализа преподаватель готовит на основе рассмотренного ранее учебного материала, они могут быть включены в рабочую программу курса, для обсуждения их выбирают с учетом уровня подготовленности студентов в академической группе. Поиск ответов позволяет студентам проанализировать различные подходы к решению поставленной задачи и самостоятельно принять обоснованное решение.

Обсуждение проблемных задач и вопросов, связанных с современным состоянием исследований в области химии, может проходить в форме докладов и выступлений оппонентов, подготовленных заранее под руководством преподавателя. Особое значение при этом следует уделять формированию у студентов умения устанавливать ассоциативные и практически целесообразные связи между информационными сообщениями. Формы реализации названных задач могут быть разными: от подготовки сообщений (устных, письменных рефератов или видео-презентаций) по результатам оригинальных научных публикаций до анализа сведений из средств массовой информации с целью обнаружения неточностей и ошибок в материалах по химии. Весьма эффективным является использование методики альтернативных вариантов: представление на основании анализа учебной и научной информации различных точек зрения на изучаемую проблему и выбор каждым студентом собственной позиции. Примером реализации такой методики является рассмотрение вопроса о пространственной конфигурации молекул, в частности, объяснение угловой конфигурации молекулы воды с точки зрения метода гибридизации атомных орбиталей, с одной стороны, и метода Гиллеспи, с другой стороны. Приведенные примеры не исключают использования и других форм организации семинарских занятий [6].

Практические занятия. Работа на практических занятиях при изучении курса общей и неорганической химии на химическом факультете БГУ ведется как фронтально, так и индивидуально. Особое внимание при этом уделяется индивидуализации учебного процесса, что достигается путем формирования банка заданий для самостоятельной работы студентов. Разработано учебное пособие по курсу общей химии [7], в котором приведен вывод важнейших формул, используемых при решении расчетных задач по основным темам курса. Данное пособие иллюстрирует логику рассуждений при выполнении расчетов, позволяет показать взаимосвязь различных характеристик химических систем, помогает студентам самостоятельно перейти от практики решения задач по образцу, предложенному преподавателем, к анализу и осмыслению их содержания, использованию общих алгоритмов решения. При этом менее подго-

товленные студенты имеют возможность обращаться за консультациями к преподавателю непосредственно во время занятий.

По отдельным темам курса общей и неорганической химии (во втором семестре первого курса практически на каждом занятии) все студенты вместе с задачами для обязательного решения получают индивидуальные задания по составлению уравнений окислительно-восстановительных реакций. Подобранные уравнения используются при проведении самостоятельных работ, в ходе которых студенты обмениваются составленными заданиями, выполняют их и сами проверяют правильность решения заданий друг у друга.

Кроме того, студентам предлагаются задания по составлению расчетных задач на основе данных, предоставленных преподавателем, либо полученных из справочной и учебной литературы. Эта работа не обязательна для всех и выполняют ее, как правило, наиболее подготовленные студенты. Составленные задачи студенты анализируют вместе с преподавателем, а затем они предлагаются группе для решения в режиме самоконтроля или взаимного контроля. Указание авторства задач при использовании их на контрольных и проверочных работах служит дополнительным моральным стимулом для студентов.

Лабораторные работы. Опыт организации и проведения лабораторных работ по курсу неорганической химии на химическом факультете БГУ рассмотрен в работах [6, 8, 9]. Отметим лишь, что при проведении лабораторного практикума возможны разные уровни организации самостоятельной работы студентов:

- получение субъективно новых результатов («открыть открытое»);
- учебное исследование;
- учебное исследование с заранее неизвестными результатами;
- исследовательская работа.

Рассматривая работу студентов на аудиторных и внеаудиторных занятиях, особое внимание хотелось бы уделить роли *дидактических материалов* в организации образовательной среды для самообучения. Такими дидактическими материалами являются уже упоминавшееся учебное пособие по методам решения расчетных задач [7] и пособия для проведения лабораторного практикума [10, 11], а также материалы, подготовленные студентами. Накопленный на химическом факультете БГУ опыт использования тестовых форм проверки и самопроверки знаний, анализ их достоинств и недостатков [12, 13] позволили выделить еще один весьма продуктивный подход к организации самостоятельной работы — привлечение студентов к составлению и рецензированию заданий в тестовой форме. Самостоятельная подготовка этих заданий, прежде всего, предоставляет студентам возможность применить полученные знания не на уровне простого механического воспроизведения, а на более высоком уровне, требующем логического мышления, сопоставить различные стороны одного и того же процесса, проанализировать сущность явления. Конструируя задание и ответы к нему, студент должен глубоко понять материал учебной темы, систематизировать и структурировать свои знания, обобщить и проанализировать их и выделить главное. Анализ опыта привлечения студентов I курса к составлению тестовых заданий по теме «Химическая связь» в 2004—2006 гг. показал, что те из них,

кто составлял задания в тестовой форме, свободно ориентировались в учебном материале и демонстрировали хорошее знание темы на экзамене. Следует отметить, что наибольший интерес вызвала экспертиза тестовых заданий, в которой принимали активное участие не только их авторы и преподаватель, но и другие студенты группы. Результаты анализа заданий государственного тестирования по химии 2004 г., проведенного студентом I курса химического факультета БГУ А. Радиончиком, опубликованы [14].

Хотелось бы подчеркнуть, что при организации самостоятельной работы существенно возрастает значение не только коммуникации преподаватель — студент, но и студент — студент [5, 15]. Как показывает наш опыт, эффективность процесса обучения, в котором студент выступает в роли консультанта для своих коллег, существенно возрастает. Принципиально меняется и роль преподавателя в организации учебного процесса. В традиционном учебном процессе преподаватель чаще занят вопросами, касающимися наполнения программного материала конкретными данными и порядком его изложения, чем проблемами, связанными с тем, как заставить студента осмыслить излагаемый материал и на каком уровне он должен это делать. Новый подход к организации занятий предполагает взаимодействие преподавателя и студента не как активного (преподаватель) и пассивного (студент) начал, а как равноправных партнеров в поиске истины [6, 16]. При этом важны позитивная установка на многоплановость роли преподавателя: от носителя истины до консультанта, а также его подготовленность к реализации педагогической поддержки и управлению самостоятельной работы студентов.

Управление самостоятельной деятельностью студентов включает в себя не только итоговый контроль результатов этой деятельности, но и планирование, мониторинг, промежуточный контроль, обратную связь, студенческие портфолио для самоорганизации и др. В организации контроля самостоятельной работы студентов большую роль играет рейтинговая форма оценки учебных достижений [4, 17].

Анализ опыта организации самостоятельной работы студентов при изучении курса общей и неорганической химии на химическом факультете БГУ позволил выявить и ряд *общих проблем*, которые связаны прежде всего:

- с готовностью студентов к самостоятельной работе;
- готовностью преподавателя к работе в новых условиях;
- реализацией педагогической поддержки самостоятельной работы;
- оптимизацией нагрузки и комплексным подходом к бюджету времени студента;
- наличием у студентов способов влияния на учебный процесс;
- дифференциацией самостоятельной работы по каждому виду учебных занятий и каждому предмету;
- планированием нагрузки преподавателей;
- методическим и материальным обеспечением учебного процесса.

В заключение отметим, что вовлечение студентов в активную самостоятельную деятельность, направленную на практическую реализацию полученных знаний, является одним из условий повышения качества подготовки специалистов в высшей школе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жук О. Л., Березовин Н. А., Захарова С. Н. и др. Педагогические основы самостоятельной работы студентов: Пособие для преподавателей и студентов. Мн., 2005. 112 с.
2. Павлова Л. П. // Высшая школа. 2000. № 3—4. С. 35—40.
3. Казимирская И. И. // Народная асвета. 2005. № 7. С. 18—22.
4. Каратаева Т. П. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2005. Вып. 2. С. 195—200.
5. Савицкая Т. А., Валуев Д. С., Черепенников М. В. // Там же. С. 210—214.
6. Каратаева Т. П., Василевская Е. И. // Университетское образование: от эффективного преподавания к эффективному учению: Материалы Междунар. науч.-практич. конф. Мн., 2002. С. 147—157.
7. Василевская Е. И., Свиридова Т. В. Методы решения задач по общей химии. Мн., 2006 (в печати).
8. Воробьева Т. Н., Василевская Е. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2004. Вып. 1. С. 177—184.
9. Sviridov V. V., Vasilevskaya E. I., Loginova N. V. // 15-th Biennial conference of chemical education: Program book. Canada, 1998. P. 82.
10. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И. Неорганический синтез. Мн., 2000. 224 с.
11. Свиридов В. В., Попкович Г. А., Василевская Е. И., Логинова Н. В. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии. Мн., 2003. 96 с.
12. Вараб'ева Т. М. // Хімія: проблеми викладання. 1997. № 8. С. 60—79.
13. Каратаева Т. П., Воробьева Т. Н., Василевская Е. И. // Высшая школа: проблемы и перспективы: Материалы Междунар. науч.-метод. конф. Мн., 2004. С. 218—219.
14. Радиончик А. А., Василевская Е. И. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2004. Вып. 1. С. 218—222.
15. Whelan R. J., Zare R. N. // J. Chem. Educ. 2003. Vol. 80, № 8. P. 904—906.
16. Шантарович А. В., Шантарович С. А. // Многоступенчатое университетское образование: от эффективного преподавания к эффективному учению. Мн., 2003. С. 78—84.
17. Каратаева Т. П. // Высшая школа. 2001. № 5. С. 59—62.

УДК 37.016:54

Я. ШВИРКСТС, Д. ЦЕДЕРЕ

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРИНЦИПА ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОСТИ В ВЫСШЕМ ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

Современный этап развития науки и общества требует изменения подхода к решению задач разного характера, что предполагает необходимость смены парадигмы образования в высшей школе. В процессе образования вместо усвоения объемистых фактологических знаний на передний план выдвигаются задачи формирования разнообразных умений, освоения обобщенного способа деятельности. Рассмотрим, как реализуется решение этих задач на химическом факультете Латвийского университета.

Программы образования. На химическом факультете Латвийского университета можно получить образование, обучаясь как по академическим, так и по

профессиональным программам. Академическая программа состоит из базовой (бакалаврской) программы, магистратуры и высшей ступени — докторантуры. Срок обучения на каждой ступени составляет четыре, два и три года соответственно.

Бакалаврская программа обеспечивает усвоение теоретических знаний, приобретение умений и навыков исследовательской работы по химии, является базой для продолжения образования по программам высшего уровня, а также готовит выпускника к трудовой деятельности.

Магистерская программа предназначена для подготовки высококвалифицированных специалистов к самостоятельной исследовательской деятельности, их дальнейшей самореализации и самообразования. Диплом магистра дает возможность поступить в докторантуру.

Объем программ измеряется в кредитных баллах. Один кредитный балл соответствует сорока академическим часам работы студента, из которых не более шестнадцати — работа непосредственно с преподавателем (лекции, семинары, лабораторные работы), а остальные — самостоятельная работа. Объем программы бакалавра — 160 кредитных баллов.

Структура программы обучения бакалавров состоит из трех блоков: в блок А входят обязательные курсы (52 % от всего объема); в блок Б — курсы, которые студент выбирает из числа курсов, связанных с химией и соответствующих его интересам (38 % от всего объема); в блок В — курсы свободного выбора, предоставляемые другими факультетами Латвийского университета (10 % от всего объема).

Блок А включает следующие курсы:

- общая химия — 7 кредитных баллов;
- неорганическая химия — 12 кредитных баллов;
- аналитическая химия — 12 кредитных баллов;
- органическая химия — 12 кредитных баллов;
- физическая химия — 12 кредитных баллов;
- высшая математика — 13 кредитных баллов.

В блок А входят также четыре курсовые работы (в сумме — 8 кредитных баллов) и бакалаврская работа (10 кредитных баллов).

В блоке Б представлены следующие предметы: введение в специальность, иностранный язык, физика, основы координационной химии, химия природных ресурсов, общая химия пищевых продуктов, прикладная химия, методы получения органических соединений, методы исследования органических соединений, высокомолекулярные соединения, спектроскопия органических соединений, хроматография, основы масс-спектрометрии, кристаллохимия, химия высоких энергий (радиационная химия), экотоксикология, современные информационные технологии в химии, химическая информация и др.

При поступлении в магистратуру студент выбирает одну из предлагаемых специализаций: аналитическую химию, физическую химию, органическую химию, химию окружающей среды, химию пищевых продуктов или дидактику химии. Данные направления выбраны соответственно приоритетам государственной социально-экономической политики Латвии.

При обучении в магистратуре предметам блока А отводится 50 % от общего объема учебной нагрузки; органическая, неорганическая, аналитическая и физическая химии изучаются значительно глубже. Предметы блока Б соответствуют выбранной специализации.

При обучении на химическом факультете Латвийского университета предлагаются также четыре профессиональные программы:

- «Учитель химии в основной школе»,
- «Учитель химии в средней школе»,
- «Химия и экспертиза пищевых продуктов»,
- «Защита и экспертиза окружающей среды».

Обучаться по программе «Учитель химии в средней школе» студент имеет право только после окончания программы бакалавра естественных наук. Основное внимание при этом уделяется изучению методики преподавания химии, педагогики и психологии. Все обучающиеся проходят пятимесячную практику в школе. В заключении студент защищает дипломную работу.

Главной задачей профессиональной программы «Защита и экспертиза окружающей среды» является подготовка специалистов по охране труда для разных предприятий и учреждений. Программа пользуется большим спросом в связи с изменениями государственного законодательства Латвии.

Организация учебного процесса. Академический персонал на химическом факультете Латвийского университета составляют 4 профессора, 5 ассоциированных профессоров, 12 доцентов и 2 лектора. Общее количество студентов — около 340 человек.

Учебный процесс на факультете осуществляется на четырех кафедрах: кафедра аналитической химии, кафедра физической химии, кафедра органической химии, кафедра неорганической химии, и в трех учебно-исследовательских центрах: центр химии окружающей среды, центр химии пищевых продуктов, центр дидактики химии.

Работа центра дидактики химии в основном направлена на совершенствование процесса обучения химии в школе. Наряду с разработкой методических пособий и обеспечением работы курсов повышения квалификации учителей проводятся также научно-педагогические исследования, целью которых является формирование понимания химических процессов и выяснение мотивации к изучению химии. В связи с актуализацией проблем обучения на этапе высшего образования начаты исследования также в этой области.

Центр дидактики химии сотрудничает и обменивается опытом с иностранными специалистами, развивает и совершенствует свою организаторскую и исследовательскую деятельность. Под руководством сотрудников центра каждый год комплектуется группа для обучения по магистерской программе по направлению «Дидактика химии», в которую входят главным образом опытные учителя химии. Подготовка магистров в области дидактики химии из числа учителей-практиков способствует внедрению качественной и современной методики обучения в школе.

Химический факультет Латвийского университета проводит также работу со школьниками: подготовка и организация олимпиад по химии, консультации и руководство исследовательскими работами, посещение мероприятий по профориентации в школах, демонстрация занимательных химических опытов.

В последние годы химический факультет сумел оборудовать учебные и исследовательские лаборатории современной аппаратурой. Более качественной стала методическая работа. Самостоятельную работу студентов облегчают электронные методические пособия, разработанные преподавателями факультета, которые находятся в общей системе информативно-обучающей электронной среды нашего университета. Возможность использовать электронные методические материалы компенсирует дефицит современной учебной литературы по химии в библиотеке факультета. Надо отметить, что система обучения с применением электронной обучающей среды имеет огромные перспективы.

В настоящее время химический факультет Латвийского университета стоит на пороге больших перемен, что связано с реализацией требований Болонского процесса к высшему образованию. Реформа программ обучения предусматривает сокращение срока обучения по бакалаврской программе с четырех до трех лет, модернизацию процесса обучения и повышение качества образования молодых специалистов.

Присоединение Латвии к Евросоюзу открыло большие возможности для модернизации программ обучения с использованием финансовой поддержки социального фонда (ESF) и фонда регионального развития (ERAF).

УДК 378.4

Д. ЦЕДЕРЕ, А. ПРИКШАНЕ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОРГАНИЗАЦИИ ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ СТУДЕНТАМИ НЕХИМИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Формирование единой системы высшего образования в Европе до 2010 г. в рамках Болонского процесса требует ряда радикальных изменений в вузовских программах [1]. Для повышения качества образования, мобильности студентов и конкурентоспособности молодых специалистов в Латвийском университете проводятся существенные преобразования в организации процесса обучения. Переход от четырех- к трехлетнему сроку подготовки бакалавров связан с интенсификацией учебного процесса, что в свою очередь требует изменения содержания учебных программ, а также методов и форм организации процесса обучения.

В результате перехода на трехлетнее обучение сокращается время на изучение органической химии в программах подготовки бакалавров по биологии, оптометрии, фармации и другим дисциплинам. Это усложняется и отсутствием у студентов мотивации к изучению такого непрофилирующего курса, как химия. Кроме того, уровень базовых школьных знаний по химии у части студентов довольно низкий, а некоторые первокурсники имеют знания только репродуктивного характера. Изучение химии для большинства студентов свя-

зано со значительными трудностями, поэтому весьма важной является проблема повышения качества обучения.

На наш взгляд одна из основных задач совершенствования преподавания органической химии студентам нехимических специальностей — повышение эффективности обучения путем использования потенциала самостоятельной деятельности (*self organized learning*) студентов и рационального использования времени занятий.

Развитие химии как науки несомненно вызывает изменения и в обучении химии. В условиях быстрого увеличения объема информации, что особенно характерно для органической химии, обучение, главным образом, должно основываться на изучении химических процессов (не веществ) и на понимании их общих закономерностей, а не отдельных феноменов. Центральной дидактической проблемой при разработке нового варианта программы курса органической химии для подготовки бакалавров являлась реализация взаимосвязи между логикой познания, структурой химии как науки и ее трансформацией в учебной программе с учетом разного уровня знаний и способностей студентов.

Реализация учебной программы по органической химии для студентов нехимических специальностей осуществлялась нами с использованием проблемного подхода (*problem-based learning*), который в последние годы успешно применяется при изучении естественнонаучных предметов [2]. Проблемный подход, требующий от студентов умения рассуждать, анализировать и обобщать, пробуждает интерес к познанию, активизирует познавательную деятельность, которая недостаточно развита у большинства студентов первого курса. Как показал наш опыт, в начале семестра использование проблемного метода обучения одобряют только более способные студенты, но постепенно повышая уровень познания, к завершению изучения курса навыки решения задач проблемного характера приобретают около 70 % студентов.

При организации изучения органической химии студентами нехимических специальностей особое внимание мы уделяли следующим дидактическим принципам: логичность познания, целенаправленность процесса обучения, систематичность, единство теории и практики, реализация причинной связи и преемственности, гибкость, сотрудничество преподавателей и студентов.

Для повышения эффективности обучения разработана модель организации изучения органической химии, основанная на принципах гуманной педагогики и направленная на формирование понимания химических процессов, важных для дальнейшего усвоения знаний, ориентированных на выбранную профессию. Программа курса органической химии составлена по принципу систематического рассмотрения материала, она включает все основные классы органических соединений, рассматривает взаимосвязь между их строением и свойствами, а также важнейшие механизмы протекания реакций.

В учебном процессе лекции занимают 50 % от общего количества часов, остальное время отводится практическим занятиям — лабораторным работам и семинарам. Лекции и практические работы тематически взаимосвязаны — лабораторная работа следует за лекцией. Такой подход является наиболее распространенным при изучении химии, деятельность студентов при этом приобретает осмысленный познавательный характер [3, 4]. Семинар-

ские занятия служат для укрепления связи между теоретическими знаниями и практикой, способствуют формированию целостного понимания изучаемой темы.

Как известно [5, с. 129], дидактическая модель учебной дисциплины включает предметное содержание и его информационное обеспечение, способствующее усвоению знаний и развитию студентов, а также процессуальный аспект. При изложении курса органической химии студентам нехимических специальностей лекции в основном носят обзорный и пояснительный характер. Интенсифицировать работу на лекции помогают раздаточные материалы и визуально-наглядные пособия. Для изучения теоретического материала студенты могут использовать также электронную версию курса, в которой представлен большой объем информации и интересные факты, отражающие связь органической химии с выбранной студентом профессией. Надо отметить, что электронное обучение (*E-learning*), являющееся важной составной частью современного образования [6], заслужило высокую оценку студентов.

Лабораторные работы имеют проблемно-поисковый характер и направлены на формирование и развитие понимания химических процессов и взаимосвязи между свойствами и структурой вещества. Выполнение лабораторного практикума требует серьезной самостоятельной работы, умения применять теоретические знания при выполнении практических заданий, интерпретации наблюдений и полученных результатов определения анализируемого вещества. Для ознакомления с современными методами анализа органических соединений студенты при идентификации вещества используют также ИК- и ЯМР-спектроскопию. После выполнения каждой работы студент должен показать достаточный уровень знаний об изучаемом классе органических соединений.

Известно, что эффективность обучения будет низкой, если контроль предусматривает только заключительную проверку знаний — экзамен в конце семестра. При преподавании курса органической химии студентам нехимических специальностей мы апробировали модульный метод, успешно применяющийся в разных областях образования [4, 7]. Модульный подход характеризуется сбалансированностью внутренней логики учебного предмета и непосредственного участия студента в изучении курса. Цель модульного метода — создать учебную среду, способствующую систематической работе студентов в течение всего семестра.

Известны разные виды модульных курсов — от совершенно свободного выбора порядка модулей до строгой их регламентации. Нами была разработана система последовательных модулей, расположенных по принципу усложнения учебного материала. В построении курса использован принцип спирали [8]: конструирование знаний на основе развития взаимосвязи между уже известным и новыми знаниями и умениями с достижением более высокого уровня познания. В таком смысле учение для каждого студента является процессом формирования своего личного мировоззрения [9].

Оптимальным оказался четырехмодульный курс, состоящий из следующих логических частей (модулей):

1. Основы теории органической химии. Углеводороды.
2. Монофункциональные производные углеводородов.

3. Бифункциональные производные углеводов.

4. Природные вещества.

Каждый модуль представляет собой целостный раздел учебного материала, в котором определены критерии оценки и представлены все компоненты учебного процесса: цель обучения, содержание и способы организации учебной деятельности, контроль достигнутого результата в виде письменной проверочной работы. В конце семестра студенты сдают экзамен обобщенного характера.

Как показал наш опыт, при использовании модульного принципа обучения создаются благоприятные условия для адекватной самооценки и формируется устойчивая обратная связь между студентами и преподавателем, так как у студентов повышается понимание требований и критериев оценки уже в начале семестра, а преподаватель своевременно получает представление о знаниях и способностях обучаемых, что позволяет оперативно скорректировать отдельные этапы учебы.

Таким образом, применение разработанной модели организации учебного процесса позволяет сместить акценты с усвоения формальных знаний на их понимание и применение, отказаться от знаний, не имеющих дальнейшего применения.

В исследовании эффективности модели использован двухлетний опыт преподавателей и опрос студентов. Как показывают предварительные результаты, использование модели позволяет увеличить активность и систематичность работы студентов, а также способствует формированию убедительной мотивации изучения органической химии у студентов нехимического профиля.

Для обеспечения функционирования предлагаемой модели необходимо в начале семестра уделить время для выравнивания уровня знаний по органической химии в объеме школьной программы, опираясь на самоорганизованную учебную работу студентов. Важным фактором результативности является также создание благоприятной учебной среды в соответствии с принципами педагогики сотрудничества, когда студент становится соучастником учебного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sengstag Chr., Miller D. // Z. Hochschuldidaktik. 2005. № 4. S. 63—74. www.zfhd.at/ <<http://www.zfhd.at/>> (см. 02.04.06.).
2. Frischenschlager O., Kremser K., Marz R. // Z. Hochschuldidaktik. 2004. № 1. S. 3—13; www.zfhd.at/ <<http://www.zfhd.at/>> (см. 02.04.06.).
3. Василевская Е. И. // Теория и практика реализации преемственности в системе непрерывного химического образования. Мн., 2003. 124 с.
4. Хамитова А. И., Курамшин И. Я., Кузнецов А. М. // Материалы методологического семинара с международным участием. СПб., 2003. С. 179—184.
5. Чернилевский Д. В. Дидактические технологии в высшей школе М., 2002. 436 с.
6. Euler D., Wilbers K. // Z. Hochschuldidaktik. 2005. № 5. S. 3—17. www.zfhd.at/ <<http://www.zfhd.at/>> (см. 02.04.06.).
7. Euler D., Wilbers K. // Skolotajs. 2001. № 2. Lpp. 49—51.
8. Barke H.-D., Harsch G. Chemiedidaktik heute. Lernprozesse in Theorie und Praxis. Berlin, 2001. 539 s.
9. Maslo E. Macisanas speju pilnveide. Riga, 2003. 193 lpp.

УДК 378.1

М. В. ШИШОНОК, Л. П. КРУЛЬ

АНАЛИЗ ПАТЕНТОВ КАК ФОРМА ТВОРЧЕСКОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Белорусская система образования претерпевает перестройку учебного процесса, в том числе реформирование занятий в высшей школе. Одна из целей перестройки — повышение роли самостоятельной работы как средства активации творчества студентов [1].

Многолетний опыт преподавания химии высокомолекулярных соединений и коллоидной химии в Белорусском государственном университете подтверждает целесообразность смещения акцентов с пассивных форм обучения на самостоятельную, творческую деятельность студентов. В этой связи нами предложена новая концепция контролируемой самостоятельной работы (КСР) студентов-химиков — анализ научно-технической литературы, а именно, патентов. Новая форма студенческого творчества апробирована в рамках спецкурса «Модификация высокомолекулярных соединений», завершающего химическое образование [2]. Накопленные за годы предыдущего обучения знания и навыки по фундаментальным дисциплинам создают хорошую базу для творческой деятельности студентов-старшекурсников.

Проведение занятий по новой форме КСР включает несколько аспектов. Сначала преподаватель называет студенту тему, по которой требуется провести информационный поиск и выявить соответствующие патенты. Для ускорения поиска студенту сообщаются адрес сервера, например, патентного сервера США (www.uspto.gov), и принципы составления поискового задания: ключевые слова, нужный период времени (допустим, последние пять лет). Выполнив поисковое задание, студент обсуждает найденные патенты с преподавателем. В результате для анализа выбирается наиболее информативный и интересный документ. Далее следует самостоятельная работа студента с патентом, результаты которой оформляются в виде аналитического обзора.

Структура обзора предусматривает заглавие, введение, решение и список использованной литературы.

Заглавие следует сформулировать таким образом, чтобы в нем заключалось указание как на проблему, так и на способ ее решения, например, «Ориентация увеличивает электропроводность полимера».

Во введении необходимо отметить обсуждаемую проблему и ее актуальность, краткую суть известных способов решения (если они описаны в патенте) и их недостатки, и, наконец, задачу, решаемую настоящим патентом.

Решение включает изложение физико-химической сути предлагаемого в патенте нового способа. Этот раздел должен содержать точную, концентрированную информацию, структурированную как совокупность причинно-следственных связей. Непременным условием является самостоятельная формулировка научных принципов, на которых базируется новое изобретение, а также указание соответствующих уравнений химических реакций.

В списке литературы приводятся источники информации, привлеченные для выявления законов и реакций, лежащих в основе нового решения.

Самостоятельное определение студентом законов, принципов, реакций, посредством которых достигнут прогресс в решении конкретной проблемы, является инновацией. Поиск научных закономерностей, обеспечивших успех в решении технической задачи, позволяет студенту оценить практическую значимость, действенность и актуальность преподаваемой дисциплины, ощутить живую связь фундаментальных дисциплин и современных технологий.

Аналитический обзор оформляется как электронная запись. Предпочтительна иллюстрация текстового описания либо статическими кадрами, выполненными, например, в редакторе CorelDRAW, либо анимацией — видеороликом в формате Macromedia® Flash.

По завершении обзора студент выступает с докладом на занятиях по КСР.

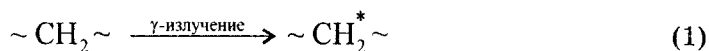
Здесь в качестве примера приведен сокращенный вариант обзора патента US Patent 4,311,774.

Заглавие. Радиационная обработка стабилизирует фотоизображение.

Введение. Удостоверение личности содержит фотографию. Материалом подложки для фотоизображения служат полимеры, например, бумага, покрытая полиэтиленом. Необходимой стадией изготовления удостоверения личности является ламинирование его защитной обложкой. Ламинирование удостоверения протекает при относительно высоких температурах, что обуславливает размягчение и деформацию полиэтилена, входящего в состав подложки. Размягчение подложки приводит к искажению фотоизображения (рис. 1). Необходимо стабилизировать фотоизображение.

Решение. Для того чтобы стабилизировать фотоизображение, предложено использовать радиационную обработку полимерной подложки, содержащей полиэтилен. Полиэтилен состоит из цепных молекул. На фотографию направляют рентгеновское или γ -излучение. Излучение инициирует сшивание индивидуальных цепей полиэтилена.

Поглощение излучения переводит молекулу полиэтилена в возбужденное состояние:



Возбужденная молекула генерирует свободные радикалы:



Рекомбинация макрорадикалов обуславливает сшивание молекул полиэтилена:



В результате сшивания изменяется конфигурация полиэтилена: цепи объединяются в единую сетку ковалентными связями. Возникает сшитая конфигурация. Сшитый полимер, в данном случае, *сет*-полиэтилен, не размягчается. Следовательно, относительно высокая температура ламинирования не вызовет искажения фотоизображения (рис. 2).

Таким образом, решение проблемы — стабилизация фотоизображения — достигнуто посредством структурной модификации высокомолекулярного соединения. Решение основано на известных реакциях радиационного сшивания высокомолекулярных сое-

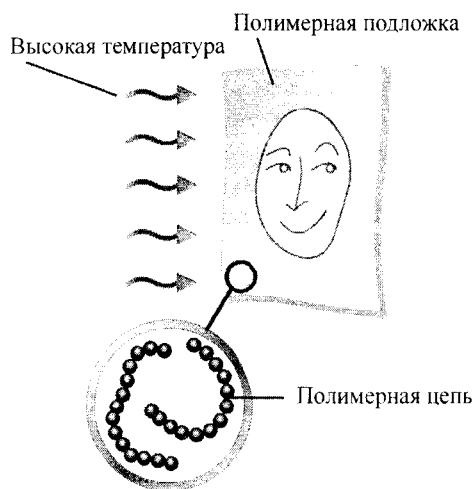


Рис. 1. Фотоизображение, искаженное в результате ламинирования

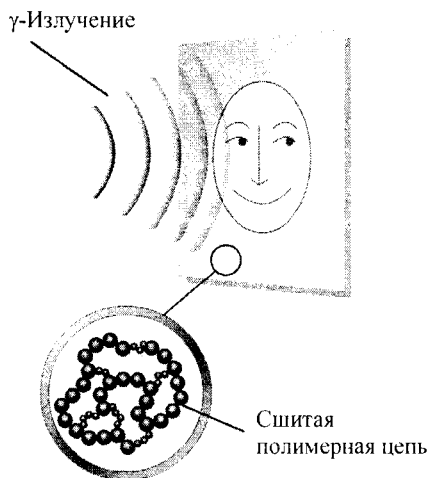


Рис. 2. Фотоизображение, стабилизированное γ -излучением

динений^{1,2}. Основная закономерность, обеспечившая успех в решении проблемы: конфигурация макромолекулы предопределяет деформационные свойства высокомолекулярного соединения^{1,3}.

Список литературы

1. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. М. : Химия, 1989. 432 с.
2. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. М. : Высш. шк., 1981. 656 с.
3. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. М. : Академия, 2003. 367 с.

Как видно из примера, иллюстрация текстового описания анимацией служит весьма наглядной составляющей обзора. К сожалению, печатная статья не может дать полного представления об анимации, поскольку демонстрирует лишь некоторые статические кадры. Между тем именно разработка сюжета видеоролика требует поистине творческого мышления, умения сконцентрировать информацию и правильно расставить акценты, определив ключ к решению практической задачи. Кроме того, видеоролик облегчает и ускоряет понимание проблемы и ее решения. Несомненная ценность видеоролика состоит и в том, что даже сложная, кажущаяся скучной, «сухая» текстовая информация воспринимается ярко, а главное, вызывает живой интерес и желание дальнейшего изучения предмета.

Анимация показывает развитие событий на макро- и микроуровнях. В данном примере стабилизация фотоизображения на макроуровне сопровождается одновременной демонстрацией изменений в молекулярной структуре: переходом от линейной к сетчатой конфигурации. Естественно, результаты реакции сшивания в ролике показаны схематично и не отражают строения возникших поперечных связей. Анимация акцентирует внимание лишь на принципе решения.

Итак, составление обзора требует поиска и систематизации информации, углубленного изучения материала курса, мониторинга новейших разработок и тенденций в рамках исследуемой темы, структурирования знаний по различным критериям, умения выявить суть и сформулировать задачу, совершенствования иностранных языков, проявления творческого начала при создании видеоролика. Изложить и иллюстрировать материал в доступной форме, значит овладеть им на более высоком уровне. В принципе процесс создания обзора — самостоятельная, созидательная, увлекательная, обучающе-исследовательская работа студента. В свою очередь, совокупность аналитических обзоров может представлять собой информативное, полезное мультимедийное обучающее средство.

Новая форма КСР стимулирует, на наш взгляд, успеваемость студентов по совокупности дисциплин: основным и специальным курсам, иностранным языкам, информатике. Подобная работа способствует, таким образом, гармонизации университетского образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стражев В. И. Образование и наука в современном обществе. Мн., 2004. 255 с.
2. Шишонюк М. В., Руцкий И. В. // Самостоятельная работа и академические успехи. Теория, исследования, практика: Материалы V Междунар. науч.-практ. конф. Мн., 2005. С. 209—214.

УДК 54(075.8)

С. И. КУЛИЕВ, А. А. БЕЛОХВОСТОВ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС «ХИМИЧЕСКИЙ АТЛАС» КАК СРЕДСТВО РЕАЛИЗАЦИИ МЕЖПРЕДМЕТНЫХ СВЯЗЕЙ В ХИМИИ

Межпредметные связи (МПС) при подготовке будущего учителя химии имеют особое значение, так как не только играют большую роль при усвоении новых знаний, но и очень важны с методической точки зрения. При этом МПС способствуют осуществлению многих дидактических принципов, усиливая их взаимодействие, всемерно содействуя всем функциям обучения: формированию у будущих специалистов системы научных знаний, обобщенных познавательных умений и интересов, мировоззренческих убеждений, навыков самостоятельной работы [1].

Следует отметить, что в проанализированных нами учебных программах и пособиях как для общеобразовательных школ, так и педагогических специальностей высших учебных заведений Республики Беларусь не уделяется достаточного внимания вопросам реализации межпредметных связей. Еще более сложно обстоят дела с информационными ресурсами по химическим и другим естественнонаучным дисциплинам. С их наиболее полным анализом, предло-

женным учеными Белгосуниверситета можно ознакомиться в Интернете: <http://www.chemistry.bsu.by/abc/school/default.htm>.

Недостаточная систематичность использования МПС в процессе обучения обусловлена рядом трудностей:

1. При изучении дисциплин естественнонаучного профиля часто не используются основные химические понятия.

2. Несогласованность терминологии, обозначений и в некоторых случаях нюансов в трактовке понятий общих для различных курсов.

3. Не всегда правильно оценивается роль химии в формировании у учащихся умений и навыков, необходимых для смежных предметов.

Текущий анализ профессиональной подготовки студентов Витебского государственного университета им. П. М. Машерова (ВГУ) показывает, что теоретический уровень владения знаниями по отдельным химическим дисциплинам достаточно высок, об этом говорят высокие результаты экзаменов и квалификационных работ. Однако на практике нередко применение этих навыков и умений находится на низком техническом, технологическом и информационном уровне. Многие студенты не в состоянии самостоятельно формулировать научно-исследовательские задачи и решать их с использованием компьютерных технологий. Об этом говорят итоги аттестаций и наших наблюдений за работой учителей химии. Выявляются минусы, связанные с недостаточным использованием возможностей компьютера в обучении. Безусловно, институты повышения квалификации учителей интенсивно работают в направлении усовершенствования компьютерной грамотности педагогов, на большинстве факультетов читаются спецкурсы по ознакомлению с использованием новых информационных технологий в образовании, но уже длительное время неразрешенной остается проблема отсутствия программного обеспечения, которое в полной мере удовлетворяло бы требованиям учебного процесса.

Для повышения качества химического образования и формирования научно-исследовательского мышления мы разрабатываем принципиально новый вид электронного учебно-методического комплекса — «Химический атлас».

Электронное пособие должно представлять собой многоуровневую обучающую программу, что позволяет выбирать индивидуальный порядок получения информации: от простого к сложному или наоборот.

В учебно-методический комплекс «Химический атлас» включены:

- разноуровневый информационный текст, составленный на основании программ естественнонаучных предметов;
- интерактивная периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева;
- глоссарий;
- компоненты контроля знаний (тестовые задания, вопросы и упражнения для самопроверки, химический тренажер);
- методические рекомендации.

В пособии в традиционной последовательности, в сочетании с современным и систематизированным изложением, представлены основные вопросы курса общей химии (рисунок). Большинство рассматриваемых понятий и определе-

ний являются фундаментальными основами химии. Они позволяют сформировать у обучающихся целостные знания по химии, необходимые для изучения всех дисциплин химического цикла (т. е. являются сквозными понятиями). Много страниц в атласе отводится именно на отображение связей химии с математикой, физикой и биологическими дисциплинами. Это должно помочь студентам вспомнить минимум понятий, необходимый для получения более глубоких знаний.

 Химический атлас 	
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ	Систематизированный материал по химии
ГЛОССАРИЙ	Словарь терминов и понятий химии
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА	Химическая связь
КОНТРОЛЬ ЗНАНИЙ	Алгоритмы решения задач
МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ	Методические рекомендации по изучению химии

Страница пособия

Реализация МПС химии предполагает осуществление комплексного подхода к отбору учебного материала, т. е. привлечение теоретических и эмпирических сведений из смежных дисциплин для многоаспектного освещения основных вопросов химии с целью формирования у студентов целостных и системных знаний. Механизм формирования таких знаний — межпредметный синтез, результаты которого должны стать средством добывания новых знаний, основой дальнейшего познания и развития личности обучаемого [2].

Особое внимание уделено фундаментальным понятиям и определениям, потому что именно они позволяют сформировать у обучающихся целостные знания по химическим дисциплинам.

При подборе межпредметного материала мы руководствовались следующими принципами:

- соответствие межпредметного материала направленности и специфике образовательного учреждения (педагогические специальности биологического профиля);
- направленность межпредметных связей на решение целесообразных учебных проблем.

Следует отметить, что мультимедийный продукт должен создаваться только в том случае, если он обладает принципиально новыми качествами по сравнению с обычной иллюстрированной книгой. Таким наиважнейшим качеством является возможность использования гипертекстовых ссылок, позволяющих мгновенно отыскать нужное понятие, в доли секунды «перелистать» множество страниц изучаемого текста. Такая форма работы позволяет студентам увидеть совокупность знаний по всем химическим дисциплинам.

Известно, что степень усвоения текстовой информации на экране монитора на 30 % ниже, чем того же текста, напечатанного на бумаге. Это одна из основных причин, по которой мы не ставим своей целью полностью заменить книги и учебные пособия.

Каждая страница учебно-методического комплекса включает современную трактовку законов, правил или принципов с использованием минимума текстового материала, но содержит множество таблиц, схем, рисунков и анимаций, которые позволяют в конспективной наглядной форме изложить значительный объем фактического материала.

Исчерпывающая информация по химическим элементам и их соединениям представлена в интерактивной периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева, где по каждому химическому элементу представлены: строение, история открытия, свойства (физические и химические). Особый интерес представляет ссылка «А знаете ли вы, что...», в которой собран материал по вопросам применения, биологической роли, экологического значения и др. Благодаря разветвленной системе гиперссылок предоставляется возможность выбирать уровень сложности [3].

Проблема состоит в подборе наиболее удачного сочетания всех доступных форм подачи материала. Поскольку с точки зрения реализации электронная обучающая система является компьютерной программой, то приходится решать дополнительную задачу, связанную с проектированием интерфейса.

Большая работа проводится по составлению и компоновке контролирующих компонентов (вопросы, упражнения, задачи).

Совместно с кафедрой прикладной математики, информатики и информационных технологий мы разрабатываем пакет заданий для проведения тестирования по химическим дисциплинам, который включает в себя редактор для составления различного типа тестов по химии, программу для проведения тестирования и обработки его результатов.

Тестовый контроль, в особенности компьютерный, имеет множество преимуществ перед традиционными формами проверки знаний, важнейшими из которых являются простота и возможность многократного повторения проверки для выяснения изменения уровня подготовки. Так как в разрабатываемое пособие включены тесты преимущественно фундаментального характера, то работа с ними способствует обсуждению межпредметных связей и вопросов преемственности в изучении дисциплин химического цикла.

Учитывая, что тестовый контроль знаний имеет определенные недостатки (например, возможность угадывания ответов), мы составляем разноуровневые вопросы и упражнения как для самоконтроля, так и для обсуждения при групповой работе.

При разработке интерфейса обучающей программы следует принимать во внимание две группы требований, определяемых психофизиологическими особенностями человека, и существующими стандартами в области создания интерактивных приложений.

Необходимо отметить, что трудно прогнозировать эффективность учебно-методического комплекса до начала его использования, также не всегда можно подобрать адекватные формализованные критерии для оценивания знаний студентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрзанова Т. К. // Информационные технологии в образовании.: Тез. докл. конф. М., 2001. <<http://www.ito.su/2001/ito/I/2/I-2-97.html>>.
2. Минченков Е. Е. // Химия: методика преподавания. 2004. № 5. С. 23—32.
3. Белохвостов А. А., Монастырский А. В. // I Машеровские чтения. Витебск, 2005. Ч. 1. С. 109—111.

РЕФЕРАТЫ

УДК 548.7

Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С. О расчетных методах определения положения атомов водорода гидроксильных групп в рентгеноструктурном анализе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 9—14.

Проведена оценка положения атомов водорода гидроксильных групп с помощью расчетных методов. Для установления наиболее адекватного метода расчета проведен сопоставительный анализ результатов расчета при использовании программ SHELXL и WINGX (алгоритм М. Нарделли). В качестве тестовых веществ использованы неорганические соли, для которых экспериментально определено положение атомов водорода OH-групп. Показано, что программа SHELXL дает лучшие результаты. Сделан анализ влияния ошибок расчета на прогнозируемые характеристики водородных связей с участием гидроксильных групп в разных системах.

Библиогр. 8 назв., ил. 2, табл. 2.

УДК 541.145

Скорб Е. В., Браницкий Г. А., Свиридов Д. В. Фотокаталитическая активность и гидрофильность композитных пленок $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 14—17.

Исследованы фотокаталитические и гидрофильно-гидрофобные свойства (как наиболее важные для выполнения функции самоочистки поверхностей) пленочных фотокатализаторов $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$, осажденных из водных коллоидных растворов, полученных либо совместным гидролизом алкоксидов, либо гидролизом алкоксида титана, содержащего алкозоль диоксида кремния. Показано, что последний метод обеспечивает наибольшую фотоактивность в сочетании с высокой гидрофильностью, которая обусловлена специфической мозаичной структурой формирующейся поверхности фотокатализатора.

Библиогр. 1 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 535.36

Хайруллина А. Я., Ольшанская Т. В., Буй Л. М., Бабенко В. А., Сосковец Я. Б. Оптика планарных наноструктур металл — оксид // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 17—23.

Выявлены новые оптические свойства планарных гранулярных наноструктур на основе металлов: немонотонная зависимость поглощения и рассеяния в видимой и ближней ИК-области плазменного резонанса от плотности упаковки частиц меди; люминесценция наноструктур из меди и никеля, обусловленная наличием оболочек из оксидов металлов с максимальным эффектом для наночастиц, объединенных в цепочки; анизотропия оптических свойств никелевых пленок, нанесенных в магнитном поле и др. Показаны возможности методов светорассеяния в изучении химического состава наноструктур и их морфологии (размер гранул и толщин их оксидных оболочек, нали-

чие асферических и субмикронных частиц, степень упорядоченности и корреляция в распределении частиц).

Библиогр. 5 назв., ил. 5, табл. 1.

УДК 535.338.43.533.59

Кляхина Н. А., Терпий Д. Н. Условия переноса распыленного вещества и формирование пленок тугоплавких соединений в ионно-плазменных системах // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 23—26.

Путем высокочастотного магнетронного распыления мишени, спеченной из порошка TaB₂, получены пленки бориды тантала. В процессе осаждения варьировали давление рабочего газа (аргона), поэтому пленки различались толщиной и составом. На основании результатов моделирования методом Монте-Карло процессов переноса распыленных атомов мишени через разрядный промежуток предпринята попытка объяснения природы таких изменений.

Библиогр. 5 назв., ил. 4.

УДК 546.56:541.621:541.141.7

Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А. Исследование пространственного и электронного строения кластеров Ag_n⁻ (n = 11, 17) // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 27—32.

С использованием разработанного авторами функционала электронной плотности S2LYP установлены ранее неизвестные структуры анионных кластеров серебра Ag₁₁⁻ и Ag₁₇⁻. Геометрические характеристики этих кластеров, а также ранее установленных структур Ag₃₋₁₀⁻, сопоставлены с геометрическими характеристиками анионных кластеров натрия. Показано, что соответствующие структуры кластеров серебра и натрия близки. Отличия наблюдаются только для четырех- и десятиатомных кластеров. Показано, что подход, основанный на гипотезе о близости структур кластеров натрия и серебра, является эффективным для идентификации структуры кластеров серебра относительно большого размера.

Библиогр. 6 назв., ил. 3, табл. 2.

УДК 621.793.18:539.23.533.915

Стогний А. И., Новицкий Н. Н., Янушкевич К. И., Паньков В. В., Пашкевич М. В. Особенности начальной стадии роста тонких пленок кобальта, полученных методом ионно-лучевого осаждения // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 32—37.

Методом ионно-лучевого распыления на поверхности (100) монокристаллов термически окисленного кремния получены пленки кобальта толщиной до 10 нм. Результаты проведенных исследований показывают, что при ионно-лучевом распылении мишени кобальта чистотой не ниже 99,99 % пленки толщиной ~ 2 нм является сплошными и стабильными после прерывания процесса осаждения, а более толстые покрытия состоят из отдельных гранул высотой до 6 нм.

Библиогр. 12 назв., ил. 5.

УДК 547.442:539.234:544.526

Азарко В. А., Агабеков В. Е., Михайловский Ю. К., Махнач С. А., Широкий В. Л., Поткин В. И. Фотохимические превращения производных ацетилацетонатов кобальта и меди в тонкопленочном состоянии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 37—42.

При термическом вакуумном испарении ацетилацетонатов, трифторацетилацетонатов, бензоилацетонатов кобальта(II) и меди(II), а также теноилтрифторацетоната, мо-

ноиминоацетилацетоната, иминотрифторацетоната меди(II) и фенилацетиленида меди(I) образуются глянцевые пленки с хорошей адгезией к ситалловым, кварцевым и кремниевым подложкам. Впервые методом УФ- и ИК-спектроскопии исследованы фотопревращения производных ацетилацетонатов кобальта и меди в тонкопленочном состоянии. Кинетика этих процессов соответствует уравнению обратимой реакции первого порядка, а значения сумм констант прямой и обратной реакций лежат в интервале $(1-4) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Показана принципиальная возможность формирования слоев кобальта и меди толщиной $\leq 10 \text{ нм}$ при сканировании сфокусированным лазерным лучом пленок ацетилацетонатов кобальта(II) и меди(II), а также фенилацетиленида меди(I).

Библиогр. 7 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 541.182

Кузнецова Т. Ф., Ратько А. И. Влияние взаимодействия темплат — матрица на формирование мезопористого $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 42—48.

Построены изотермы адсорбции-десорбции паров тетрахлорметана на пористом $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученном термическим разложением байерита, темплатированного несколькими гидроксibenзолами. Исследовано изменение сорбционных, текстурных и капиллярно-конденсационных свойств оксида. С использованием гипотезы Е. А. Нечаева об адсорбции из водных растворов на оксидной поверхности органических веществ, обладающих строго определенным потенциалом ионизации, авторы показали, что при темплатном осаждении $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ меняются тип изотермы и форма адсорбционного гистерезиса вследствие принципиального изменения формы пор адсорбентов, образующихся внутри частиц при удалении воды из межкристаллитных полостей байерита в процессах его термической дегидратации и детемплатирования.

Библиогр. 15 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 546.641

Ульянова Т. М., Пазмурд Е. С., Крутько Н. П., Зонов Ю. Г. Структура и свойства нанокристаллических волокон $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 48—53.

Изучены процессы формирования волокнистых материалов состава $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ с различным соотношением компонентов. Установлено, что в диапазоне температур 750—800 °С в волокнах образуются нанокристаллические химические соединения: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ кубической структуры и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ моноклинной структуры. Показано, что изменения кристаллической и микроструктуры коррелируют с изменением физико-химических свойств синтезированных бикомпонентных волокон, что позволяет получать бикомпонентные наноструктурные волокнистые материалы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ с заданными химическим составом и свойствами.

Библиогр. 6 назв., ил. 3.

УДК 541.182.024

Бокищ Ю. В., Петровская Н. Н., Осипович Н. П., Шевченко Г. П. Формирование биметаллических наночастиц Cu—Ag по реакции контактного восстановления // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 53—57.

Изучен процесс контактного восстановления ионов серебра на наночастицах меди различных размеров и определены условия его протекания. С использованием спектроскопического, электронно-микроскопического и электрохимического методов показано, что в результате реакции образуются частицы со структурой $\text{Cu(ядро)—Ag(оболочка)}$, причем слой серебра, формирующийся на поверхности частиц меди, не являет-

ся сплошным. Установлено, что величина оптической плотности и положение максимумов в области плазмонных резонансов двух металлов при формировании структуры ядро — оболочка зависят от мольной доли каждого металла.

Библиогр. 9 назв., ил. 4.

УДК 541.18:535

Ничик М. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В. Межфазное получение коллоидных растворов золота и серебра и формирование полимерных композитов на их основе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 58—63.

Межфазным взаимодействием в системах вода — толуол, вода — толуольный раствор полиэпоксипропилкарбазола получены и исследованы коллоидные растворы серебра и золота и пленки на их основе. Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие в системе металл — полиэпоксипропилкарбазол. Показано, что условия введения полимера определяют характер взаимодействия наночастиц с его функциональными группами.

Библиогр. 6 назв., ил. 4.

УДК 535.8; 544.77; 666.1

Гурин В. С., Порошков В. П., Алексеенко А. А., Золотовская С. А., Юмашев К. В. Синтез наночастиц селенида меди в стеклах для новых оптических материалов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 63—67.

Разработана технология приготовления кварцевых золь-гель стекол с инкорпорированием наночастиц селенида меди для получения новых оптических материалов. Исследовано формирование таких наночастиц в матрице диоксида кремния методами электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Показаны возможности контроля оптических характеристик стекол — положения и интенсивности полосы поглощения в ближней ИК-области, которые обуславливают перспективность применения стекол в качестве оптических фильтров и пассивных лазерных затворов.

Библиогр. 14 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 546.41+661.728

Мусская О. Н., Лесникович Л. А., Кулак А. И., Трофимова И. В., Крутько В. К., Юршинович Т. Л., Беляев С. А. Пленочные композиционные материалы на основе нанокристаллического гидроксипатита и фосфата целлюлозы // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 68—72.

Разработан метод получения новых композиционных материалов на основе нанокристаллического гидроксипатита и целлюлозы (нефосфорилированной и фосфорилированной). Методом ИК-спектроскопии показано, что происходит химическое связывание гидроксипатита и фосфорилированной целлюлозы. Методом растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности образцов и установлено, что гидроксипатит образует равномерное сплошное покрытие по всей поверхности волокон целлюлозы.

Библиогр. 12 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 546.48:661.182:8.511

Кудлаш А. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В. Межфазный синтез и свойства коллоидного сульфида кадмия // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 72—78.

Обменным взаимодействием олеата кадмия и сульфида натрия или сероводорода в двухфазной системе вода — толуол получен коллоидный раствор сульфида кадмия в ор-

ганической фазе. Размер частиц, их фазовый состав и оптические свойства коллоидных растворов сульфида кадмия в толуоле охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и оптической спектроскопии. Показано, что дисперсная фаза коллоидного раствора образована сферическими нанокристаллами CdS кубической модификации диаметром 2—3 нм. Оптические спектры коллоидных растворов сульфида кадмия характеризуются узким максимумом поглощения при 310 нм, а спектры люминисценции — наличием максимума в области 520 нм.

Библиогр. 6 назв., ил. 5, табл. 2.

УДК 541.18.182+546.571

Потапенко Л. Т., Федутик Ю. А., Чернявская А. А., Шишко Г. В., Логинова Н. В., Шевченко Г. П. Формирование оболочек оксида кремния(IV) на частицах серебра // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 79—83.

Изучено формирование оболочек оксида кремния(IV) на частицах серебра. Показано, что их образование определяется не только химической природой и концентрацией SiO_2 -прекурсора, но и размерами частиц серебра, а также способом их получения (тип восстановителя, природа стабилизирующей добавки и др.).

Библиогр. 9 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 544.163,539.23

Кекало Е. А., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е. Тонкопленочные магнитные композиции // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 84—87.

Показана принципиальная возможность формирования на поверхности различных материалов (кремний, металлизированная фольга) методом послойного осаждения систем полиэлектролит — магнетит, содержащих до 25 слоев магнетита (с поликатионами ПДДА и ПАХ) и имеющих общую толщину около 250 нм. Этот подход позволяет формировать очень тонкие слои магнетита, создание которых невозможно другими методами. На основе магнитных жидкостей, введенных в соответствующие клеящие эмульсии, получены композиционные магнитные пленки толщиной 1—5 мкм, которые могут быть пригодны для магнитной идентификации. Установлено, что эти пленки обладают остаточной намагниченностью (360 Э) и сохраняют клеящие свойства, достаточные для склейки голографического изображения и бумаги.

Библиогр. 5 назв., ил. 5.

УДК 541.183.12:543.544

Санкевич Н. А., Гайшун В. Е., Божко О. В., Семченко А. В., Сидский В. В., Мечковский С. А. Протолитические и катионообменные свойства композиционных материалов на основе высокодисперсных SiO_2 и Fe_3O_4 // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 88—92.

Изучено влияние массового соотношения компонентов гибридного сорбента на основе высокодисперсных SiO_2 и Fe_3O_4 , полученного золь-гель методом, и протолитических свойств жидкой фазы на ионообменное поглощение ионов Cs^+ , Sr^{2+} и Pb^{2+} . Исследованы особенности функции Грегора при обмене протона на ионы металлов. Определены параметры кооперативности в процессах переноса металлов в фазу сорбента. Оценены вклады величин зарядов и жесткости ионов металлов в емкость и селективность сорбции. Показано исключительно высокое сродство ионов Pb^{2+} к сорбентам типа $\text{SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4$.

Библиогр. 12 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 541.185+541.183.5

Китикова Н. В., Шашкова И. Л., Зонов Ю. Г., Ратько А. И. Особенности взаимодействия кальцийдефицитного гидроксипатита с ионами свинца(II) в растворе // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 93—98.

Химическим осаждением из растворов при варьировании их концентрации и скорости осаждения получены образцы кальцийдефицитного гидроксипатита (ГА) с мольным отношением Са : Р = 1,33—1,60. Установлено, что при использовании разбавленных растворов или быстром осаждении, отклонение отношения Са : Р от стехиометрического возникает в результате замещения ионов PO_4^{3-} анионами HPO_4^{2-} , а в случае более насыщенных растворов или медленного осаждения — в результате образования смеси слабозакристаллизованного ГА и гидрофосфата кальция. Получаемый во втором случае продукт взаимодействует с ионами свинца в растворах по механизму гетерогенной химической реакции с кристаллизацией новых фаз, что способствует максимальной и наиболее быстрому извлечению Pb^{2+} -ионов.

Библиогр. 13 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 546.656'185

Селевич А. Ф., Лесникович А. И. Кристаллизация фосфатов празеодима в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 98—102.

Методом тонкого слоя изучены фазовые равновесия в открытой системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 20—300 °С при мольном соотношении реагентов $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = (3\text{—}10) : 1$. Установлено образование трех фосфатов празеодима: гидратированного монофосфата $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полифосфата $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ (форма I) и ультрафосфата $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ (форма I). Показано, что при уменьшении влагосодержания смесей и/или повышении температуры в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ последовательно кристаллизуются $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{—I}$ и $\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{—I}$.

Библиогр. 20 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 548.736

Селевич К. А., Ивашкевич Л. С., Селевич А. Ф. Кристаллическая структура $\beta\text{-FeHPr}_2\text{O}_7$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 102—106.

Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии изучена кристаллическая структура гидродифосфата железа(III) FeHPr_2O_7 . Установлено, что соединение структурно изученной ранее β -модификации моногидродифосфата марганца(III) MnHPr_2O_7 . Представлены количественные характеристики кристаллической структуры $\beta\text{-FeHPr}_2\text{O}_7$.

Библиогр. 9 назв., ил. 2, табл. 2.

УДК (621.793)[546.74+546.56]

Кобец А. В., Рева О. В., Воробьева Т. Н., Ли Хонг Ки, Ку Сеок Бон. Модифицирование поверхности стекла для повышения адгезии пленок меди и никеля, осаждаемых из растворов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 107—112.

Разработан способ модифицирования поверхности стекла, обеспечивающий повышение адгезии осаждаемых из растворов пленок меди и никеля толщиной до 2—3 мкм, заключающийся в формировании адгезионного подслоя из наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ путем обработки в коллоидном растворе поликремниевых кислот. Показано, что повышение адгезии пленок меди и никеля к стеклу обусловлено химическим взаимодействием атомов

осаждаемого из раствора металла с активными группами на поверхности наночастиц, а также увеличением площади адгезионного контакта пленки металла с подложкой.

Библиогр. 7 назв., ил. 4.

УДК 544.77.022.823+537.622

Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г., Баширов Л. А. Исследование свойств твердых растворов манганитов системы $(1 - x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, полученных золь-гель методом // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 112—116.

Золь-гель методом синтезированы твердые растворы квазидвойной системы манганитов редкоземельных элементов $(1 - x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0$). Изучены кристаллическая структура, температурная зависимость удельной намагниченности насыщения и электрического сопротивления образцов твердых растворов. Определена температура фазового перехода из ферро- в парамагнитное состояние.

Библиогр. 9 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 546.4'39'185

Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И. Кристаллизация фосфатов щелочноземельных металлов в расплаве полифосфата аммония // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 117—121.

Установлены общие закономерности кристаллизации фосфатов щелочноземельных металлов в расплаве полифосфата аммония в системах $\text{MO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в интервале температур 300—500 °С. Определены условия образования двойных аммонийсодержащих конденсированных фосфатов, а также средних цикло-, ди- и полифосфатов щелочноземельных металлов. Благодаря использованию полифосфата аммония в качестве фосфатсодержащего реагента впервые синтезированы двойные полифосфаты: $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$, $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$, $\text{Ba}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_3)_6$ и $\text{Ba}_2\text{NH}_4(\text{PO}_3)_5$. Выявлено влияние радиуса катиона щелочноземельного металла на состав кристаллизующихся соединений.

Библиогр. 12 назв., табл. 3.

УДК 621.762:669.24+66.099

Шевченко Г. П., Федутик Ю. А., Прудников А. В., Оджаев В. Б., Горбачук Н. И., Адакимчик А. В. Синтез и свойства гетероструктур ядро(MnO_2) — оболочка(PSS/PAH-Ni) // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 121—126.

Определены условия и разработаны методики формирования монодисперсных частиц MnCO_3 , MnO_2 и гетероструктур ядро-оболочка, представляющих частицы MnO_2 , покрытые оболочкой никеля. Обнаружено значительное (на 4 порядка) увеличение электропроводности исследуемых гетероструктур в области перколяционного перехода, что делает их перспективными материалами для создания газовых сенсоров.

Библиогр. 10 назв., ил. 3.

УДК 546.73+546.56+546.47:542.913

Шумилин В. А., Корытко О. В., Пролесковский Ю. А., Собченко В. А. Синтез, строение и ионообменные свойства матричных ферроцианидов переходных металлов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 127—131.

Предложен новый метод синтеза препаратов матричных ферроцианидов, в составе которых роль решетки-матрицы (ядра) выполняют средние ферроцианиды $\text{E}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

или $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; периферийную область составляет $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, выполняющий основную функцию фиксации ионов ^{137}Cs . Показано, что положительными экстремальными значениями коэффициентов распределения ионов ^{137}Cs в случае производных кобальта, меди и цинка являются $\text{Э}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (1,5-2,5) \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а в случае ферроцианидов с матрицей $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ наибольший эффект фиксации цезия-137 достигается препаратом состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 16\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Приведены результаты исследований по блокированию радионуклидов цезия в модельных водных растворах и в организме белых крыс.

Библиогр. 5 назв., табл. 3.

УДК 542.91+621.386.8+539.26+546.711:717

Акишьева Ж. Н., Сагинтаева Ж. И., Касенова Ш. Б., Касенов Б. К., Мустафин Е. С., Бектурганов Ж. С., Акубаева М. А. Синтез новых манганитов состава $\text{DyM}^{\text{I}}\text{SrMn}_2\text{O}_6$ (M^{I} — Li, Na, K, Cs), их структура и термодинамические свойства // Свиридовские чтения: Сб. ст., Вып. 3. Минск, 2006. С. 131—135.

Впервые синтезированы новые манганиты состава $\text{DyM}^{\text{I}}\text{SrMn}_2\text{O}_6$ (M^{I} — Li, Na, K, Cs), которые, согласно данным рентгенофазового анализа, кристаллизуются в тетрагональной сингонии. В интервале температур 173—673 К экспериментально определены их теплоемкости, выведены уравнения, описывающие зависимости $C_p^\circ = f(T)$. Для всех исследованных соединений обнаружены фазовые переходы II рода.

Библиогр. 14 назв., табл. 3.

УДК 630.432

Богданова В. В., Кобец О. И., Банасевич Е. В. Синтез и огнезащитные свойства составов на основе аммонийных металлофосфатов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 135—141.

Модифицированием промышленного огнезащитного состава (ОС) «Метафосил» получены более эффективные, дешевые и экологически безопасные ОС для древесины. Исследовано влияние изменения соотношения нейтрализующих и пленкообразующих агентов на теплоизолирующие и карбонизирующие свойства модифицированных ОС, ответственные за процессы огнезащиты в конденсированной фазе и влияющие на выход летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Показано, что улучшение огнезащитных свойств ОС достигается за счет изменения условий тепло- и массообмена между пламенной зоной и пиролизующейся в конденсированной фазе обработанной ОС древесиной.

Библиогр. 9 назв., ил. 1, табл. 2.

УДК 541.49:546.562

Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Осипович Н. П., Глушенок Г. К., Полозов Г. И. Комплексообразование $\text{Cu}(\text{II})$ с производными пространственно экранированных *о*-дифенолов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 141—147.

Потенциометрическим методом изучены кислотнo-основные свойства и процесс комплексообразования производных пространственно экранированных *о*-дифенолов: (4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенил)тиосульфоната натрия (I), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфанил)-1,2-дигидроксibenзола (II), 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислоты (III), 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил)уксусной кислоты (IV), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2-гидроксиэтилсульфинил)-1,2-дигидроксibenзола (V), 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(2,3-гидроксипро-

пилсульфанил)-1,2-дигидроксibenзола (VI), 2-(3,6-дигидрокси-2,4,5-триметилфенил-сульфанил)уксусной кислоты (VII) и 2-(2,5-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислоты (VIII) с ионами Cu(II) в 50 % водно-этанольном растворе. Комплексы Cu(II) с лигандами I—VI исследованы методами рентгенографии, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и ЭПР, а также проведен их элементный анализ. Установлено, что все комплексы имеют координационные узлы CuO_2S_2 или CuO_4 и характеризуются плоско-квадратной геометрией, за исключением комплекса $\text{Cu}(\text{L}_{\text{IV}})_2$, который имеет октаэдрическую геометрию.

Библиогр. 14 назв., ил. 1, табл. 4.

УДК 541.49+547.796.1

Дегтярик М. М., Богатилов А. Н., Гапоник П. Н. Влияние природы и положения заместителей в тетразольном цикле на синтез и состав комплексных соединений меди(II) // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 147—153.

Выявлены значительные отличия в способности к образованию комплексов в случае солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и изомерных моно- и дизамещенных тетразолов. Показано, что в зависимости от условий синтеза, природы и соотношения исходных реагентов их взаимодействие приводит к соединениям различного, но хорошо воспроизводимого состава с соотношением медь : тетразол от 1 : 1 до 1 : 6.

Библиогр. 15 назв., табл. 3.

УДК 546.185+541.183

Богданова В. В., Радкевич Л. В. Синтез алюмосиликофосфатов и исследование их взаимодействия с ионами стронция и тяжелых металлов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 153—160.

Синтезированы и исследованы физико-химические свойства алюмосиликофосфатов и их сорбционная способность в отношении ионов стронция и тяжелых металлов. Установлен химический механизм сорбции. Определены оптимальные рецептуры сорбентов, избирательно сорбирующих ионы стронция, в том числе и стронция-90, из биологически активных сред.

Библиогр. 15 назв., табл. 4.

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011+537.31

Курган С. В., Башкиров Л. А., Петров Г. С., Клындюк А. И. Исследование физико-химических свойств кобальтитов $\text{R}'_{1-x}\text{R}''_x\text{CoO}_3$ (R', R'' — La, Nd, Gd) // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 160—165.

Синтезированы твердые растворы $\text{R}'_{1-x}\text{R}''_x\text{CoO}_3$ (R', R'' — La, Nd, Gd); $x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0$). На основании рентгеновских данных определены параметры их кристаллической решетки. С использованием четырехзондового метода на воздухе в интервале температур 300—1100 К проведены измерения электропроводности спеченных поликристаллических образцов на постоянном токе. Измерено термическое расширение образцов. При комнатной температуре в интервале частот 400—900 см^{-1} получены ИК-спектры твердых растворов кобальтитов лантана, неодима, гадолиния. Проанализирована зависимость изученных свойств твердых растворов от природы редкоземельного элемента, его содержания в образце и параметров кристаллической структуры.

Библиогр. 15 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 546.28:539.211

Усенко А. Е., Хижняк Е. А., Юхневич А. В. Морфология поверхности монокристаллов кремния, формирующаяся при растворении в полирующих кислотных травителях // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 165—169.

Представлены результаты сравнительного изучения морфологии поверхности (001) кремния, формирующейся при растворении в широко применяемых травителях на основе $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (в диапазоне, расширенном в сторону низких концентраций HNO_3) и малоизученных растворах, содержащих $\text{HF}-\text{KMnO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Выявлена зависимость полирующих свойств травителей от содержания окисляющего компонента. Сравнение полирующих свойств указанных травителей осуществляли путем анализа статистического распределения параметров элементов рельефа (высоты и ширины неровностей) травленной поверхности.

Библиогр. 5 назв., ил. 4.

УДК 547.796.1

Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н. Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 169—175.

На основании данных, полученных при исследовании методом инфракрасной спектроскопии многочисленных N-моно- и N,C-дизамещенных тетразолов и их комплексных соединений с солями двухвалентной меди, предложен оригинальный подход для идентификации положения заместителя в цикле. Выделен ряд полос поглощения, по положению которых можно судить о некоторых особенностях координации тетразольных циклов и строении комплексных соединений.

Библиогр. 22 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 546.742'39'185

Селевич А. Ф., Круль Г. Л., Лесникович А. И. Синтез фосфатов никеля в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 175—182.

В ходе исследования термического взаимодействия в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ установлено образование двух новых соединений: $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -I и $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -II. Показано, что $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -I (пр. гр. $P2_1/n$, $a = 11,188(3) \text{ \AA}$; $b = 12,702(2) \text{ \AA}$; $c = 7,729(2) \text{ \AA}$; $\beta = 101,40(2)^\circ$) изоструктурен полифосфатам семейства $\text{M}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}$. $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -II имеет слоистую структуру и во влажной атмосфере поглощает воду с образованием дигидрата. Установлено, что при 300°C в системе последовательно кристаллизуются: $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$ -II, ромбический, а затем орторомбический $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$, циклотетрафосфат $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Библиогр. 13 назв., ил. 1, табл. 5.

УДК 546.28:539.211

Хижняк Е. А., Усенко А. Е., Юхневич А. В. Влияние состава щелочных растворов на особенности травления монокристаллического кремния // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 182—187.

Изучено влияние условий подготовки поверхности и состава травителей на основе гидроксида калия на особенности травления поверхности $\text{Si}(100)$. Установлен характер влияния предварительной подготовки поверхности, температуры, состава и концентрации компонентов травителей на микро- и наноморфологию изучаемой поверхности. Выбраны составы травителей и технология подготовки исходной поверхности, обеспечивающие оптимальные скорость травления и качество поверхности кремния.

Библиогр. 9 назв., ил. 3.

УДК 544.6:544.526.5

Крутько Е. Н., Копыл А. П., Крутько В. К., Кулак А. И. Электроосаждение фотокаталитически активных композиционных покрытий на основе фосфатов кальция и диоксида титана // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 187—192.

Получены композиционные фотокаталитически активные покрытия, состоящие из электрохимически осажденного на поверхность нержавеющей стали фосфатно-кальциевого носителя, модифицированного диоксидом титана, который нанесен либо электрофоретическим методом, либо гидролитическим разложением тетрабутоксититана. Установлено, что использование электрофоретического метода осаждения частиц диоксида титана (Hombikat UV100) обеспечивает высокую фотокаталитическую активность композиционных покрытий, однако низкий уровень адгезии таких частиц к фосфатной матрице существенно ограничивает их практическое применение, в то время как использование гидролитического метода нанесения TiO_2 позволяет получать композиционные покрытия, характеризующиеся высокой адгезией, механической прочностью и удовлетворительной фотокаталитической активностью.

Библиогр. 7 назв., ил. 4.

УДК 541.145

Скорб Е. В., Бык Т. В., Соколов В. Г., Гаевская Т. В., Свиридов Д. В. Фотоактивирование пленок аморфного гидратированного диоксида титана по отношению к процессам химического осаждения металлов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 192—195.

Показана возможность получения каталитически активных в реакциях восстановления металлов из растворов частиц с использованием фотоактивных пленок гидратированного диоксида титана, содержащих адсорбированные ионы металла и дырочный акцептор. С использованием фотоэлектрохимических методов и рентгенофотолитической спектроскопии исследован механизм формирования скрытого изображения в указанных фоточувствительных системах, открывающий возможность высокотехнологичного одностадийного формирования металлических рисунков микронного разрешения.

Библиограф. 3 назв., ил. 4.

УДК 621.792.3

Рева О. В., Воробьева Т. Н., Петраков А. В., Дудин П. В. Контактное осаждение меди из раствора на порошке железа для получения композитов методом спекания // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 196—202.

Изучена кинетика реакции контактного осаждения меди на порошке железа. Установлено, что эта реакция сопровождается сверхстехиометрическим растворением железа с выделением водорода, которое интенсифицируется вследствие образования гальванопары медь — железо и особенно заметно при увеличении концентрации ионов меди в растворе. Выявлено существенное влияние на скорость реакции морфологии поверхности частиц порошка железа. Показано, что в результате реакции контактного обмена образуются композиционные частицы Cu—Fe с содержанием меди 4—15 ат. %, спекание которых обеспечивает формирование однородного микропористого материала, обладающего высокой механической прочностью.

Библиогр. 6 назв., ил. 4.

УДК 621.357.7:535.33

Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С. Кристаллическая структура и термическое поведение сплавов кобальт — бор // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 202—208.

Исследованы химический и фазовый состав, структура электрохимически осажденных в присутствии декагидрокловодекабората натрия (I) и морфолин-борана (II) пленок кобальт — бор. Показано, что в присутствии соединения (I) можно получать сплавы Co—B с содержанием бора ~ 22 ат. %, в присутствии (II) — до ~ 10 ат. %. При увеличении содержания неметаллического компонента кристаллическая структура пленок кобальт — бор трансформируется из поликристаллической в рентгеноаморфную в присутствии (I), и в смесь поликристаллической и аморфной фаз в присутствии (II). Увеличение содержания бора препятствует окислению кобальта при термообработке. Прогрев аморфных сплавов Co—B на воздухе приводит к выходу бора на поверхность, его окислению и испарению в виде оксида B_2O_3 , в инертной атмосфере — к образованию боридов кобальта Co_3B и Co_3B_2 . Установлен характер влияния структуры и фазового состава пленок кобальт — бор на их микротвердость и контактное сопротивление.

Библиогр. 9 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 541.135

Великанова И. А., Иванова Н. П., Жарский И. М., Дроздович В. Б. Влияние материала и способа подготовки подложки на электрохимическую активность электродов, модифицированных иридием // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 208—212.

Показано, что на электрохимическое поведение электродов с активным покрытием на основе диоксида иридия существенное влияние оказывает материал и способ подготовки подложки. Наибольшей электрокаталитической активностью обладает электрод, сформированный на титане, прошедшем предварительную катодную обработку ($Ir/Ti_{кат}$), а наибольшей коррозионной стойкостью — иридиево-танталовый электрод. Для электродов Ir/Ta , $Ir/Ti_{кат}$ и Ir/Ti характерна замедленная электрохимическая стадия, а для иридиево-титанового, сформированного на пористом титане ($Ir/Ti_{пор}$) — диффузионная стадия. В условиях стационарной поляризации наибольшей стабильностью обладает $Ir/Ti_{пор}$ -электрод.

Библиогр. 14 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 628.349:66.081.3

Жукова И. Л., Орехова С. Е., Хмылко Л. И. Механизм сорбции катионов металлов модифицированной древесиной // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 212—216.

Исследованы процессы фосфорилирования древесных опилок в водных растворах, содержащих мочевины и фосфорную кислоту. Установлено, что полученные материалы обладают достаточно высокой обменно-сорбционной емкостью по катионам различных металлов. Анализ литературных данных, а также результаты исследования сорбционных материалов различными методами позволили предложить механизм фосфорилирования древесины и сорбции катионов металлов модифицированной древесиной.

Библиогр. 5 назв., ил. 4, табл. 1.

УДК 544.723:546.284'161-32'33

Брановицкая Н. В., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. Сорбция воды и фтороводорода при синтезе дисперсного фторосиликата натрия // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 217—220.

Установлено, что воздушно-сухие образцы синтезируемого из концентрированных растворов H_2SiF_6 и NaCl гексафторосиликата натрия содержат до 17 масс. % воды, а также плавиковую кислоту, которые судя по результатам химического и дериватографического анализа полностью удаляются при прогреве образцов Na_2SiF_6 до 200 °С. Содержание кремниевой кислоты в образцах не превышает 0,3 масс. %, а соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ приблизительно равно 200. Высказано предположение об образовании на поверхности частиц Na_2SiF_6 достаточно протяженного слоя кремнегеля, который удерживает воду.

Библиогр. 12 назв., табл. 2.

УДК 677.529:661.183

Невар Т. Н., Савицкая Т. А., Сергей Е. В., Гриншпан Д. Д. Особенности адсорбции красителя метиленового голубого на углеродных энтеросорбентах // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 221—225.

Установлено, что величина и скорость адсорбции красителя метиленового голубого (МГ) на различных углеродных энтеросорбентах зависят не только от характеристик пористой структуры адсорбентов и температуры, но и от взаимодействия МГ с полимерными связующими, которые используются для изготовления лекарственных форм угля. Для всех образцов определены константы уравнения Ленгмюра и рассчитан объем адсорбированных молекул красителя. Показано, что не вся поверхность угля занята молекулами МГ, но в случае угля, модифицированного новым водорастворимым производным целлюлозы (ВРПЦ), адсорбционная активность повышена за счет специфического взаимодействия полимера с красителем. Полученные данные позволяют прогнозировать повышение эффективности лечебного действия угольных энтеросорбентов при использовании ВРПЦ в качестве связующего для изготовления их лекарственных форм.

Библиогр. 5 назв., ил. 4, табл. 2.

УДК 544.723:546.41'161

Войтенко С. И., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г. Сорбционные свойства дисперсного фторида кальция // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 225—228.

Взаимодействием плавиковой кислоты с карбонатом кальция синтезированы образцы дисперсного фторида кальция. Химическая индивидуальность вещества подтверждена рентгенофазовым анализом. Установлено, что синтезированный CaF_2 может удерживать значительные количества воды и фтороводорода. Методом тепловой десорбции аргона определена удельная поверхность фторида кальция (59 ± 1) $\text{м}^2/\text{г}$ и получена оценка размера частиц по БЭТ (33 нм). Исследована сорбционная способность дисперсного фторида кальция по отношению к парам воды. Экспериментально найденная предельная адсорбция воды (31,6 мг/г) практически не отличается от рассчитанной для плотного монослоя.

Библиогр. 9 назв.

УДК 378.1

Курило И. И., Орехова С. Е., Дудчик Г. П. Анализ результатов контроля «выживаемости» знаний по курсу «Теоретические основы химии» у студентов I—III курсов БГТУ // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 231—235.

Обсуждены межпредметные связи, результаты контроля и последующего анализа «выживаемости» знаний по курсу «Теоретические основы химии» у студентов хими-

ко-технологических специальностей первых трех курсов университета. Рассмотрены условия, необходимые для активизации усвоения вузовских программ по фундаментальным химическим дисциплинам.

Ил. 3.

УДК 539.2+541.18

Сергеева О. В. **Отбор содержания спецкурса «Избранные главы нанохимии» для студентов химического факультета университета** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 236—240.

Изложены концепция, принципы отбора материала и краткое содержание основных разделов программы спецкурса «Избранные главы нанохимии» для студентов старших курсов и магистрантов химического факультета, специализирующихся в области неорганической химии и химии твердого тела.

УДК 378.016

Халецкий В. А., Басов С. В. **Особенности преподавания электрохимии студентам инженерных специальностей вузов** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 241—244.

Статья посвящена разработке предметного содержания раздела «Электрохимия» курса общей химии, который преподается в Брестском государственном техническом университете для студентов инженерных специальностей. Учебный материал структурирован по его значимости для понимания сущности электрохимических явлений (общетеоретический аспект) и по его практическому применению (прикладной аспект), кроме того, он содержит исторические и экологические сведения. В лабораторные работы включено много опытов, отличающихся как по уровню сложности, так и по специализации, что позволяет персонифицировать задания. Для контроля самостоятельной работы студентам предлагаются расчетные задачи различных типов.

Библиогр. 12 назв.

УДК 54:004.738.52

Рагойша А. А. **Обучение студентов-химиков навыкам работы с онлайн-научными публикациями** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 244—247.

Обсуждается содержание раздела, посвященного обучению навыкам работы с онлайн-новыми публикациями, курса «Поиск химической информации в электронных базах данных и в Интернете». В этом разделе студенты изучают структуру библиографических и реферативных баз данных и электронных журналов, знакомятся с важнейшими онлайн-архивами научных статей, навигационными инструментами, обучаются алгоритмам решения ряда поисковых задач (обнаружение сайта научного журнала, извлечение публикации по известному библиографическому описанию или по его фрагменту), проводят тематический поиск и анализ степени достоверности информационного источника.

Библиогр. 5 назв.

УДК 378:54

Савицкая Т. А., Черепенников М. Б. **Количественная сторона конструирования морфологии рейтинга** // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 247—253.

На основе опыта использования рейтинговой системы оценки знаний студентов по дисциплине «Коллоидная химия» с учетом литературных данных обсуждена количес-

твенная сторона морфологии рейтинга, т. е. вклад составляющих рейтинга (работы в семестре и на экзамене) в итоговую отметку по дисциплине. Показано, что доля вклада работы в семестре должна быть не менее 60 %.

Библиогр. 6 назв., ил. 1, табл. 4.

УДК 378.147:54

Дудчик Г. П., Орехова С. Е. Некоторые проблемы использования тестирования по химии на вступительных испытаниях в вузах // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 253—257.

Обсуждаются особенности тестирования как метода контроля знаний на вступительных испытаниях по химии в вузах и проблемы, возникающие в процессе обучения у студентов I курса, имеющих различный уровень школьной подготовки по химии.

Библиогр. 3 назв.

УДК 378.4(474.5-25)

Киркутите-Алекнене И., Бигелене Д., Салицкайте-Буникене Л. Анализ учебников по химии для общеобразовательных школ Литвы: основные принципы их подготовки и оценки // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 258—262.

Рассмотрены основные этапы и главные принципы разработки и оценки учебников. Проанализирована ситуация с учебниками по химии для общеобразовательных школ Литвы. Предложены направления совершенствования существующих школьных учебников по химии.

Библиогр. 7 назв.

УДК 37.016:54

Василевская Е. И., Свиридова Т. В. Организация самостоятельной работы студентов при изучении курса общей и неорганической химии в классическом университете // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 262—267.

Рассмотрены особенности организации самостоятельной работы студентов по курсу общей и неорганической химии на химическом факультете БГУ при сохранении стандартных форм обучения (лекции, лабораторные, семинарские и практические занятия). Проанализирована роль дидактических материалов в создании образовательной среды для самообучения.

Библиогр. 17 назв.

УДК 37.016:54

Швиркстс Я., Цедере Д. Реализация принципа целенаправленности в высшем химическом образовании // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 267—270.

Рассмотрены возможности получения образования на химическом факультете Латвийского университета при обучении по академическим и профессиональным программам. Программы обучения направлены на подготовку специалистов в соответствии с приоритетами государственной социально-экономической политики и имеют научно-прикладной характер.

УДК 378.4

Цедере Д., Прикшане А. Совершенствование организации изучения органической химии студентами нехимических специальностей // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 270—273.

Для повышения эффективности обучения разработана модель организации изучения органической химии для подготовки бакалавров по биологии, оптометрии, фармации и другим нехимическим специальностям, направленная на формирование понимания общих закономерностей и взаимосвязи между строением и свойствами соединений. Курс построен по модульному принципу.

Библиогр. 9 назв.

УДК 378.1

Шишонок М. В., Круль Л. П. Анализ патентов как форма творческой работы студентов // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 274—277.

Предложена новая форма контролируемой самостоятельной работы студентов — анализ патентов. Результаты работы оформляются в виде аналитического обзора, включающего заглавие, актуальность проблемы, суть и достоинства предлагаемого решения, формулировку научных принципов, на которых базируется новое изобретение, а также соответствующие уравнения химических реакций. Самостоятельное определение студентом законов и реакций, обеспечивших решение практической задачи, является инновацией. В результате студент может ощутить связь фундаментальных дисциплин и современных разработок. Предпочтительна иллюстрация текстового описания анимацией.

Библиогр. 2 назв., ил. 2.

УДК 54(075.8)

Кулиев С. И., Белохвостов А. А. Учебно-методический комплекс «Химический атлас» как средство реализации межпредметных связей в химии // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 3. Минск, 2006. С. 277—280.

Рассматривается проблема реализации межпредметных связей при изучении дисциплин химического цикла. Описаны принципы создания электронного учебника со структурой, которая позволяет использовать его при изучении всех химических дисциплин. Приведены психолого-педагогические аспекты создания электронных учебных материалов по химии. Проанализированы преимущества и недостатки тестового контроля знаний как составной части предлагаемого комплекса.

Библиогр. 3 назв., ил. 1.

ABSTRACTS

Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S. **About calculation of hydrogen atoms position of hydroxyl groups in X-ray analysis** // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 9—14.

The work is devoted to the question how to estimate the H atom of the OH groups positions by calculating methods. Calculations for four test inorganic salts with experimentally determined H atom positions of the OH groups have been performed with the usage of SHELXL and WINGX (M. Nardelli algorithm) packages. It was shown that the results obtained with SHELXL program are more adequate in comparison with those obtained by M. Nardelli algorithm. Effect of inaccuracy in calculated H atom positions on the expected characteristics of hydrogen bonds is analyzed.

Skorb E. V., Branitsky G. A., Sviridov D. V. **Photocatalytic activity and hydrophilicity of the TiO₂—SiO₂ composite films** // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 14—17.

Three different methods of obtaining the TiO₂—SiO₂ composite films were elaborated. The structure of the surfaces of the films was studied. Their self-cleaning properties were investigated employing the photodegradation of adsorbed dyes as the probing reaction. It has been shown that the films deposited from the mixture of polybutoxititanium with SiO₂ alcisol exhibit extremely high photocatalytic activity and hydrophilicity.

Khairullina A. Ya., Olshanskaya T. V., Bui L. M., Babenka V. A., Saskavets Ya. B. **Optics of planar metal — oxide nanostructures** // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 17—23.

Novel optical properties of metal-based nanostructured granular monolayers were revealed. It was demonstrated that the optical absorption and scattering of thin copper-based nanostructures is non-monotonously dependent on the particle packing density. Stimulated luminescence of Cu and Ni nanostructures due to shells of oxides appears to be enhanced by the effect of «hot dots» on the particles surface. The effect appears to be maximal in plasmon resonance spectral range and in absorption bands of substrate when nanoparticles are joint to form the chains. Strong anisotropy of light scattering was found when Ni structures were deposited in magnetic field. New possibilities for optical diagnostics of structure, morphology and chemical composition of nanostructures were demonstrated that can be considered as a nondestructive and effective alternative to conventional diagnostic tools.

Klyahina N. A., Terpiy D. N. **Conditions for the transference of a dispersed material and formation of high-melting compound films in the ion-plasma systems** // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 23—26.

Tantalum boride films were obtained by high-frequency magnetrons sputtering of a target baked from TaB₂ powder. During deposition the pressure of the operating gas was varied. As a result, the films were formed which differed in thickness and composition.

Basing on the results of modeling by Monte-Carlo method of the transference of dispersed target atoms, the attempt to explain the nature of such changes was made.

Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A. Study of geometry and electronic structure of Ag_n^- clusters ($n = 11, 17$) // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 27—32.

The assignment of previously unknown structures of anionic silver clusters Ag_{11}^- and Ag_{17}^- has been made using recently developed S2LYP functional. The calculated geometrical parameters of Ag_{11}^- and Ag_{17}^- clusters as well as the geometries of earlier established clusters Ag_{3-10}^- have been compared with the geometrical characteristics of anionic sodium clusters. The structures of anionic silver and sodium clusters have been found very similar. The difference has been observed in the case of tetra- and decamers only. Method based on analogy of structures of anionic sodium and silver clusters has been found effective for identification of silver cluster structures.

Stognij A. I., Novitskii N. N., Yanushkevich K. I., Pankov V. V., Pashkevich M. V. Features of the initial stage of growth of thin cobalt films received by ion beam sputter technique // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 32—37.

Cobalt films with thickness up to 10 nm have been deposited by ion beam sputter technique onto the surface of substrates of thermally oxidized silicon (100). The results show that ion beam sputter deposition of cobalt initially leads to the formation of a continuous film with a thickness up to 2 nm. This film remains stable if the deposition process is terminated. Thicker coatings may separate, upon termination of the deposition process, into isolated grains with a height up to 6 nm.

Azarko V. A., Agabekov V. E., Mikhailovskii Yu. K., Makhnach S. A., Shirokii V. L., Potkin V. I. Photochemical transformations of cobalt and copper acetylacetonate derivatives in thin film state // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 37—42.

For acetylacetonate, tri-fluoroacetylacetonate, benzoylacetonate of cobalt(II) and copper(II) and thenoyl-tri-fluoroacetonate, monoinimine acetate, imine tri-fluoroacetonate of copper(II), as well as copper(I) phenylacetylenide, it has been shown, that films with good adhesion to siall (pyroceram), quartz and silicon substrates are formed by thermal vacuum deposition (sublimation) of the compounds. Phototransformation of cobalt and copper acetylacetonate derivatives in thin film state have been studied for the first time by UV and IR spectroscopy. It has been shown that kinetics of the processes follows the reversible first-order reaction equation with the sum rate constant of direct and inverse reaction being in the range of $(1-4) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. It has been found that thin ($\leq 10 \text{ nm}$) layers of cobalt and copper are formed while scanning the films of cobalt(II) and copper(II) acetylacetonates and copper(I) phenylacetylenide with focused laser beam.

Kouznetsova T. F., Ratsko A. I. Effect of template — matrix interaction on forming mesoporous $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 42—48.

Isotherms of tetrachloromethane vapor adsorption/desorption on porous $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples prepared by the thermal decomposition of bayerite precipitated in the presence of some hydroxybenzenes were obtained. It was demonstrated that the templated precipitation of $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ leads to changes in the shapes of adsorption isotherms and hysteresis loops resulting from the fundamental changes in the pore shape of the adsorbents formed.

Ulyanova T. M., Paemurd E. S., Krutsko N. P., Zonov Yu. G. Structure and properties of nanocrystal fibers Y_2O_3 — Al_2O_3 // Sviridov readings. Iss. 3 Minsk. 2006. P. 48—53.

The formation processes of fibrous materials on the base of Y_2O_3 — Al_2O_3 with different ratio of components have been studied. It was established that the nanocrystalline chemical compounds such as $Y_3Al_5O_{12}$ with the cubic structure and $Y_4Al_2O_9$ with the monoclinic system were formed in the fibers at 750—800 °C. It was shown that the changes in crystalline and micro structure correlate with physical-chemical properties of the synthesized bicomponent fibers. The carried out investigation permits to produce bicomponent nanostructured fibrous materials Y_2O_3 — Al_2O_3 with definite composition and properties.

Bokshits Yu. V., Petrovskaya N. N., Osipovich N. P., Shevchenko G. P. Forming bimetallic Cu—Ag nanoparticles by contact reduction // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 53—57.

The process of silver ion contact reduction on copper nanoparticles with different sizes was studied, and the conditions of this process are specified in the paper. Using spectroscopic, electron-microscopic and electrochemical methods of investigation, it was shown that the reduction results in the formation of the particles with Cu(core)—Ag(shell) structure, but the silver layer growing on the surface of copper particles is not a continuous one. The value of optical density and the position of the maxima in the region of plasmon resonances of the both metals forming the core-shell structure were shown to depend on the molar fraction of each of the metals.

Nichick M. N., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Kukhta A. V. Interphase synthesis of the silver-gold colloids and polymer composites created on their base // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 58—63.

Silver and gold nanoparticles and composites on their base with poly-(epoxypropyl)-carbasole were prepared by interphase interaction. Some properties of colloidal solutions and of the prepared polymer and metal containing thin films were investigated. It was shown, that interaction of nanoparticles and polymer functional groups is determined by the conditions of a polymer addition.

Gurin V. S., Poroshkov V. P., Alekseenko A. A., Zolotovskaya S. A., Yumashev K. V. Synthesis of copper selenide nanoparticles in glasses for new optical materials // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 63—67.

The technology of quartz sol-gel glasses fabrication with incorporation of copper selenide nanoparticles developed by the authors is described in the progress of new optical materials production. Formation of the nanoparticles in SiO_2 matrix is studied by electron microscopy and optical spectroscopy. Pathways to control optical features of the glasses (spectral position and intensity of the near IR absorption band) is demonstrated. The IR absorption provides perspective application of the glasses as optical filters and passive mode-locking elements in lasers.

Musckaya O. N., Lesnikovich L. A., Kulak A. I., Trofimova I. V., Krutsko V. K., Yurkshtovich T. L., Belyaev S. A. Film composite materials based on nanocrystalline hydroxyapatite and phosphorylated cellulose // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 68—72.

New method of preparation of composite materials based on nanocrystalline hydroxyapatite and cellulose (nonphosphorylated and phosphorylated) has been elaborated.

The chemical interaction between hydroxyapatite and phosphorylated cellulose was investigated by IR-spectroscopy. The morphology of the composites has been determined by scanning electron microscopy. It has been shown that the nanocrystalline hydroxyapatite coatings on cellulose fibers of all types are uniform and dense.

Kudlash A. N., Vorobyova S. A., Lesnikovich A. I., Kukhta A. V. Interphase synthesis and properties of cadmium sulfide colloidal dispersions // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 72—78.

Cadmium sulfide colloidal dispersions have been synthesized using the facilities of one-stage preparing by the interphase reaction of cadmium oleate and sodium sulfide or hydrogen sulfide. The composition, morphology of the colloid's dispersive phase and optical properties of colloid solutions have been investigated by transmission electron microscopy, X-ray analysis and optical spectroscopy. It has been shown that the dispersive phase of the prepared colloidal solution consists of spherical particles of cubic CdS corresponding to a 2—3 nm range. The spectral positions of the absorption and luminescence bands are characterized by the presence of maxima at 310 nm and 520 nm respectively.

Potapenko L. T., Fedutik Yu. A., Chernyavskaya A. A., Shishko G. V., Loginova N. V., Shevchenko G. P. Coating silver particles with silica // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 79—83.

The formation of silica shells on silver particles was investigated. Their formation was shown to be defined not only by the chemical nature and concentration of silica precursor, but also by sizes of silver particles and their synthesis conditions (the reductant type, the nature of the stabilizer, etc.).

Kekalo K. A., Zhavnerko G. K., Agabekov V. E. Thin-film magnetic compositions // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 84—87.

The possibility to form polyelectrolyte — magnetite systems containing up to 25 layers of magnetite alternated with polycations polydiallyldimethylammonium chloride (PDMA) or polyallylamine hydrochloride (PAH) with a total thickness of about 250 nm on the surface of various materials (silicon, metallized foil) by the method of layer-by-layer assembly has been shown. This approach allows it to generate very thin layers of magnetite which it is impossible to create by other methods. On the basis of ferrofluids added in glutinous emulsions, composite magnetic films (1—5 μm thick) suitable for magnetic identification have been designed. The developed films possess residual magnetization (360 Oe) and keep gluing properties which are sufficient for gluing metallized foil with holographic image and a paper.

Sankevich N. A., Gayshun V. E., Bozhko O. V., Semchenko A. V., Sidsky V. V., Mechkovskiy S. A. Protolytic and cation-exchange characteristics of the composite materials based on the superfine SiO_2 and Fe_3O_4 // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 88—92.

The effect of the constituents ratio in the hybrid sorbent based on the superfine SiO_2 and Fe_3O_4 , obtained by the sol-gel method, and on the ion-exchange absorption of Cs^+ , Sr^{2+} и Pb^{2+} ions together with the protolytic liquid phase properties has been studied. The Gregor function features at the exchange of the proton with the metal ions were investigated. The cooperative parameters in the process of metal ions transfer were determined. The contribution of metal ion hardness and charge into sorption capacity and

selectivity has been evaluated. The exclusively high Pb^{2+} affinity to the hybrid sorbents of the of $\text{SiO}_2\text{—Fe}_3\text{O}_4$ type has been shown.

Kitikova N. V., Shashkova I. L., Zonov Yu. G., Ratsko A. I. Peculiarities of interaction of calcium deficient hydroxyapatite and lead(II) ions in solution // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 93—98.

Calcium deficient hydroxyapatites with molar ratio from 1,33 to 1,60 were prepared by precipitation from solutions at different reagent concentrations and reaction time. The synthesized samples were studied by IRS, XRD and chemical methods. It was determined that in the dilute solutions or at rapid precipitation the substitution of PO_4^{3-} -ions by HPO_4^{2-} -ions occurs. In the saturated solutions or at slow precipitation the mixture of poorly crystallized hydroxyapatite and calcium hydrophosphate is formed. The investigation of lead-ion extraction from solutions showed that in the latter case hydroxyapatite interacts by heterogeneous chemical reaction which provides maximum uptake value.

Selevich A. F., Lesnikovich A. I. Crystallization of praseodymium phosphates in the $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ system // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 98—102.

Using the thin-layer technique, phase equilibria in the open $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ system have been studied within the temperature range of 20—300 °C at the molar ratio $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Pr}_2\text{O}_3 = (3\text{—}10) : 1$. Three praseodymium phosphates, such as hydrated monophosphate $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, polyphosphate $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3$ (form I) and ultraphosphate $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ (form I), have been synthesized. It is found that the increase in temperature causes a consecutive crystallization of praseodymium phosphates in the following order: $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{PO}_3)_3\text{-I}$ and $\text{PrP}_5\text{O}_{14}\text{-I}$.

Selevich K. A., Ivashkevich L. S., Selevich A. F. Crystal structure of $\beta\text{-FeHP}_2\text{O}_7$ // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 102—106.

Crystal structure of FeHP_2O_7 has been determined from X-ray powder diffraction data. It was found that the investigated compound is isostructural with the β -form of MnHP_2O_7 . Structural characteristics of $\beta\text{-FeHP}_2\text{O}_7$ are given.

Kobets A. V., Reva O. V., Vorobyova T. N., Lee Hong Kee, Koo Seok Bon. Glass surface modification for increasing the adhesion strength of copper and nickel films deposited from solutions // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 107—112.

The method of glass surface modification, which provides the increase in adhesion of copper and nickel films 2—3 μm in thickness deposited from solutions was developed. The method includes the $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticle layer formation on the glass surface by its treatment in polysilicic acid solution. It is shown, that the increase in adhesion of copper and nickel film is provided by chemical interaction between metal atoms and active groups of $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles together with the increase in a surface boundary between the metal film and the glass substrate.

Shitchkova T. A., Emello G. G., Bashkirov L. A. The investigation of solid solution properties in a system of manganites $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3\text{—}x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ synthesized by sol-gel method // Sviridov reading. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 112—116.

The solid solutions in binary system of rare-earth element manganites $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3\text{—}x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0$) have been synthesized

using developed sol-gel method. The crystal structure, specific magnetization of saturation, ferromagnetic-paramagnetic phase transition temperature (T_c) and electrical resistance for synthesized solid solutions were investigated. The specific magnetization of saturation measured at 100 K (σ_{100}) and T_c for synthesized by sol-gel method and annealed at 900—1100 °C for 1 h solid solutions at any x were higher than this characteristics for the samples of the same solid solutions obtained by ceramic method (after 6 h heating at 1200 °C).

Grushevich E. V., Selevich A. F., Lesnikovich A. I. Crystallization of alkaline earth metal phosphates in the ammonium polyphosphate melt // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 117—121.

Thermal behaviour of the systems $MO-NH_4PO_3$ where $M = Mg, Ca, Sr, Ba$, within the temperature range of 300—500 °C has been investigated. General rules of metal phosphates formation have been established. Conditions of formation for four new polyphosphates $Mg(NH_4)_2(PO_3)_4$, $Ca(NH_4)_2(PO_3)_4$, $Ba(NH_4)_4(PO_3)_6$ and $Ba_2NH_4(PO_3)_5$ have been elaborated. The effect of the radius of an alkaline earth metal cation on composition of crystallizing double metal-ammonium phosphates has been revealed.

Shevchenko G. P., Fedutik Yu. A., Prudnikov A. V., Odzhaev V. B., Gorbachuk N. I., Adakimchik A. V. Synthesis and properties of the MnO_2 (core)—PSS/PAH—Ni(shell) heterostructures // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 121—126.

Conditions and techniques for the formation of monodisperse $MnCO_3$, MnO_2 particles and heterostructures representing MnO_2 particles covered by Ni shell are developed. The obtained samples were investigated by SEM, TEM, EXD methods and their conductivity was determined. A significant growth in electroconductivity of these heterostructures in the region of their percolation threshold (up to 4 orders) has been discovered, that makes these materials perspective for gas sensor creation.

Shumilin V. A., Korytko O. V., Proleskovsky Yu. A., Sobchenko V. A. Synthesis, structure and ion-exchange properties of matrix ferrocyanides of the transitive metals // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 127—131.

The new method of synthesis of matrix ferrocyanides is offered. The role of a matrix (nucleus) is carried out by normal iron, copper, cobalt and zinc ferrocyanides; peripheral area consists of $KFe[Fe(CN)_6]$, carrying the basic function on ^{137}Cs ions fixing. Experimental researches on modelling solution have shown, that for all types of the investigated preparations there are compositions with positive extreme values of distribution factors of ^{137}Cs ions. It is established that preparations with matrixes of normal copper and zinc ferrocyanides possess the greatest efficiency blocking of ^{137}Cs with a factor of distribution $K_d = (1,5-2,5) \cdot 10^5$ ml/g in static conditions during 10 min of contact time. Experimental results on blockings of ^{137}Cs ions in an organism of white rats are discussed.

Akischeva J. N., Sagintaeva J. I., Kasenova Sh. B., Kasenov B. K., Mystaphin E. S., Behturganov J. S., Akubaeva M. A. Synthesis of new manganites $DyM^I SrMn_2O_6$ ($M^I - Li, Na, K, Cs$), their structure and thermodynamic properties // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 131—135.

New manganites $DyM^I SrMn_2O_6$ ($M^I - Li, Na, K, Cs$) have been synthesized for the first time and their crystalline structure was determined by RXA method. It was shown that

they have tetragonal structure. Their heat capacities were determined in a range of 173–623 K and the equations $C_p^\circ = f(T)$ were derived. For all the investigated compounds the phase transitions of the II kind were found.

Bogdanova V. V., Kobets O. I., Banasevich E. V. Synthesis and fire-retarding properties of compositions on the basis of ammonium metal phosphates // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 135–141.

The influence of a nature and a ratio of components in a synthetic preparation containing double ammonium metal phosphates on its fire-retarding properties is investigated. The formula of not scarce and effective composition is developed, in which the complex mechanism of fire retardation control is realized which includes favourable conditions for heat and mass exchange between flame and timber together with the evolving of volatile of inhibitors fire into gaseous phase.

Kovalchuk T. V., Loginova N. V., Osipovich N. P., Glushonok G. K., Polozov G. I. Complexation of Cu(II) with derivatives of sterically hindered *o*-diphenols // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 141–147.

The acid-base properties of derivatives of sterically hindered *o*-diphenols such as sodium[4,6-di(*tert*-butyl)-2,3-dihydroxyphenyl]thiosulfonate (I), 4,6-di(*tert*-butyl)-3-(2-hydroxyethylsulfanyl)-1,2 benzenediol (II), 2-[4,6-di(*tert*-butyl)-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl]acetic acid (III), 2-[4,6-di(*tert*-butyl)-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl]acetic acid (IV), 4,6-di(*tert*-butyl)-3-(2-hydroxyethylsulfanyl)-1,2-benzendiol (V), 4,6-di(*tert*-butyl)-3-(2,3-dihydroxypropylsulfanyl)-1,2-benzendiol (VI), 2-(3,6-dihydroxy-2,4,5-trimethylphenylsulfanyl)acetic acid (VII), 2-(2,5-dihydroxyphenylsulfanyl)acetic acid (VIII) and their complexation with Cu(II) ions have been investigated by potentiometric titration method in 50 % ethanol-water media. Complexes of I–VI with Cu(II) were characterized by means of X-ray powder diffraction, elemental analysis, TG/DTA, FT-IR, EPR. According to the data obtained, these complexes have CuO_2S_2 or CuO_4 coordination mode and square-planar geometry with the exception of $\text{Cu}(\text{L}_{\text{IV}})_2$ complex (octahedral geometry).

Degtyarik M. M., Bogatkov A. N., Gaponik P. N. The role of the nature and position of substituents in the tetrazoles cycle on the syntesis and composition of copper(II) complex compounds // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 147–153.

Significant differences in the ability to form complexes of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts with isomeric mono- and disubstituted tetrazoles have been revealed. Depending on the synthesis conditions and on the nature and ratio of reagents, their interaction yields compounds of various but well reproducible composition with copper : tetrazole ratio in the range from 1 : 1 to 1 : 6.

Bogdanova V. V., Radkevich L. V. Synthesis of alumosilicophosphates and research of their interaction with ions of strontium and heavy metals // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 153–160.

The synthesis of alumosilicophosphates is carried out and their physical-chemical properties and the sorption of strontium and heavy metal ions are investigated. The chemical mechanism of sorption for the synthesized products is shown. The optimal compositions of sorbents which can selectively adsorb strontium ions from biologically active liquids are determined.

Kurhan S. V., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Klyndziuk A. I. Study of physicochemical properties of cobaltites $R'_{1-x}R''_x\text{CoO}_3$ (R', R'' — La, Nd, Gd) // Sviridov reading. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 160—165.

Synthesis of solid solutions $R'_{1-x}R''_x\text{CoO}_3$ (R', R'' — La, Nd, Gd); $x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0$) was conducted. Crystal lattice parameters were calculated on the basis of X-ray data. D. c. electrical conductivity measurements of the sintered polycrystalline tablets were carried out in air in the 300—1100 K temperature range by four zond-probe method. Thermal expansion of the samples was also measured. IR-spectra of solid solutions of lanthanum, neodymium, gadolinium cobaltites were studied at room temperature within 400—900 cm^{-1} frequencies. Dependence of the obtained results on a nature of rare-earth element, its content in a sample and crystal structure parameters were analyzed.

Usenko A. E., Khizhnyak E. A., Yukhnovich A. V. Morphology of silicon single-crystal surface formed as a result of dissolution in acidic polishing etchants // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 165—169.

In this paper the results of comparative study of morphology of (001) silicon single-crystal surface formed upon dissolution in widely-used $\text{HF—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ etchant (in the region, extended in the direction to low HNO_3 concentrations) and in insufficiently-studied $\text{HF—KMnO}_4\text{—H}_2\text{O}$ etchants are presented. The dependence of polishing properties of the etchants on the concentration of the oxidizing reagents was revealed. Comparison of the polishing properties of etching solutions was performed using the analysis of statistical distribution of the relief parameters of the etched surface (roughness height and width).

Degtyarik M. M., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N. The study of substituted tetrazoles and their complex compounds by IR-spectroscopy // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 169—175.

Based on the data obtained under investigation of a wide variety of N-mono and N,C-disubstituted tetrazoles and their complexes with Cu(II) salts, a novel approach for the indication of the position of substituent in the tetrazole cycle have been developed. A number of adsorption bands which allow to predict some peculiarities of coordination of tetrazole cycles and structure of complexes have been revealed.

Selevich A. F., Krul G. L., Lesnikovich A. I. Synthesis of nickel phosphates in the $\text{NiO—NH}_4\text{PO}_3$ system // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 175—182.

Thermal behavior of the $\text{NiO—NH}_4\text{PO}_3$ system has been investigated. Conditions of preparation of two novel double nickel-diammonium polyphosphates, $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4\text{-I}$ and $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4\text{-II}$, have been determined. Preliminary XRD studies have been performed for powder samples of $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4\text{-I}$ (space group $P2_1/n$, unit cell dimensions $a = 11,188(3)$ Å; $b = 12,702(2)$ Å; $c = 7,729(2)$ Å; $\beta = 101,40(2)^\circ$). It was shown that $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4\text{-II}$ has layered structure. In a wet atmosphere the compound absorbs water forming dihydrate $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. An increase of reaction time at 300 °C was found to cause the step-by-step crystallization of the following compounds: $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4\text{-II}$, rhombic $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$, orthorhombic $\text{NiNH}_4(\text{PO}_3)_4$ and cyclotetraphosphate $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$.

gated. The correlation between the Co—B film composition, structure and properties (microhardness, contact resistance) was established. It has been shown that electrochemical cobalt plating in the presence of sodium decahydroclovodecaborate (I) or morpholine-borane (II) in electrolyte allows it to obtain alloys with boron content up to 22 at. % or up to 10 at. % using boron-containing compounds I and II respectively. The alloys have polycrystalline structure transforming at the growth of boron content into an amorphous one.

Velikanova I. A., Ivanova N. P., Zharsky I. M., Drozdovich V. B. **Influence of a material and a way of substrate preparation on the electrochemical activity of electrodes modified by iridium** // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 208—212.

It is shown that the nature of a substrate and its treatment essentially effect the electrochemical behavior of electrodes with an active covering on a basis of IrO_2 . It is established, that the greatest electrocatalytic activity has the electrode generated on the titan treated by cathodic processing ($\text{Ir}/\text{Ti}_{\text{kat,red}}$), and the greatest corrosion stability has Ir/Ta electrode. For Ir/Ta , $\text{Ir}/\text{Ti}_{\text{kat,red}}$ and Ir/Ti electrodes the slowed down electrochemical stage is inherent and $\text{Ir}/\text{Ti}_{\text{por}}$ electrode bormed on porous Ti provides the retarded diffusion stage. In conditions of stationary polarization $\text{Ir}/\text{Ti}_{\text{por}}$ electrode has the greatest stability.

Zhukova I. L., Orehova S. E., Khmylko L. I. **Mechanism of metal cations sorption by modified timber** // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 212—216.

The processes of timber wastes modification in urea and phosphoric acid solutions were researched. It has been established that the obtained materials have high sorption capacity to heavy metals. The results of the investigations allow it to suggest the mechanism of phosphorylation of timber wastes and the mechanism of heavy metal sorption by the modified timber.

Branovitskaya N. V., Polyachenok L. D., Polyachenok O. G. **Sorption of water and hydrogen fluoride on the surface of disperse sodium fluorosilicate** // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 217—220.

Synthesis of sodium fluorosilicate for production of solar-grade silicon was investigated. It was found, that air-dry samples contain up to 17 wt. % of water and appreciable amounts of HF. Stoichiometric analysis of the prepared sodium fluorosilicate after heating up to 200 °C has shown good agreement with the theoretical formula Na_2SiF_6 . The chemically found content of silicic acid does not exceed 0,3 wt. %, thus the molar ratio $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ in air-dry samples is at a level of approximately 200. It is concluded that the most probable reason for water retention is the formation of an extended layer of silicic gel at the surface of sodium fluorosilicate particles.

Nevar T. N., Savitskaya T. A., Sergey E.V., Grinshpan D. D. **Features of methylene blue dye adsorption on carbon enterosorbents** // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 221—225.

It has been established that the value and the rate of methylene blue (MB) dye adsorption on different carbon enterosorbents are determined not only by the nature of porous adsorbent structure, by the temperature, but also by MB interaction with polymeric binders used for production of medicinal carbon kinds. Langmuir equation constants and the volume of adsorbed dye molecules have been calculated for all the samples. It has been

shown that not all carbon surface is occupied by MB molecules. In case of carbon, modified by a new water-soluble cellulose derivative (WSCD), the adsorption activity is increased as a result of its unique interaction with the dye. The results show the way to increase the efficiency of clinic action of carbon enterosorbents when WSCD is applied as a binder in medicinal carbon kinds production.

Voitenko S. I., Polyachenok L. D., Polyachenok O. G. Sorption properties of dispersed calcium fluoride // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 225—228.

Samples of calcium fluoride of rather high dispersity were synthesized by interaction of fluoric acid with calcium carbonate. The stoichiometric ratio F : Ca was determined with a relative error $\pm 0,3\%$. Chemical individuality of the substance was confirmed by X-ray analysis. It was found, that this fluoride can keep significant amounts of water and hydrogen fluoride even at temperatures up to 300 °C. Method of thermal desorption of argon was used to determine the specific surface area ($59 \pm 1 \text{ m}^2$ per g), and the size of particles was thereupon estimated to be 33 nm. It was found that dispersed CaF_2 is highly hygroscopic, and measures should be taken to prevent contact of this substance with moisture of air. Sorption ability of dispersed calcium fluoride in relation to water vapour was measured being equal to 31,6 mg/g that differs not substantially from that designed for a dense monolayer.

Kurilo I. I., Orehova S. E., Dudchik G. P. Analysis of knowledge surviving on «Theoretical basis of chemistry» course by the first—third-year students of the BSTU // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 231—235.

The intersubject connections, the results of testing on the «Theoretical basis of chemistry» course and the surviving of knowledge on this course by the first-third-year students of chemical-technological specialities of the University are considered. The conditions for successful and active studies of fundamental chemical disciplines in high school are discussed.

Sergeyeva O. V. The selection of the the content for the special course «The selected chapters of nanochemistry» // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 236—240.

The article deals with the conception and the principles of material choice for the special course «The selected chapters of nanochemistry» developed and introduced for the undergraduate and postgraduate students of the BSU chemical department. Content of the main sections of the course program is discussed briefly.

Khaletsky V. A., Basov S. V. Peculiarities of electrochemistry teaching in high school for the students of engineering-technician specialities // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 241—244.

The problems of the subject content and teaching of electrochemistry as a part of General chemistry course for the students of engineering-technician specialities in technical university are discussed. It is shown that not only theoretical aspects, but some historic and ecological tasks and especially applied aspects of electrochemistry (corrosion, fuel cells, batteries, accumulators, electrometallurgy etc.) have to be included as a part of educative content. The study of these problems helps the students to increase motivation of learning and promotes interdisciplinary correlations with chemistry, physics and material science.

Rahoisha A. A. Chemistry students instruction in using online scientific publications // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 244—247.

The content of the section of the course «Retrieval of chemical information from electronic databases and the Internet» is discussed. The section program covers the examination of the structure of bibliographic and abstract databases and electronic journals, an overview of the most important online archives of scholarly papers, familiarisation with auxiliary navigation tools, instruction in typical algorithms and problem solutions of information retrieval (locating a journal site, retrieving an article with a demanded bibliographic description or its fragment), basics of the subject search and evaluation of information sources.

Savitskaya T. A., Charapennikau M. B. Quantitative side of creating rating morphology // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 247—253.

The experience of the rating system usage to estimate the students knowledge level on the course of colloid chemistry together with some literature data on rating morphology is discussed. The quantitative contribution of rating components such as the work during the semester and the examination result is determined. It is shown that the first component has to be not less than 60 %.

Dudchik G. P., Orehova S. E. Some problems of the usage of testing in chemistry at the entrance examinations in high school // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 253—257.

The peculiarities of testing as a method of knowledge control at the entrance chemistry examinations in high school and problems which occur in a process of the studies of the first year students having different base level of education are discussed.

Kirkutyte-Alekniene I., Bigeliene D., Salickaite-Bunikiene L. The main principles of preparation, estimation and analysis of chemistry textbooks for general education schools of Lithuania // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 258—262.

The principles of preparation and estimation of chemistry textbooks for general education schools of Lithuania are analysed. The situation with chemistry textbooks and exercise books for 8th—12th grades is discussed. According to education goals and results of analysis of textbooks, the suggestions are proposed for development of new chemistry textbooks.

Vasilevskaja E. I., Sviridova T. V. Organization of self-education for students taking courses in general and inorganic chemistry in the classical university // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 262—267.

The paper deals with the peculiarities of organization of self-education within the frame of the course in general and inorganic chemistry at the Chemistry Department of the Belarusian State University, which is well-harmonized with the tradition forms of training (lectures, seminars, practical works). The role of didactic materials in organization of educational medium for self-education is also discussed.

Švirksts J., Cēdere D. Implementation of principle of purposefulness in the high school education in chemistry // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 267—270.

Potentialities inherent to high education at the chemistry faculty of the Latvian University when studying academic and professional course programs are considered. Gen-

erally programs are oriented on the producing specialists according to priorities of the state social economic politic, and they have applied character.

Cēdere D., Prikšāne A. Perfection of organizing organic chemistry studies for the students of non-chemical specialties // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 270—273.

Because of bachelors program transformation from four to three years studies the time limit for organic chemistry has been reduced for non-chemical specialties. Problems arise also due to insufficient level of preliminary knowledge as well as the lack of motivation to study. For raising the efficiency of teaching-learning process the model of education in organic chemistry has been designed. It is based on activating the studies and forming the insight into the basic laws of organic chemistry and coherence between compounds structure and properties. The organization of organic chemistry course has been based on the principle of modules.

Shishonok M. V., Krul L. P. The analysis of patents as the form of creative work of students // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 274—277.

The new form of controllable self-dependent work of students is offered that is the analysis of patents. The results of the work should be drawn up in the form of an analytical survey that includes the title, the urgency of the problem, the essence and advantages of the offered solution, the formulation of the scientific principles on which the new invention is based, and also the corresponding equations of chemical reactions. The self-dependent detection of the laws and reactions which have provided a key to the solution of real problem is accepted for the innovation. As a result, a student is able to become aware of the relation of fundamental disciplines with modern technologies. The illustration of the text description with the animation is preferable.

Kuliev S. I., Belohvostov A. A. The teaching and methodical complex «The chemical atlas» as means to realize interdisciplinary connections in chemistry // Sviridov readings. Iss. 3. Minsk, 2006. P. 277—280.

The peculiarities of an essentially new electronic teaching and methodical complex «The chemical atlas» are considered in this article. The subject selection and the structure that helps to use it in teaching of all chemical disciplines is grounded here. Great attention is drawn to the use of graphic and hypertextual computer capacities as the most effective realization of interdisciplinary connections. The major requirements to test tasks in chemistry are suggested and test advantages and disadvantages are discussed.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5

І. ХИМИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАКРО-, МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

<i>Ивашкевич Л. С., Ляхов А. С.</i> О расчетных методах определения положения атомов водорода гидроксильных групп в рентгеноструктурном анализе	9
<i>Скорб Е. В., Браницкий Г. А., Свиридов Д. В.</i> Фотокаталитическая активность и гидрофильность композитных пленок $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$	14
<i>Хайруллина А. Я., Ольшанская Т. В., Буй Л. М., Бабенко В. А., Сосковец Я. Б.</i> Оптика планарных наноструктур металл — оксид	17
<i>Кляхина Н. А., Терпий Д. Н.</i> Условия переноса распыленного вещества и формирование пленок тугоплавких соединений в ионно-плазменных системах	23
<i>Матулис Виталий Э., Ивашкевич О. А.</i> Исследование пространственного и электронного строения кластеров Ag_n^- ($n = 11, 17$)	27
<i>Стогний А. И., Новицкий Н. Н., Янушкевич К. И., Паньков В. В., Пашкевич М. В.</i> Особенности начальной стадии роста тонких пленок кобальта, полученных методом ионно-лучевого осаждения	32
<i>Азарко В. А., Агабеков В. Е., Михайловский Ю. К., Махнач С. А., Широкий В. Л., Поткин В. И.</i> Фотохимические превращения производных ацетилацетонатов кобальта и меди в тонкопленочном состоянии	37
<i>Кузнецова Т. Ф., Ратько А. И.</i> Влияние взаимодействия темплат — матрица на формирование мезопористого $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	42
<i>Ульянова Т. М., Паэмурд Е. С., Крутько Н. П., Зонов Ю. Г.</i> Структура и свойства нанокристаллических волокон $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$	48
<i>Бокшиц Ю. В., Петровская Н. Н., Осипович Н. П., Шевченко Г. П.</i> Формирование биметаллических наночастиц Cu—Ag по реакции контактного восстановления	53

<i>Ничик М. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В.</i> Межфазное получение коллоидных растворов золота и серебра и формирование полимерных композитов на их основе	58
<i>Гурин В. С., Порошков В. П., Алексеенко А. А., Золотовская С. А., Юмашев К. В.</i> Синтез наночастиц селенида меди в стеклах для новых оптических материалов	63
<i>Мусская О. Н., Лесникович Л. А., Кулак А. И., Трофимова И. В., Крутько В. К., Юркович Т. Л., Беляев С. А.</i> Пленочные композиционные материалы на основе нанокристаллического гидроксиапатита и фосфата целлюлозы.....	68
<i>Кудлаш А. Н., Воробьева С. А., Лесникович А. И., Кухто А. В.</i> Межфазный синтез и свойства коллоидного сульфида кадмия	72
<i>Потапенко Л. Т., Федутик Ю. А., Чернявская А. А., Шишко Г. В., Логинова Н. В., Шевченко Г. П.</i> Формирование оболочек оксида кремния(IV) на частицах серебра	79
<i>Кекало Е. А., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е.</i> Тонкопленочные магнитные композиции.....	84
<i>Санкевич Н. А., Гайшун В. Е., Божко О. В., Семченко А. В., Сидский В. В., Мечковский С. А.</i> Протолитические и катионообменные свойства композиционных материалов на основе высокодисперсных SiO_2 и Fe_3O_4	88
<i>Китикова Н. В., Шашкова И. Л., Зонов Ю. Г., Ратько А. И.</i> Особенности взаимодействия кальцийдефицитного гидроксиапатита с ионами свинца(II) в растворе	93
<i>Селевич А. Ф., Лесникович А. И.</i> Кристаллизация фосфатов празеодима в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$	98
<i>Селевич К. А., Ивашкевич Л. С., Селевич А. Ф.</i> Кристаллическая структура $\beta\text{-FeHP}_2\text{O}_7$	102
<i>Кобец А. В., Рева О. В., Воробьева Т. Н., Ли Хонг Ки, Ку Сеок Бон.</i> Модифицирование поверхности стекла для повышения адгезии пленок меди и никеля, осаждаемых из растворов	107
<i>Шичкова Т. А., Эмелло Г. Г., Башкиров Л. А.</i> Исследование свойств твердых растворов манганитов системы $(1-x)\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3\text{—}x\text{Nd}_{0,6}(\text{Sr}_{0,7}\text{Pb}_{0,3})_{0,4}\text{MnO}_3$, полученных золь-гель методом.....	112
<i>Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И.</i> Кристаллизация фосфатов щелочноземельных металлов в расплаве полифосфата аммония	117
<i>Шевченко Г. П., Федутик Ю. А., Прудников А. В., Оджаев В. Б., Горбачук Н. И., Адакимчик А. В.</i> Синтез и свойства гетероструктур ядро(MnO_2) — оболочка (PSS/PAH—(Ni)).....	121

<i>Шумилин В. А., Корытко О. В., Пролесковский Ю. А., Собченко В. А.</i> Синтез, строение и ионообменные свойства матричных ферроциани- дов переходных металлов	127
<i>Акишева Ж. Н., Сагинтаева Ж. И., Касенова Ш. Б., Касенов Б. К., Мустафин Е. С., Бектурганов Ж. С., Акубаева М. А.</i> Синтез новых манганитов состава $\text{DuM}^{\text{I}}\text{SrMn}_2\text{O}_6$ (M^{I} — Li, Na, K, Cs), их структура и термодинамические свойства	131
<i>Богданова В. В., Кобец О. И., Банасевич Е. В.</i> Синтез и огнезащитные свойства составов на основе аммонийных металлофосфатов	135
<i>Ковальчук Т. В., Логинова Н. В., Осипович Н. П., Глушенок Г. К., Поло- зов Г. И.</i> Комплексообразование Cu(II) с производными простран- ственно экранированных <i>о</i> -дифенолов.....	141
<i>Дегтярик М. М., Богатилов А. Н., Гапоник П. Н.</i> Влияние природы и положения заместителей в тетразольном цикле на синтез и состав комплексных соединений меди(II)	147
<i>Богданова В. В., Радкевич Л. В.</i> Синтез алюмосиликофосфатов и исследо- вание их взаимодействия с ионами стронция и тяжелых металлов	153
<i>Курган С. В., Башкиров Л. А., Петров Г. С., Клындюк А. И.</i> Исследова- ние физико-химических свойств кобальтитов $\text{R}'_{1-x}\text{R}''_x\text{CoO}_3$ (R', R'' — La, Nd, Gd).....	160
<i>Усенко А. Е., Хижняк Е. А., Юхневич А. В.</i> Морфология поверхности монокристаллов кремния, формирующаяся при растворении в по- лирующих кислотных травителях	165
<i>Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н.</i> Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии.....	169
<i>Селевич А. Ф., Круль Г. Л., Лесникович А. И.</i> Синтез фосфатов никеля в системе $\text{NiO}-\text{NH}_4\text{PO}_3$	175
<i>Хижняк Е. А., Усенко А. Е., Юхневич А. В.</i> Влияние состава щелочных растворов на особенности травления монокристаллического кремния	182
<i>Крутько Е. Н., Копыл А. П., Крутько В. К., Кулак А. И.</i> Электроосаж- дение фотокаталитически активных композиционных покрытий на основе фосфатов кальция и диоксида титана.....	187
<i>Скорб Е. В., Бык Т. В., Соколов В. Г., Гаевская Т. В., Свиридов Д. В.</i> Фотоактивирование пленок аморфного гидратированного диоксида титана по отношению к процессам химического осаждения металлов	192

<i>Рева О. В., Воробьева Т. Н., Петраков А. В., Дудин П. В.</i> Контактное осаждение меди на порошке железа для получения композитов методом спекания.....	196
<i>Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С.</i> Кристаллическая структура и термическое поведение сплавов кобальт — бор.....	202
<i>Великанова И. А., Иванова Н. П., Жарский И. М., Дроздович В. Б.</i> Влияние материала и способа подготовки подложки на электрохимическую активность электродов, модифицированных иридием.....	208
<i>Жукова И. Л., Орехова С. Е., Хмылко Л. И.</i> Механизм сорбции катионов металлов модифицированной древесиной	212
<i>Брановицкая Н. В., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г.</i> Сорбция воды и фтороводорода при синтезе дисперсного фторосиликата натрия.....	217
<i>Невар Т. Н., Савицкая Т. А., Сергей Е. В., Гриншпан Д. Д.</i> Особенности адсорбции красителя метиленового голубого на углеродных энтеросорбентах	221
<i>Войтенко С. И., Поляченко Л. Д., Поляченко О. Г.</i> Сорбционные свойства дисперсного фторида кальция.....	225

II. ОРГАНИЗАЦИЯ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА И ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ

<i>Курило И. И., Орехова С. Е., Дудчик Г. П.</i> Анализ результатов контроля «выживаемости» знаний по курсу «Теоретические основы химии» у студентов I—III курсов БГТУ.....	231
<i>Сергеева О. В.</i> Отбор содержания спецкурса «Избранные главы нанохимии» для студентов химического факультета университета.....	236
<i>Халецкий В. А., Басов С. В.</i> Особенности преподавания электрохимии студентам инженерных специальностей вузов	241
<i>Рагойша А. А.</i> Обучение студентов-химиков навыкам работы с онлайн-новыми научными публикациями	244
<i>Савицкая Т. А., Черепенников М. Б.</i> Количественная сторона конструирования морфологии рейтинга	247
<i>Дудчик Г. П., С. Е. Орехова.</i> Некоторые проблемы использования тестирования по химии на вступительных испытаниях в вузах	253
<i>Киркутите-Алекнене И., Бигелене Д., Салицкайте-Буникене Л.</i> Анализ учебников по химии для общеобразовательных школ Литвы: основные принципы их подготовки и оценки	258

<i>Василевская Е. И., Свиридова Т. В.</i> Организация самостоятельной работы студентов при изучении курса общей и неорганической химии в классическом университете.....	262
<i>Швиркстс Я., Цедере Д.</i> Реализация принципа целенаправленности в высшем химическом образовании.....	267
<i>Цедере Д., Прикшане А.</i> Совершенствование организации изучения органической химии студентами нехимических специальностей	270
<i>Шишонок М. В., Круль Л. П.</i> Анализ патентов как форма творческой работы студентов.....	274
<i>Кулиев С. И., Белохвостов А. А.</i> Учебно-методический комплекс «Химический атлас» как средство реализации межпредметных связей в химии	277
Рефераты	281
Abstracts	297

Научное издание

**СВИРИДОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ**

Сборник статей

Выпуск 3

Редактор *А. П. Чернякова*
Художник обложки *Е. П. Протасеня*
Технический редактор *Т. К. Раманович*
Корректор *О. Е. Ямная*
Компьютерная верстка *М. В. Устиновой*

Подписано в печать 31.10.2006. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Школьная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 25,48 + 0,16 вкл.
Уч.-изд. л. 26,23 + 0,08 вкл. Тираж 150 экз. Зак. **1045**

Белорусский государственный университет.
Лицензия на осуществление издательской деятельности
№ 02330/0056804 от 02.03.2004.
220030, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Лицензия на осуществление полиграфической деятельности
№ 02330/0056850 от 30.04.2004.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.



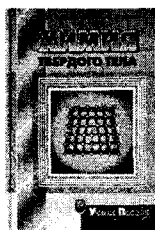
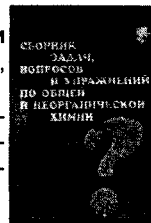
Скатецкий, В. Г. Математическое моделирование физико-химических процессов : учеб. пособие / В. Г. Скатецкий, Д. В. Свиридов, В. И. Яшкин. – Минск : БГУ, 2003. – 393 с.: ил.

В пособии приводится большое количество примеров, иллюстрирующих особенности применения математических методов для решения задач физико-химического содержания. Предлагаемые задачи и их решения сгруппированы по соответствующим математическим темам, указанным в начале каждой главы.

Для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

Богатилов, А. Н. Сборник задач, вопросов и упражнений по общей и неорганической химии : учеб. пособие / А. Н. Богатилов, В. А. Красицкий, К. Н. Лапо и др.; под ред. И. Е. Шимановича. – Минск : БГУ, 2002. – 149 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса общей и неорганической химии для студентов факультета фундаментальной и альтернативной медицины и биологического факультета. Содержит вопросы для самостоятельной работы студентов, упражнения и задачи по двадцать одной теме.



Воробьева, Т. Н. Химия твердого тела : учеб. пособие / Т. Н. Воробьева, А. И. Кулак. – Минск : БГУ, 2004. – 147 с.

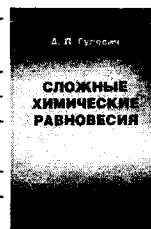
Учебное пособие включает лекции по курсу «Химия твердого тела», в которых рассмотрены теоретические представления о твердых телах (зонная теория, колебания кристаллической решетки, дефекты в кристаллах), представлен материал, характеризующий взаимосвязь химического и фазового состава, структуры твердых тел и их свойств.

Предназначено для студентов химических специальностей высших учебных заведений. Может представлять интерес для научных сотрудников и инженерно-технических работников.

Гулевич, А. Л. Сложные химические равновесия : учеб. пособие / А. Л. Гулевич. – Минск : БГУ, 2002. – 102 с.

В пособии рассматривается расчет ионных равновесий в водных растворах электролитов и малорастворимых соединений, а также расчет экстракционных равновесий. Основное внимание уделяется использованию условных констант равновесий.

Пособие предназначено для студентов химических специальностей высших учебных заведений. Может быть полезно магистрантам, аспирантам, а также специалистам в области аналитической химии и физикохимии растворов.



Блохин, А. В. Теория эксперимента : курс лекций. В 2 ч. Ч. 1 / А. В. Блохин. – Минск : БГУ, 2002. – 68 с.

В курсе лекций изложены основы современных методологических подходов к постановке и обработке результатов физико-химических исследований и математических методов, применяемых при планировании и оптимизации эксперимента.

Предназначено для студентов IV курса химического факультета.

Логинова, Н. В. Введение в фармацевтическую химию : учеб. пособие / Н. В. Логинова, Г. И. Полозов. – Минск : БГУ, 2003. – 250 с.

В пособии рассмотрены основные положения и правила контроля качества лекарственных средств в процессе их разработки и производства, изложены общие принципы оценки качества лекарственных форм и требования к условиям их хранения, а также приведены данные об исследованиях в области разработки новых лекарственных средств и тенденциях развития фармацевтической промышленности.

Для студентов химико-фармацевтических специальностей высших учебных заведений.

