



БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

2

2023

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

- Главный редактор** **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by
- Заместитель
главного редактора** **СВИРИДОВ Д. В.** – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси; декан химического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: sviridov@bsu.by
- Ответственный
секретарь** **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Агабеков В. Е.* Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Бильдюкевич А. В.* Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Гапоник Н.** Дрезденский технический университет, Дрезден, Германия.
- Кокорин А.* Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
- Кулак А. И.* Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Левчик С.* Научно-исследовательский центр компании «Израэл кэмикл лимитэд – индастриэл продактс», Крев-Кёр, США.
- Пармон В.* Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, Россия.
- Рогач А.* Городской университет Гонконга, Гонконг, Китай.

EDITORIAL BOARD

- Editor-in-chief** **IVASHKEVICH O. A.**, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by
- Deputy
editor-in-chief** **SVIRIDOV D. V.**, doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus; dean of the faculty of chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: sviridov@bsu.by
- Executive
secretary** **VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: vorobyova@bsu.by
- Agabekov V. E.* Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Bildyukevich A. V.* Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Гапоник Н.** Technische Universität Dresden, Dresden, Germany.
- Kokorin A.* Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
- Kulak A. I.* Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Levchik S.* Research Centre of Israel Chemicals Limited – Industrial Products, Creve Coeur, USA.
- Parmon V.* Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
- Rogach A.* City University of Hong Kong, Hong Kong, China.

УДК 541.1.5.6+535.33+546.682.814+543.272

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК Pd, Pt И Au НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА SnO₂ И In₂O₃ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРОВ АЦЕТОНА

Е. А. ОВОДОК¹⁾, М. И. ИВАНОВСКАЯ¹⁾, Т. В. ГАЕВСКАЯ¹⁾,
В. В. КОРМОШ²⁾, В. С. БИЛАНИЧ³⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт средств аналитической техники
Ужгородского национального университета, ул. Мукачевская, 25, 88000, г. Ужгород, Украина

³⁾Ужгородский национальный университет, пл. Народная, 3, 88000, г. Ужгород, Украина

Исследованы свойства планарных сенсоров на основе синтезированных нанопорошков диоксида олова и оксида индия при определении паров ацетона. Полученные сенсоры показали высокую чувствительность к низким концентрациям ацетона во влажной среде, моделирующим выдох человека, что необходимо для экспресс-контроля и диагностики заболевания диабетом. Введение каталитически активных металлов в виде Pd(II), Pt(IV) и Au(III)

Образец цитирования:

Оводок ЕА, Ивановская МИ, Гаевская ТВ, Кормош ВВ, Биланич ВС. Влияние модифицирующих добавок Pd, Pt и Au на сенсорные свойства SnO₂ и In₂O₃ при определении паров ацетона. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;2:3–12.
EDN: BFZBKA

For citation:

Ovodok EA, Ivanovskaya MI, Gaevskaya TV, Kormosh VV, Bilanych VS. Effect of Pd, Pt and Au modifying additives on the sensory properties of SnO₂ and In₂O₃ materials in detection of acetone vapors. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:3–12. Russian.
EDN: BFZBKA

Авторы:

Евгений Андреевич Оводок – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Мария Ивановна Ивановская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии тонких пленок.

Валентина Васильевна Кормош – научный сотрудник.

Виталий Степанович Биланич – кандидат физико-математических наук; доцент кафедры прикладной физики физического факультета.

Authors:

Evgeni A. Ovodok, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin solid films.

ovodok@bsu.by

Maria I. Ivanovskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin solid films.

ivanovskaya@bsu.by

Tatiana V. Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of thin solid films.

gaevskayav@bsu.by

Valentina V. Kormosh, researcher.

kormosh_v@ukr.net

Vitaly S. Bilanych, PhD (physics and mathematics); associate professor at the department of applied physics, faculty of physics.
vbilanych@gmail.com

по-разному влияет на чувствительность при определении паров ацетона. Добавление небольшого количества ионов Au(III) (0,5 мас. %) в золь гидроксида индия или нанесение Pt(IV) (1,0 мас. %) на поликристаллический диоксид олова повышает как пороговую чувствительность, так и отклик сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ и $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$. Высокая чувствительность полученных сенсоров обусловлена особенностями структуры, состоянием поверхности оксидов и наночастиц металлов, которые определяются условиями синтеза образцов.

Ключевые слова: сенсоры; ацетон; SnO_2 ; In_2O_3 ; Au; Pt; Pd.

Благодарность. Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы 2.1.04.02 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганомия» на 2021–2025 гг. и совместного белорусско-украинского проекта (грант № 0121U14006) (Украина).

EFFECT OF Pd, Pt AND Au MODIFYING ADDITIVES ON THE SENSORY PROPERTIES OF SnO_2 AND In_2O_3 MATERIALS IN DETECTION OF ACETONE VAPORS

E. A. OVODOK^a, M. I. IVANOVSKAYA^a, T. V. GAEVSKAYA^a,
V. V. KORMOSH^b, V. S. BILANYCH^c

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bResearch Institute of Analytical Technique Means, Uzhhorod National University,
25 Mukachivska Street, Uzhhorod 88000, Ukraine

^cUzhhorod National University, 3 Narodna Square, Uzhhorod 88000, Ukraine

Corresponding author: E. A. Ovodok (ovodok@bsu.by)

Properties of planar sensors based on the synthesised nanopowders of tin dioxide and indium oxide for detection of acetone vapors have been studied. The sensors were characterised by a high sensitivity to low concentrations of acetone vapors in a humid environment, which simulates human exhalation. Addition of catalytically active metals in the form of Pd(II), Pt(IV) and Au(III) affected the sensitivity of the sensors in different ways. The addition of a small amount of Au(III) ions (0.5 wt. %) into the indium hydroxide sol or the deposition of Pt(IV) (1.0 wt. %) on polycrystalline tin dioxide increased both the threshold sensitivity and the response of the $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ and $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$ sensors. The high sensitivity of the prepared sensors was due to the structural features, the state of the surface of oxides and metal nanoparticles, which are determined by the conditions of sample synthesis.

Keywords: sensors; acetone; SnO_2 ; In_2O_3 ; Au; Pt; Pd.

Acknowledgements. This work has received funding in frame of research work 2.1.04.02 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» for 2021–2025 and a joint Belarusian-Ukrainian project (grant No. 0121U14006) (Ukraine).

Введение

В последние годы наряду с традиционными областями применения металлооксидных резистивных сенсоров интенсивно проводятся исследования, направленные на установление возможности их использования для определения ряда органических веществ, являющихся биомаркерами некоторых заболеваний [1; 2]. В частности, широко исследуются возможности определения веществ в выдохе человека при стоматологических заболеваниях и диабете [3; 4]. Анализ дыхания является безболезненным диагностическим методом, который может дополнять классические методы диагностики.

Одно из направлений исследований в этой области связано с определением ацетона в выдохе человека как биомаркера заболевания диабетом, поскольку концентрация других сопутствующих веществ значительно ниже. Однако не решен вопрос о достаточности одного маркера для диагностики различных форм и стадий заболевания.

Коммерческие сенсоры определения ацетона обычно предназначены для детектирования его высоких концентраций ($5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ об. %) [5]. Для мониторинга и диагностики диабета необходимы сенсоры с высокой чувствительностью к низким концентрациям ацетона ($1,8 \cdot 10^{-4}$ – $3,0 \cdot 10^{-4}$ об. %) во влажной среде. В связи с этим интенсивно проводится поиск перспективных материалов для таких сенсоров ацетона [5–7]. Анализ имеющихся данных показывает, что можно выделить два основных направления

повышения чувствительности металлоксидных сенсоров к ацетону. Первое направление включает совершенствование методик синтеза в целях получения нанокристаллических оксидов металлов с активной в адсорбции и катализе поверхностью. Второе направление предполагает изменение свойств сенсоров за счет введения активирующих добавок, прежде всего каталитически активных металлов. В данной работе были реализованы оба этих направления.

Для создания сенсоров ацетона использовали широко применяемые в производстве газовых сенсоров оксиды – SnO_2 и In_2O_3 . Диоксид олова представляет наибольший практический интерес, хотя и уступает по чувствительности другим оксидам. Он является широкозонным полупроводником (ширина запрещенной зоны 3,6 эВ), достоинство которого заключается в высокой термической и химической стабильности. Применение диоксида олова вписывается в существующую машинную технологию изготовления сенсоров. В индивидуальном состоянии чувствительность SnO_2 невысокая, однако при введении активирующих или модифицирующих добавок она может быть значительно повышена [5; 6; 8]. В частности, известно модифицирующее влияние сульфат-ионов на состояние поверхности различных оксидов металлов, что благоприятно сказывается на их каталитических свойствах в реакциях окисления [9–11]. Ранее авторами была разработана оригинальная методика синтеза диоксида олова из SnSO_4 , позволяющая получать ультрадисперсный порошок SnO_2 с модифицированной сульфатными группами поверхностью [9; 11].

Оксид индия, как показано в работе [8], по чувствительности ко многим веществам превосходит диоксид олова, однако является менее химически и термически стабильным. Продемонстрирована перспективность использования оксида индия в тонкопленочных сенсорах, где важны его хорошие пленкообразующие свойства и высокая электропроводность [12].

Цель данной работы – установить влияние каталитически активных добавок на чувствительность сенсоров на основе SnO_2 и In_2O_3 к парам ацетона в воздушной среде с относительной влажностью 98 %, а также выделить составы, наиболее перспективные для изготовления сенсоров низких концентраций ацетона.

Методики синтеза материалов

Диоксид олова синтезировали по разработанной ранее методике, позволяющей получать частицы диоксида олова малых размеров ($d_{\text{cp}} \approx 5,5$ нм) с модифицированной сульфатными группами поверхностью [9]. Данная методика включает стадию предварительной обработки SnSO_4 при нагревании в концентрированной серной кислоте с последующим осаждением золь $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ раствором аммиака, переводом его в порошок путем сушки при 50 °С и прогрева на воздухе при 600 °С.

Оксид индия ($d_{\text{cp}} \approx 20$ нм) синтезировали золь-гель методом из $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ с использованием водного раствора аммиака, полученный осадок гидроксида индия отмывали и переводили в золь обработкой ультразвуком и стабилизацией азотной кислотой [13]. Порошок In_2O_3 получали путем сушки золь при 50 °С и последующего прогрева на воздухе при 600 °С.

Электронно-микроскопические снимки порошков оксида индия и диоксида олова представлены на рис. 1.

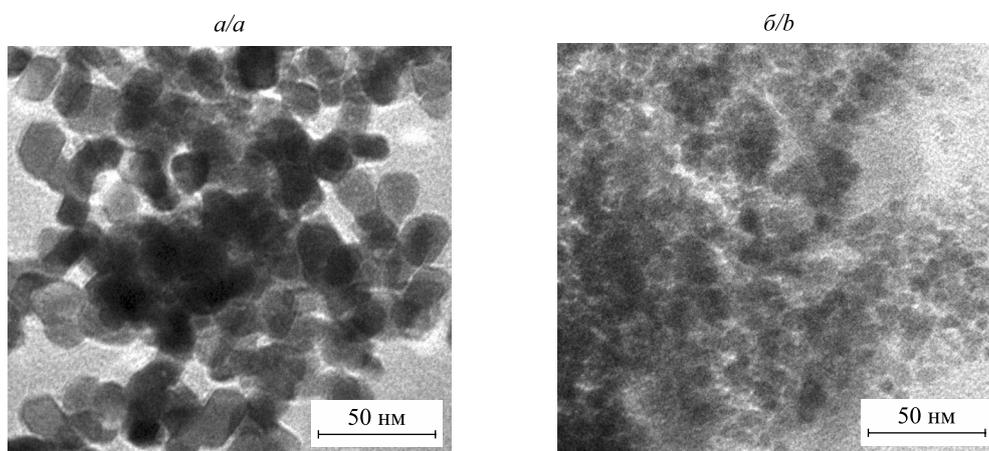


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки синтезированных порошков In_2O_3 (а) и SnO_2 (б)

Fig. 1. Electron microscopic images of the synthesised In_2O_3 (a) and SnO_2 (b) powders

Для получения SnO_2 – Pd, SnO_2 – Pt, In_2O_3 – Pd и In_2O_3 – Pt растворы $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ (Pd(II)) и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (Pt(IV)) в количестве 1 мас. % металла относительно оксида наносили на поликристаллические порошки, высушивали и прогревали при 600 °С. При таком прогреве ионы палладия и платины переходят в металлическое состояние. Однако при наличии взаимодействия с оксидной матрицей могут сохраняться

и ионные формы платины и палладия, в том числе с промежуточной степенью окисления. Нанесение каталитически активных добавок на поверхность оксидных носителей является широко распространенным методом получения активных катализаторов реакций окисления.

Для получения нанокомпозитов $\text{SnO}_2 - \text{Au}$ и $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ в золи $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{In}(\text{OH})_3$ вводили раствор HAuCl_4 ($\text{Au}(\text{III})$) в количестве 0,5 мас. % Au относительно оксида. Затем золи с добавкой $\text{Au}(\text{III})$ высушивали и прогревали при 600 °С. Ранее было показано [14], что введение, а не нанесение золота более эффективно влияет на чувствительность $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ к газам-восстановителям. Это объясняется высокой дисперсностью золота при совместном формировании структуры оксидной матрицы и наночастиц золота.

Изготовление сенсоров и измерение их характеристик

Для изготовления чувствительных элементов сенсоров порошки тщательно диспергировали в этаноле, из пасты формировали толстопленочные слои на нагревательных микроплатформах для сенсоров. Использовали стандартные микроплатформы из подложек оксида алюминия размером $1,6 \times 1,6 \times 0,3$ мм с платиновым нагревателем и измерительными электродами. Сопротивление нагревателя при комнатной температуре составляло 16,5 Ом. Схема платформы с нагревателем и измерительными электродами приведена в работе [15]. Чувствительные элементы закрепляли в стандартных корпусах. Внешний вид сенсора и чувствительных элементов представлен на рис. 2. В статических условиях подачи напряжения проводили измерение сопротивления сенсоров на воздухе (R_0) и в ацетоно-воздушных смесях (R_g) с относительной влажностью 98 %. Выходные сигналы (G) сенсоров определяли как отношение сопротивлений:

$$G = \frac{R_0}{R_g}.$$

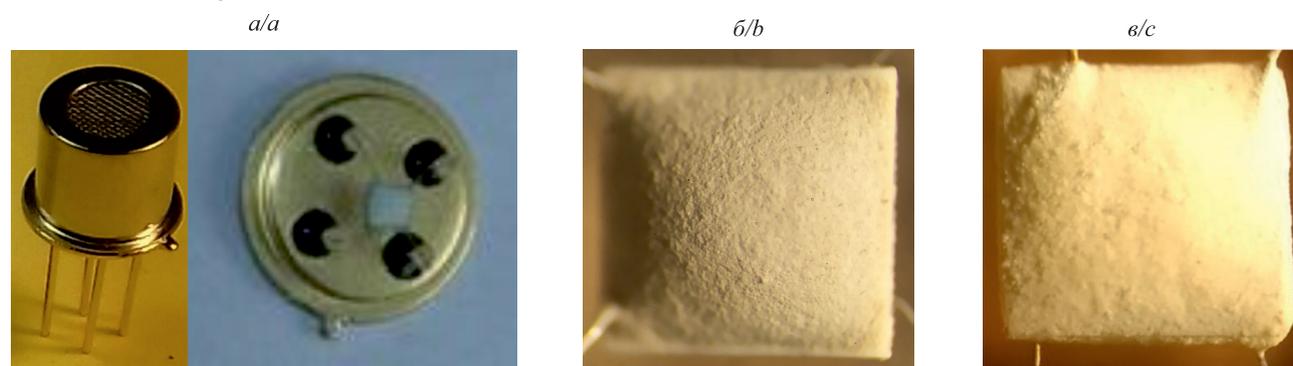


Рис. 2. Фотографические снимки сенсора (а) и чувствительных элементов на основе SnO_2 (б) и In_2O_3 (в)
Fig. 2. Photographs of the sensor (a) and sensitive elements based on SnO_2 (b) and In_2O_3 (c)

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 и 4 представлены зависимости выходных сигналов сенсоров от минимально регистрируемой концентрации ацетона (C_{lim}) до $5 \cdot 10^{-4}$ об. %. Этот интервал концентраций ацетона представляет интерес для диагностики диабета.

Из представленных данных следует, что сенсоры на основе оксида индия и диоксида олова, синтезированные по указанным выше методикам, обладают высокой пороговой чувствительностью к парам ацетона во влажной среде. По пороговой чувствительности и величине выходных сигналов сенсоры на основе оксида индия превосходят сенсоры на основе диоксида олова.

Каталитически активные добавки по-разному влияют на свойства сенсоров на основе этих оксидов. Наиболее значительное возрастание выходных сигналов наблюдается при введении золота в оксид индия. Введение золота в диоксид олова практически не влияет на изменение параметров сенсоров. При нанесении платины на диоксид олова чувствительность повышается, тогда как при нанесении ее на оксид индия чувствительность снижается. Нанесение палладия снижает чувствительность сенсоров как на основе оксида индия, так и на основе диоксида олова.

Исходя из представленных на рис. 3 и 4 концентрационных зависимостей, определена разница между величинами выходных сигналов (ΔG) при концентрациях паров ацетона $3,0 \cdot 10^{-4}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$ об. %, которая отражает чувствительность сенсоров к концентрации ацетона в диапазоне, представляющем наибольший интерес для диагностики заболевания диабетом. Полученные величины ΔG приведены в табл. 1. Чувствительность сенсоров в этом диапазоне концентраций важна при оценке возможности практической реализации сенсоров в портативных устройствах для контроля содержания ацетона в выдохе человека.

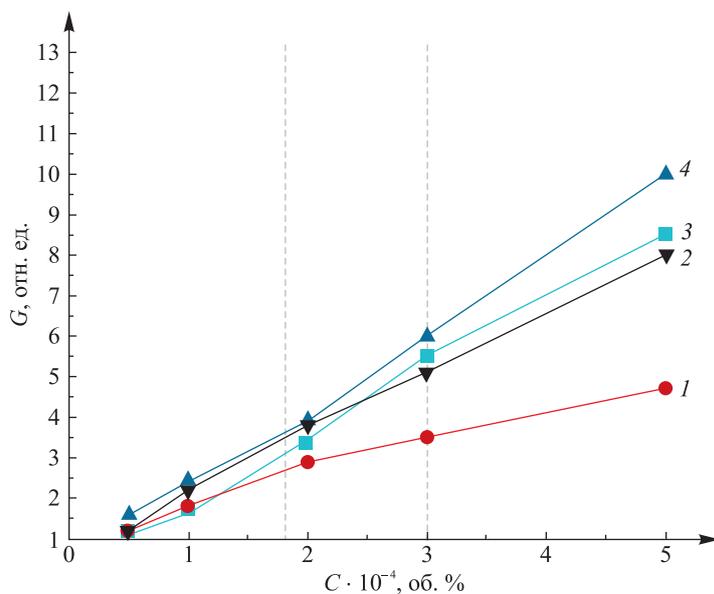


Рис. 3. Зависимость выходных сигналов сенсоров от концентрации паров ацетона во влажной воздушной среде (относительная влажность 98 %):
1 – SnO₂ – Pd; 2 – SnO₂ – Au; 3 – SnO₂; 4 – SnO₂ – Pt.
Рабочая температура сенсоров 335 °C

Fig. 3. Dependence of the output signals of the sensors on the concentration of acetone vapors in a humid air environment (relative humidity 98 %):
1 – SnO₂ – Pd; 2 – SnO₂ – Au; 3 – SnO₂; 4 – SnO₂ – Pt.
The operating temperature of the sensors was 335 °C

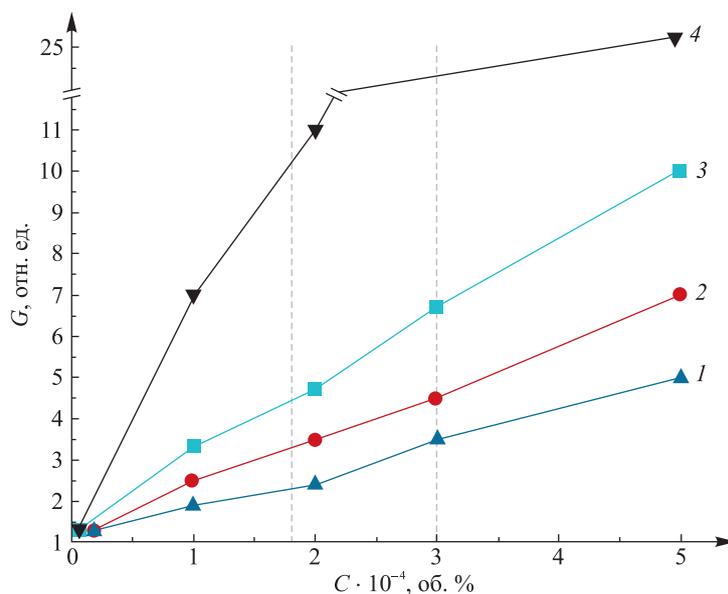


Рис. 4. Зависимость выходных сигналов сенсоров от концентрации паров ацетона во влажной воздушной среде (относительная влажность 98 %):
1 – In₂O₃ – Pt; 2 – In₂O₃ – Pd; 3 – In₂O₃; 4 – In₂O₃ – Au.
Рабочая температура сенсоров 325 °C

Fig. 4. Dependence of the output signals of the sensors on the concentration of acetone vapors in a humid air environment (relative humidity 98 %):
1 – In₂O₃ – Pt; 2 – In₂O₃ – Pd; 3 – In₂O₃; 4 – In₂O₃ – Au.
The operating temperature of the sensors was 325 °C

Таблица 1

Изменение выходных сигналов (ΔG) сенсоров на основе In_2O_3 и SnO_2 при определении паров ацетона с концентрацией $3,0 \cdot 10^{-4}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$ об. %

Table 1

Change in output signals (ΔG) of sensors based on In_2O_3 and SnO_2 by determining acetone vapor with concentrations of $3.0 \cdot 10^{-4}$ and $1.8 \cdot 10^{-4}$ vol. %

Сенсор	$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$	In_2O_3	$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pd}$	$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$	$\text{SnO}_2 - \text{Pt}$	SnO_2	$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	$\text{SnO}_2 - \text{Pd}$
ΔG	5,3	2,1	1,3	0,8	2,5	2,0	1,8	0,8

Из данных табл. 1 следует, что наиболее предпочтительными для регистрации изменений низких концентраций ацетона являются сенсоры $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ и $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$.

Стоит отметить, что представленные выше зависимости параметров сенсоров от введенных добавок (см. рис. 3 и 4) наблюдаются только при определении низких концентраций ацетона и рабочей температуре сенсоров 325–335 °С. При повышении рабочей температуры сенсоров или увеличении концентрации ацетона до $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ об. % изменение параметров сенсоров при введении активирующих добавок становится иным. Такие различия могут быть следствием влияния влаги на параметры сенсоров при низкой концентрации ацетона. Возможна конкурирующая адсорбция молекул воды и ацетона на одних и тех же активных центрах, что и снижает чувствительность к ацетону. Ранее установлено [16], что влияние влаги на параметры сенсоров на основе In_2O_3 минимально в сенсорах $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$. Понизить влияние влаги можно повышением рабочей температуры сенсоров и увеличением концентрации анализируемого газа [16].

Параметры сенсоров, полученные при определении различных концентраций ацетона, представлены в табл. 2. Эти измерения выполнены в целях сравнения свойств полученных сенсоров со свойствами известных аналогов, описанных в литературе (см. табл. 2). Во многих публикациях приводятся значения выходных сигналов для концентрации ацетона $5 \cdot 10^{-3}$ об. %.

Таблица 2

Параметры сенсоров, полученные при определении различных концентраций ацетона

Table 2

Sensor parameters obtained by determining various acetone concentrations

Сенсор	$C_{\text{lim}} \cdot 10^{-4}$, об. %	G , отн. ед., при $C_{\text{ацетон}} = 5 \cdot 10^{-3}$ об. %	G , отн. ед./ $C_{\text{ацетон}} \cdot 10^{-4}$, об. %	Тип сенсора	Источник
SnO_2	0,5	12,0	10,0/10	Планарный	Данная работа
$\text{SnO}_2 - \text{Pd}$	0,3	35,0	7,7/10	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Pt}$	0,6	80,0	24,5/10	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	0,2	16,0	16,0/10	»	»
In_2O_3	0,07	32,0	23,0/10	»	»
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pd}$	0,06	26,0	18,0/10	»	»
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$	0,05	75,0	38,0/10	»	»
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$	0,02	80,0	38,0/10	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	5,0	30,0	–	Тубусный	[17]
SnO_2	1,0	12,0	–	Планарный	[18]
$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	1,0	71,0	27,0/20	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Pd}$	1,0	42,0	10,0/20	»	»
$\text{SnO}_2 - \text{Pt}$	0,6	–	23,0/1	»	[19]
In_2O_3	1,0	29,8	–	Тубусный	[20]
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$	–	–	42,0/5	»	[21]
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$	0,01	–	6,2/1; 15,2/5	»	[22]
$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pd}$	1,0	–	30,6/100	»	[23]

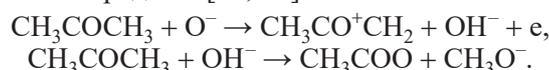
Из представленных в табл. 2 данных следует, что при повышении концентрации ацетона модифицирующие добавки влияют на выходной сигнал сенсоров иным образом в сравнении с рассмотренными выше результатами для низких концентраций ацетона. В случае с диоксидом олова все добавки повышают выходной сигнал сенсоров при определении паров ацетона. В то же время нанесение палладия не повышает выходной сигнал сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pd}$. Отклик сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$ возрастает примерно в той же мере, что и отклик наиболее чувствительного сенсора $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$. Сенсоры на основе оксида индия с добавками Au и Pt становятся наиболее перспективными для определения концентраций ацетона в диапазоне $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ об. %. По параметрам сенсоры $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ и $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Pt}$ превосходят известные коммерческие сенсоры на основе $\text{SnO}_2 - \text{Pd}$ [5].

Исходя из сравнительных данных, представленных в табл. 2, можно заключить, что, несмотря на существенные различия в методиках синтеза материалов, свойства разработанных сенсоров на основе диоксида олова и оксида индия с добавками по величине выходного сигнала сопоставимы с известными из литературы аналогами. Однако корректное сравнение характеристик сенсоров с модифицирующими добавками Au, Pt, Pd затруднено вследствие неполных данных, приведенных в литературе, а также из-за неодинаковых типов использованных сенсоров.

Наблюдаемые зависимости в изменении свойств изготовленных сенсоров не всегда можно объяснить исходя из имеющихся данных о свойствах оксидов и механизмах детектирования ацетона. Экспериментальные данные часто дают более сложные зависимости, чем это вытекает из элементарных электронных представлений о поверхности, что снижает прогнозирующую способность электронной теории в отношении закономерностей подбора оптимальных составов и структуры материалов. Однако можно высказать некоторые предположения о влиянии химической природы оксида и активирующей добавки на свойства сенсоров при определении ацетона.

Учитывая сходство механизмов детектирования этанола и ацетона [24; 25], высокую чувствительность оксида индия к ацетону можно объяснить на основании тех данных, которые получены при детектировании этанола. Газочувствительные свойства оксида индия определяются двумя структурными факторами. Первый фактор – легкость изменения степени окисления атомов индия в значительных пределах без структурной перестройки и протекания электронного обмена между ними: $\text{In}^{2+} \leftrightarrow \text{In}^+ + \text{In}^{3+}$ [26]. Второй фактор – наличие в оксиде индия, полученном золь-гель методом, комплексных дефектов структуры в виде кислородных вакансий, взаимодействующих с частично восстановленными состояниями индия (In^{2+} , In^+) [14; 15; 27].

Подобные дефекты являются эффективными центрами адсорбции и катализа, протекающего по ассоциативному механизму через образование промежуточных комплексов из адсорбированных молекул газа и кислорода [28]. Такой механизм каталитического окисления на оксидах характерен для молекул многих органических веществ [29; 30]. По такому механизму происходит детектирование ацетона [5–7; 24]. Доказано теоретическими расчетами и подтверждено экспериментально, что первоначально происходит координация молекул кетона на ионах олова кислородом карбонильной группы [28; 29], за которой следует нуклеофильная атака соседней гидроксильной группы на атом карбонильного углерода или окисление с участием активного кислорода O^- [24; 29]:



Показано, что активация кислорода в случае с оксидом индия возможна на ионах In^{2+} в координации с кислородными вакансиями [27].

Повышение чувствительности при введении золота в оксидные материалы связано с его участием в активации адсорбции и катализа, а также влиянием на состояние поверхности оксида, в том числе на содержание гидроксильных групп [13]. Влияние структуры, электронного состояния поверхности оксида и наночастиц золота на газовую чувствительность по отношению к этанолу исследовано в работах [15; 26]. Активность золота проявляется при стабилизации в наноразмерном состоянии [31]. Сильное связывание наночастиц Au с оксидной матрицей создает активные в адсорбции места по периметру Au/MeO_x [13; 14; 27]. Такое взаимодействие наночастиц Au с оксидом индия сильнее, чем с диоксидом олова, что объясняется особенностями кристаллической структуры оксидов. Платина также может стабилизироваться на поверхности оксида индия в различных степенях окисления [32], что обуславливает повышение чувствительности сенсоров к парам ацетона.

Заключение

Результаты исследования показали, что сенсоры на основе синтезированных золь-гель методом оксидов SnO_2 и In_2O_3 имеют высокую чувствительность к низким концентрациям ацетона во влажной среде. Добавление небольшого количества ионов Au(III) (0,5 мас. %) в золь гидроксида индия или

нанесение Pt(IV) (1,0 мас. %) на поликристаллический диоксид олова повышает как пороговую чувствительность, так и отклик сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Au}$ и $\text{SnO}_2 - \text{Pt}$ в широком интервале концентраций ацетона. Повышение чувствительности сенсоров при введении добавок золота и платины обусловлено стабилизацией центров Au и Pt по периметру контакта с оксидной матрицей, которые активны в адсорбции и каталитическом окислении ацетона. Высокая чувствительность указанных сенсоров позволяет надежно регистрировать изменение концентрации ацетона в интервале $1,8 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-4}$ об. %, что необходимо для диагностики заболевания диабетом.

Библиографические ссылки

1. Hill D, Binions R. Breath analysis for medical diagnosis. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*. 2012;5(2):401–440. DOI: 10.21307/ijssis-2017-488.
2. Buszewski B, Kęsy M, Ligor T, Amann A. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. *Biomedical Chromatography*. 2007;21(6):553–566. DOI: 10.1002/bmc.835.
3. Saasa V, Malwela T, Beukes M, Mokgotho M, Liu C-P, Mwakikunga B. Sensing technologies for detection of acetone in human breath for diabetes diagnosis and monitoring. *Diagnostics*. 2018;8(1):12. DOI: 10.3390/diagnostics8010012.
4. Righettoni M, Tricoli A. Toward portable breath acetone analysis for diabetes detection. *Journal of Breath Research*. 2011;5(3):037109. DOI: 10.1088/1752-7155/5/3/037109.
5. Masikini M, Chowdhury M, Nemraoui O. Review. Metal oxides: application in exhaled breath acetone chemiresistive sensors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020;167(3):037537. DOI: 10.1149/1945-7111/ab64bc.
6. Alizadeh N, Jamalabadi H, Tavoli F. Breath acetone sensors as non-invasive health monitoring systems: a review. *IEEE Sensors Journal*. 2020;20(1):5–31. DOI: 10.1109/jsen.2019.2942693.
7. Оводок ЕА, Ивановская МИ, Гаевская ТВ, Кормош ВВ, Биланч ВС. Свойства сенсоров на основе оксидов олова и индия для определения паров ацетона. В: Ивашкевич ОА, Воробьева ТН, Артемьев МВ, Аршанский ЕЯ, Василевская ЕИ, Кунцевич ЗС и др., редакторы. *Свиридовские чтения. Выпуск 18 = Sviridov readings. Issue 18*. Минск: СтройМедиаПроект; 2022. с. 42–53.
8. Ivanovskaya M. Ceramic and film metaloxide sensors obtained by sol-gel method: structural features and gas-sensitive properties. *Electron Technology*. 2000;33(1–2):108–112.
9. Ovodok E, Ivanovskaya M, Kotsikau D, Kormosh V, Alyakshiev I. The structure and the gas sensing properties of nanocrystalline tin dioxide synthesized from tin(II) sulphate. In: Borisenko VE, Gaponenko SV, Gurin VS, Kam CH, editors. *Physics, chemistry and applications of nanostructures: reviews and short notes. Proceedings of International conference nanomeeting – 2015; 2015 May 26–29; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific; 2015. p. 313–316. DOI: 10.1142/9789814696524_0078.
10. Kustov LM, Kazansky VB, Figueras F, Tichit D. Investigation of the acidic properties of ZrO_2 modified by SO_4^{2-} anions. *Journal of Catalysis*. 1994;150(1):143–149. DOI: 10.1006/jcat.1994.1330.
11. Ovodok E, Ivanovskaya M, Kotsikau D, Kormosh V, Pylyp P, Bilanych V. Structural characterization and gas sensing properties of nanosized tin dioxide material synthesized from tin(II) sulfate. *Ukrainian Journal of Physics*. 2021;66(9):803–810. DOI: 10.15407/ujpe66.9.803.
12. Gurlo A, Ivanovskaya M, Pfau A, Weimar U, Göpel W. Sol-gel prepared In_2O_3 thin films. *Thin Solid Films*. 1997;307(1–2):288–293. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00295-2.
13. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. Sol-gel synthesis and features of the structure of Au – In_2O_3 nanocomposites. *Glass Physics and Chemistry*. 2011;37(5):560–567. DOI: 10.1134/S1087659611050051.
14. Ивановская МИ, Оводок ЕА, Котиков ДА. Газочувствительные свойства наноразмерных Au – In_2O_3 материалов. *Журнал общей химии*. 2011;81(10):1621–1626.
15. Ivanovskaya M, Ovodok E, Gaevskaya T, Kotsikau D, Kormosh V, Bilanych V, et al. Effect of Au nanoparticles on the gas sensitivity of nanosized SnO_2 . *Materials Chemistry and Physics*. 2021;258:123858–123866. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123858.
16. Ivanovskaya M, Bogdanov P, Bårsan N, Kappler J. The influence of humidity to a sensitive behavior of In_2O_3 -based sensors. In: de Reus R, Bouwstra S, editors. *Euroensors XIV. The 14th European conference on solid-state transducers; 2000 August 27–30; Copenhagen, Denmark*. Copenhagen: Mikroelektronik Centret; 2000. p. 170–173.
17. Li Yangen, Qiao Liang, Yan Dong, Wang Lili, Zeng Yi, Yang Haibin. Preparation of Au-sensitized 3D hollow SnO_2 microspheres with an enhanced sensing performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;586:399–403. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.147.
18. Li Gaojie, Cheng Zhixuan, Xiang Qun, Yan Liuming, Wang Xiaohong, Xu Jiaqiang. Bimetal PdAu decorated SnO_2 nanosheets based gas sensor with temperature-dependent dual selectivity for detecting formaldehyde and acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;283:590–601. DOI: 10.1016/j.snb.2018.09.117.
19. Jeong Yong Jin, Koo Won-Tae, Jang Ji-Soo, Kim Dong-Ha, Kim Min-Hyeok, Kim Il-Doo. Nanoscale PtO_2 catalysts-loaded SnO_2 multichannel nanofibers toward highly sensitive acetone sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(2):2016–2025. DOI: 10.1021/acsami.7b16258.
20. Xing Ruiqing, Li Qingling, Xia Lei, Song Jian, Xu Lin, Zhang Jiahuan, et al. Au-modified three-dimensional In_2O_3 inverse opals: synthesis and improved performance for acetone sensing toward diagnosis of diabetes. *Nanoscale*. 2015;7(30):13051–13060. DOI: 10.1039/c5nr02709h.
21. Karmaoui M, Leonardi SG, Latino M, Tobaldi DM, Donato N, Pullar RC, et al. Pt-decorated In_2O_3 nanoparticles and their ability as a highly sensitive (<10 ppb) acetone sensor for biomedical applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;230:697–705. DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.100.
22. Liu Wei, Xu Lin, Sheng Kuang, Zhou Xiangyu, Dong Biao, Lu Geyu, et al. A highly sensitive and moisture-resistant gas sensor for diabetes diagnosis with Pt@ In_2O_3 nanowires and a molecular sieve for protection. *NPG Asia Materials*. 2018;10(4):293–308. DOI: 10.1038/s41427-018-0029-2.
23. Gong Feilong, Liu Huanzhen, Liu Chunyuan, Gong Yuyin, Zhang Yonghui, Meng Erchao, et al. 3D hierarchical In_2O_3 nano-architectures consisting of nanocuboids and nanosheets for chemical sensors with enhanced performances. *Materials Letters*. 2016;163:236–239. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.106.

24. Abokifa AA, Haddad K, Fortner J, Lo CS, Biswas P. Sensing mechanism of ethanol and acetone at room temperature by SnO₂ nano-columns synthesized by aerosol routes: theoretical calculations compared to experimental results. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(5):2053–2066. DOI: 10.1039/C7TA09535J.
25. Kohl D. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices. *Sensors and Actuators*. 1989;18(1): 71–113. DOI: 10.1016/0250-6874(89)87026-X.
26. Ivanovskaya M, Kotsikau D, Faglia G, Nelli P. Influence of chemical composition and structural factors of Fe₂O₃/In₂O₃ sensors on their selectivity and sensitivity to ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003;96(3):498–503. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00624-5.
27. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. Interaction of carbon monoxide with In₂O₃ and In₂O₃ – Au nanocomposite. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2012;78(6):842–847. DOI: 10.1007/s10812-012-9542-1.
28. Kiselev VF, Krylov OV. *Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides*. Berlin: Springer-Verlag; 1989. Chapter 4, Adsorption and catalysis on oxides of transition metals; p. 136–265 (Ertl G, Gomer R, editors. Springer series in surface sciences; volume 9). DOI: 10.1007/978-3-642-73887-6_4.
29. Thoren W, Kohl D, Heiland G. Kinetic studies of the decomposition of CH₃COOH and CH₃COOD on SnO₂ single crystals. *Surface Science*. 1985;162(1–3):402–410. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90927-6.
30. Harrison PG, Maunders BM. Tin oxide surfaces. Part 11, Infrared study of the chemisorption of ketones on tin(IV) oxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1984;80(6):1329–1340. DOI: 10.1039/f19848001329.
31. Daniel M-C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 2004;104(1):293–346. DOI: 10.1021/cr030698+.
32. Romanovskaya V, Ivanovskaya M, Bogdanov P. A study of sensing properties of Pt- and Au-loaded In₂O₃ ceramics. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999;56(1–2):31–36. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00018-0.

References

1. Hill D, Binions R. Breath analysis for medical diagnosis. *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*. 2012;5(2):401–440. DOI: 10.21307/ijssis-2017-488.
2. Buszewski B, Kęsy M, Ligor T, Amann A. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases. *Biomedical Chromatography*. 2007;21(6):553–566. DOI: 10.1002/bmc.835.
3. Saasa V, Malwela T, Beukes M, Mokgotho M, Liu C-P, Mwakikunga B. Sensing technologies for detection of acetone in human breath for diabetes diagnosis and monitoring. *Diagnostics*. 2018;8(1):12. DOI: 10.3390/diagnostics8010012.
4. Righettoni M, Tricoli A. Toward portable breath acetone analysis for diabetes detection. *Journal of Breath Research*. 2011; 5(3):037109. DOI: 10.1088/1752-7155/5/3/037109.
5. Masikini M, Chowdhury M, Nemraoui O. Review. Metal oxides: application in exhaled breath acetone chemiresistive sensors. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020;167(3):037537. DOI: 10.1149/1945-7111/ab64bc.
6. Alizadeh N, Jamalabadi H, Tavoli F. Breath acetone sensors as non-invasive health monitoring systems: a review. *IEEE Sensors Journal*. 2020;20(1):5–31. DOI: 10.1109/jnsen.2019.2942693.
7. Ovodok EA, Ivanovskaya MI, Gaevskaya TV, Kormosh VV, Bilanych VS. [Properties of sensors based on tin and indium oxides for the determination of acetone vapors]. In: Ivashkevich OA, Vorob'eva TN, Artem'ev MV, Arshanskii EYa, Vasilevskaya EI, Kuntsevich ZS, et al., editors. *Sviridov readings. Issue 18*. Minsk: StroiMediaProekt; 2022. p. 42–53. Russian.
8. Ivanovskaya M. Ceramic and film metaloxide sensors obtained by sol-gel method: structural features and gas-sensitive properties. *Electron Technology*. 2000;33(1–2):108–112.
9. Ovodok E, Ivanovskaya M, Kotsikau D, Kormosh V, Alyakshv I. The structure and the gas sensing properties of nanocrystalline tin dioxide synthesized from tin(II) sulphate. In: Borisenko VE, Gaponenko SV, Gurin VS, Kam CH, editors. *Physics, chemistry and applications of nanostructures: reviews and short notes. Proceedings of International conference nanomeeting – 2015; 2015 May 26–29; Minsk, Belarus*. Singapore: World Scientific; 2015. p. 313–316. DOI: 10.1142/9789814696524_0078.
10. Kustov LM, Kazansky VB, Figueras F, Tichit D. Investigation of the acidic properties of ZrO₂ modified by SO₄²⁻ anions. *Journal of Catalysis*. 1994;150(1):143–149. DOI: 10.1006/jcat.1994.1330.
11. Ovodok E, Ivanovskaya M, Kotsikau D, Kormosh V, Pylyp P, Bilanych V. Structural characterization and gas sensing properties of nanosized tin dioxide material synthesized from tin(II) sulfate. *Ukrainian Journal of Physics*. 2021;66(9):803–810. DOI: 10.15407/ujpe66.9.803.
12. Gurlo A, Ivanovskaya M, Pfau A, Weimar U, Göpel W. Sol-gel prepared In₂O₃ thin films. *Thin Solid Films*. 1997;307(1–2): 288–293. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00295-2.
13. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. Sol-gel synthesis and features of the structure of Au – In₂O₃ nanocomposites. *Glass Physics and Chemistry*. 2011;37(5):560–567. DOI: 10.1134/S1087659611050051.
14. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. [Gas-sensitivity properties of nanoscale Au – In₂O₃ materials]. *Zhurnal obshchei khimii*. 2011;81(10):1621–1626. Russian.
15. Ivanovskaya M, Ovodok E, Gaevskaya T, Kotsikau D, Kormosh V, Bilanych V, et al. Effect of Au nanoparticles on the gas sensitivity of nanosized SnO₂. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;258:123858–123866. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123858.
16. Ivanovskaya M, Bogdanov P, Bårsan N, Kappler J. The influence of humidity to a sensitive behavior of In₂O₃-based sensors. In: de Reus R, Bouwstra S, editors. *Euroensors XIV. The 14th European conference on solid-state transducers; 2000 August 27–30; Copenhagen, Denmark*. Copenhagen: Mikroelektronik Centret; 2000. p. 170–173.
17. Li Yangen, Qiao Liang, Yan Dong, Wang Lili, Zeng Yi, Yang Haibin. Preparation of Au-sensitized 3D hollow SnO₂ microspheres with an enhanced sensing performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;586:399–403. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.147.
18. Li Gaojie, Cheng Zhixuan, Xiang Qun, Yan Liuming, Wang Xiaohong, Xu Jiaqiang. Bimetal PdAu decorated SnO₂ nanosheets based gas sensor with temperature-dependent dual selectivity for detecting formaldehyde and acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;283:590–601. DOI: 10.1016/j.snb.2018.09.117.
19. Jeong Yong Jin, Koo Won-Tae, Jang Ji-Soo, Kim Dong-Ha, Kim Min-Hyeok, Kim Il-Doo. Nanoscale PtO₂ catalysts-loaded SnO₂ multichannel nanofibers toward highly sensitive acetone sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(2):2016–2025. DOI: 10.1021/acsami.7b16258.

20. Xing Ruiqing, Li Qingling, Xia Lei, Song Jian, Xu Lin, Zhang Jiahuan, et al. Au-modified three-dimensional In_2O_3 inverse opals: synthesis and improved performance for acetone sensing toward diagnosis of diabetes. *Nanoscale*. 2015;7(30):13051–13060. DOI: 10.1039/c5nr02709h.
21. Karmaoui M, Leonardi SG, Latino M, Tobaldi DM, Donato N, Pullar RC, et al. Pt-decorated In_2O_3 nanoparticles and their ability as a highly sensitive (<10 ppb) acetone sensor for biomedical applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;230:697–705. DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.100.
22. Liu Wei, Xu Lin, Sheng Kuang, Zhou Xiangyu, Dong Biao, Lu Geyu, et al. A highly sensitive and moisture-resistant gas sensor for diabetes diagnosis with Pt@ In_2O_3 nanowires and a molecular sieve for protection. *NPG Asia Materials*. 2018;10(4):293–308. DOI: 10.1038/s41427-018-0029-2.
23. Gong Feilong, Liu Huanzhen, Liu Chunyuan, Gong Yuyin, Zhang Yonghui, Meng Erchao, et al. 3D hierarchical In_2O_3 nano-architectures consisting of nanocuboids and nanosheets for chemical sensors with enhanced performances. *Materials Letters*. 2016;163:236–239. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.106.
24. Abokifa AA, Haddad K, Fortner J, Lo CS, Biswas P. Sensing mechanism of ethanol and acetone at room temperature by SnO_2 nano-columns synthesized by aerosol routes: theoretical calculations compared to experimental results. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(5):2053–2066. DOI: 10.1039/C7TA09535J.
25. Kohl D. Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2 -based devices. *Sensors and Actuators*. 1989;18(1):71–113. DOI: 10.1016/0250-6874(89)87026-X.
26. Ivanovskaya M, Kotsikau D, Faglia G, Nelli P. Influence of chemical composition and structural factors of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ sensors on their selectivity and sensitivity to ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003;96(3):498–503. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00624-5.
27. Ivanovskaya MI, Ovodok EA, Kotsikau DA. Interaction of carbon monoxide with In_2O_3 and In_2O_3 – Au nanocomposite. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2012;78(6):842–847. DOI: 10.1007/s10812-012-9542-1.
28. Kiselev VF, Krylov OV. *Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides*. Berlin: Springer-Verlag; 1989. Chapter 4, Adsorption and catalysis on oxides of transition metals; p. 136–265 (Ertl G, Gomer R, editors. Springer series in surface sciences; volume 9). DOI: 10.1007/978-3-642-73887-6_4.
29. Thoren W, Kohl D, Heiland G. Kinetic studies of the decomposition of CH_3COOH and CH_3COOD on SnO_2 single crystals. *Surface Science*. 1985;162(1–3):402–410. DOI: 10.1016/0039-6028(85)90927-6.
30. Harrison PG, Maunders BM. Tin oxide surfaces. Part 11, Infrared study of the chemisorption of ketones on tin(IV) oxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1984;80(6):1329–1340. DOI: 10.1039/f19848001329.
31. Daniel M-C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*. 2004;104(1):293–346. DOI: 10.1021/cr030698+.
32. Romanovskaya V, Ivanovskaya M, Bogdanov P. A study of sensing properties of Pt- and Au-loaded In_2O_3 ceramics. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999;56(1–2):31–36. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00018-0.

Получена 24.03.2023 / исправлена 29.05.2023 / принята 12.06.2023.
Received 24.03.2023 / revised 29.05.2023 / accepted 12.06.2023.

СИНТЕЗ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Sn – Ag И Sn – Ag – Cu БЕЗЭЛЕКТРОЛИЗНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПИРОФОСФАТНЫХ РАСТВОРОВ

А. М. РАБЕНОК¹⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾, О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Легкоплавкие сплавы $\text{Sn}_{94,7}\text{Ag}_{5,3}$ и $\text{Sn}_{94,0}\text{Ag}_{4,8}\text{Cu}_{1,2}$ востребованы в качестве припоев в сборке изделий электронной техники. Разработан простой метод безэлектролизного осаждения таких сплавов (в мас. %) из водных пирофосфатных растворов. Метод основан на восстановлении ионов Ag(I) и Cu(II) порошком олова. Фазовый состав сплава $\text{Sn}_{94,7}\text{Ag}_{5,3}$ включает кристаллические фазы $\beta\text{-Sn}$, Ag_3Sn , а фазовый состав сплава $\text{Sn}_{94,0}\text{Ag}_{4,8}\text{Cu}_{1,2}$ – $\beta\text{-Sn}$, Ag_3Sn , Cu_6Sn_5 , что соответствует составу эвтектик. Определено, что плавление бинарного и тройного сплавов начинается при температуре 200 °С и происходит в две стадии. Это обусловлено структурой частиц, ядро которых состоит из олова, а оболочкой которых является сплав Sn – Ag или Sn – Ag – Cu. Установлено, что медь, соосаждаемая в сплав, участвует в контактном вытеснении ионов Ag(I) .

Ключевые слова: контактное вытеснение; сплав; олово; серебро; медь; эвтектика; пирофосфатный электролит; фазовый состав; побочные процессы.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.06.02 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», № гос. регистрации 20210190).

Образец цитирования:

Рабенок АМ, Свиридов ДВ, Врублевская ОН. Синтез эвтектических сплавов Sn – Ag и Sn – Ag – Cu безэлектролизным осаждением из пирофосфатных растворов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023; 2:13–21 (на англ.).
EDN: EMXZSL

For citation:

Rabenok AM, Sviridov DV, Vrublevskaia ON. Synthesis of Sn – Ag and Sn – Ag – Cu eutectic alloys by electroless deposition from pyrophosphate solutions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:13–21.
EDN: EMXZSL

Авторы:

Анна Михайловна Рабенок – студентка химического факультета. Научный руководитель – О. Н. Врублевская.
Дмитрий Вадимович Свиридов – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор; заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета.
Ольга Николаевна Врублевская – кандидат химических наук, доцент; заместитель директора по научной работе.

Authors:

Anna M. Rabenok, student at the faculty of chemistry.
rabenok.anna@mail.ru
Dmitrii V. Sviridov, doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sviridov@bsu.by
Olga N. Vrublevskaia, PhD (chemistry), docent; deputy director for research work.
vrublevskaia@bsu.by

SYNTHESIS OF Sn – Ag AND Sn – Ag – Cu EUTECTIC ALLOYS BY ELECTROLESS DEPOSITION FROM PYROPHOSPHATE SOLUTIONS

A. M. RABENOK^a, D. V. SVIRIDOV^a, O. N. VRUBLEVSKAYA^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: O. N. Vrublevskaia (vrublevskaia@bsu.by)

To obtain low-melting alloys (in wt. %) Sn_{94.7}Ag_{5.3} and Sn_{94.0}Ag_{4.8}Cu_{1.2} used as solders for microassembly of electronic devices, simple method of electroless deposition from pyrophosphate solutions has been developed. The method is based on the reduction of Ag(I) and Cu(II) ions with tin powder as a reducing agent. Sn_{94.7}Ag_{5.3} and Sn_{94.0}Ag_{4.8}Cu_{1.2} alloys include crystalline phases of β-Sn, Ag₃Sn and β-Sn, Ag₃Sn, Cu₆Sn₅ respectively, which corresponds to the phase composition of the eutectics. It has been revealed that binary and ternary alloys begin to melt at a temperature of 200 °C, but the melting occurs in two stages. This is due to the structure of particles with tin core and Sn – Ag or Sn – Ag – Cu alloy shell. It has been found that copper co-deposited into the alloy participates in the contact displacement of Ag(I) ions.

Keywords: contact displacement; alloy; tin; silver; copper; eutectic; pyrophosphate electrolyte; phase composition; side processes.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.06.02 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210190).

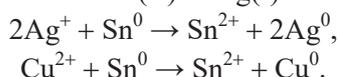
Introduction

Eutectic alloys containing tin, silver and copper (SAC) are widely used in microassembly of electronic devices due to the low melting temperature (217–221 °C), resistance to thermal cycling in a wide temperature range (from –75 to +160 °C), good compatibility with a number of metal coatings [1]. For example, SAC of different compositions are used for mounting power transistor crystals and for the replacement of FTO/ITO in solar cell assembly [2; 3]. The compositions of SAC alloys in demand in electronics are the following (in at. %): SAC-305 (Sn_{95.7}Ag_{3.3}Cu_{0.1}), SAC-405 (Sn_{94.7}Ag_{4.4}Cu_{0.9}) and SAC-396 (Sn_{94.9}Ag_{3.3}Cu_{1.8}). The alloys include crystalline phases of β-tin, Ag₃Sn, Cu₆Sn₅ [1; 2; 4; 5]. Depending on the assembly technology alloys are used in the form of blanks (foil, wire), coatings, powders [1; 4; 5].

Alloy blanks are obtained by melting of high-purity metals in the required quantities [6]. SAC alloys coatings can be electrochemically formed in aqueous solutions as the result of layer-by-layer metal plating or co-reduction of Ag(I), Cu(II), Sn(II) [7]. However, the layer-by-layer metal deposition requires subsequent heat treatment to homogenise the composition of the alloy. The simultaneous electrochemical reduction of Ag(I), Cu(II), Sn(II) is characterised by a low reproducibility of the alloy composition as the result of a number of side processes. They involve the reduction of Cu(II) and Ag(I) with Sn(II) in the bulk of solution due to a large difference in electrode potentials of the metals and Sn(II, IV) hydrolysis followed by the inclusion of resulting oxo- and hydroxocompounds of tin into the growing coating.

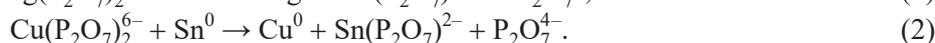
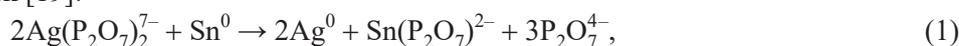
Ultra- and nanostructured powder alloys commonly used as catalysts can be obtained by co-reduction of Ag(I), Cu(II), Sn(II) in aqueous and non-aqueous solutions using ethanol or ethylene glycol as the solvents containing sodium borohydride as the reducing agent in the presence of stabilisers (for example, polyvinylpyrrolidone) [8–11]. As it is shown in the work [12] the synthesis of SAC using microemulsion allows one to obtain powders consisting of 10 nm particles. Resultant alloys are characterised by the melting temperature equal to 183.6 °C that is lower as compared to the eutectic alloy.

To obtain binary powder alloys such as Sn – Cu or Sn – Ag with a required composition and properties close to the eutectic, the method of contact displacement (CD) has been developed [12; 13]. This method is based on the reduction of more noble metal ions such as Cu(II) or Ag(I) with an active metal powder, which is tin:



The aim of this work was to synthesise Sn – Ag and Sn – Ag – Cu powder alloy, similar in composition to SAC, using the reaction of Ag(I) and Cu(II) ions reduction with tin in pyrophosphate solutions, and to identify side processes that can affect the composition of the alloys.

The choice of the CD solution was based on the known recommendations on the composition of electrolytes for electrodeposition of Ag, Cu and Cu – Ag alloy coatings [14–17]. Thus, for the synthesis of powdery binary and ternary alloys with low melting temperatures, the authors of this manuscript used a pyrophosphate solution in which Cu(II) and Ag(I) ions are bound into $\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$ ($K_{\text{stab}} = 10^{8.80}$), $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ ($K_{\text{stab}} = 10^{12.57}$), $\text{Ag}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{7-}$ ($K_{\text{stab}} = 10^{3.74}$) complex ions [18]. The possibility of Cu(II) and Ag(I) reduction in pyrophosphate solutions with tin and its oxidation with the formation of $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2+}$ ($K_{\text{stab}} = 10^{14}$) complex ions has been shown previously in the work [19]:



Materials and methods

The pyrophosphate aqueous solution used for CD includes $0.0055 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$, $0.0016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$, $0.125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $0.003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_3$ (pH 10.0). In order to provide the content of silver in the alloy to be 6–8 times higher than copper quota, the concentration of Ag(I) in the solution was 3.4 times greater than that of Cu(II). To study the CD in the Ag^+/Sn and Cu^{2+}/Sn binary systems, solutions with only Ag(I) or only Cu(II) were used.

Ag(I) and Cu(II) ions were reduced with tin powder (99.9 wt. % Sn, particle size 10–20 μm) in the described above solutions for 2–20 min, after which the resulting powder was separated from the solution by decantation, washed with distilled water in argon current and dried at 20 °C in argon atmosphere.

The morphology of the surface of powder particles, the shape of the particles, and their sizes were studied using scanning electron microscopes (SEM) LEO-1420 and LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Germany). The elemental composition of the alloys was determined by X-ray microanalysis using scanning electron microscope LEO-1420 with energy dispersive X-ray (EDX) analyser Rontec (*Carl Zeiss*) and spectrometer Elvax Light SDD (*Elvatech*, Ukraine). Synthesis of the alloy powders and the analysis of their compositions were carried out at least 5 times, the mean square error of determination was 3 %. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed with X-ray diffractometer DRON-3 (*Innovation center «Bourestnik»*, Russia) using CuK_α radiation. Joint Committee on Powder Diffraction Standards card files were used for phase identification.

The melting points of alloy powders were determined by differential scanning calorimetry in the inert atmosphere (nitrogen) using thermal analyser Netzsch STA 449C (Germany), the heating rate was 10 K/min, weight of powders 0.03 g.

In order to reveal processes accompanying the CD reaction used for the alloy synthesis a change in the values of open circuit potentials (OCP) during the treatment of copper, silver or tin foil (99.9 wt. %, area 0.25 cm^2) working electrodes in the solutions with different composition were analysed. Measurements were carried out in three-electrode cell using Autolab PGSTAT204 (*Metrohm*, Netherlands) potentiostat with saturated Ag/AgCl reference electrode and platinum auxiliary (counter) electrode. Before the analysis, copper or tin working electrodes were treated in 5 % hydrochloric acid solution, while silver electrode was treated in 5 % ammonia solution to remove oxides from their surface, followed by washing with distilled water. OCP measurements were carried out in the solutions of the full composition, as well as in the solutions free of one or both of the metal ions to be reduced.

Results and discussion

The elemental analysis has evidenced that the content of metals in the synthesised binary and ternary alloys exhibits only a little change with an increase in the CD duration from 2 to 20 min (see table). After 2 min of the CD process Sn – Ag – Cu ternary alloy contains 5.5 wt. % Ag and 0.3 wt. % Cu. As the CD duration increases up to 15 min the quota of copper in the alloy reaches 1.2 wt. %. Silver content in the binary Sn – Ag alloy is 4.0–6.6 wt. %, while the copper quota in the binary Sn – Cu alloy is 0.3–0.5 wt. %, which is 13.3 times less than the silver content in Sn – Ag alloy. The latter fact can be explained by a significant difference in the values of K_{stab} of $\text{Ag}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{7-}$ and $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ complex ions [18].

The data provide an evidence that in the absence of Cu(II) or Ag(I) in the solution, the rate of Ag(I) and Cu(II) reduction is close to the simultaneous Ag(I) and Cu(II) reduction.

According to the results of X-ray diffraction analysis Sn – Ag alloy includes crystalline phases of β -Sn and Ag_3Sn (fig. 1, c). Two crystalline phases of β -Sn and Cu_6Sn_5 have been identified in the Sn – Cu alloy (fig. 1, b). The ternary alloy includes crystalline phases of Ag_3Sn and Cu_6Sn_5 intermetallics and β -Sn (fig. 1, a). It should be noted that oxides were not detected by X-ray phase analysis. In the case of initial tin powder an oxide layer thickness does not exceed 2 nm and cannot be detected by XRD analysis.

Elemental composition of Sn – Ag – Cu, Sn – Ag, Sn – Cu alloys, wt. %

CD duration, min	Sn	Ag	Cu
Sn – Ag – Cu			
2	94.2 ± 0.9	5.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1
5	94.2 ± 0.9	5.1 ± 0.1	0.7 ± 0.1
7	94.1 ± 0.9	5.1 ± 0.1	0.8 ± 0.1
10	94.2 ± 0.8	5.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1
15	94.0 ± 0.9	4.8 ± 0.1	1.2 ± 0.1
Sn – Ag			
2	96.0 ± 0.8	4.0 ± 0.1	–
7	93.4 ± 0.9	6.6 ± 0.1	–
10	94.7 ± 0.9	5.3 ± 0.1	–
20	95.3 ± 0.9	4.7 ± 0.1	–
Sn – Cu			
2	99.5 ± 0.9	–	0.5 ± 0.1
7	99.6 ± 0.9	–	0.4 ± 0.1
10	99.7 ± 0.9	–	0.3 ± 0.1
20	99.6 ± 0.8	–	0.4 ± 0.1

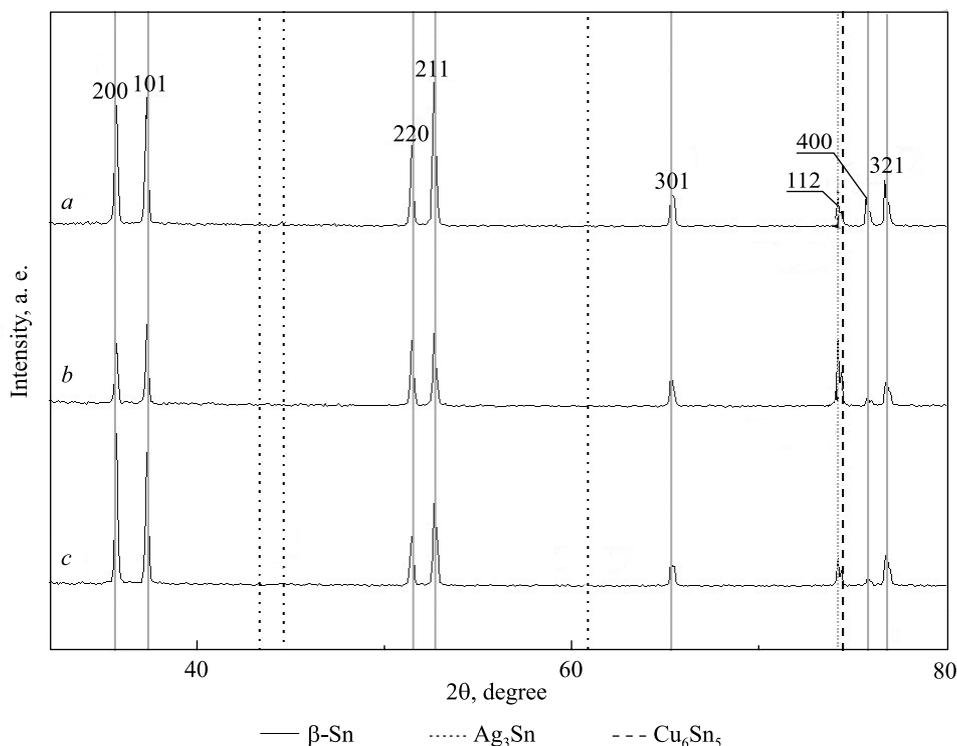


Fig. 1. XRD-pattern of the powders:
a – Sn_{94.0}Ag_{4.8}Cu_{1.2}; *b* – Sn_{99.5}Cu_{0.5}; *c* – Sn_{94.7}Ag_{5.3}

It has been revealed that the melting of binary and ternary alloys occurs in two stages. The first stage starts at 200 °C, that is consistent with the data given in literature [1], the second stage begins at 226 °C (fig. 2). The latter fact can be explained by the peculiarities of the structure of particles, the thin core of which consists of tin, while their shell consists of an alloy of tin with silver or tin with silver and copper.

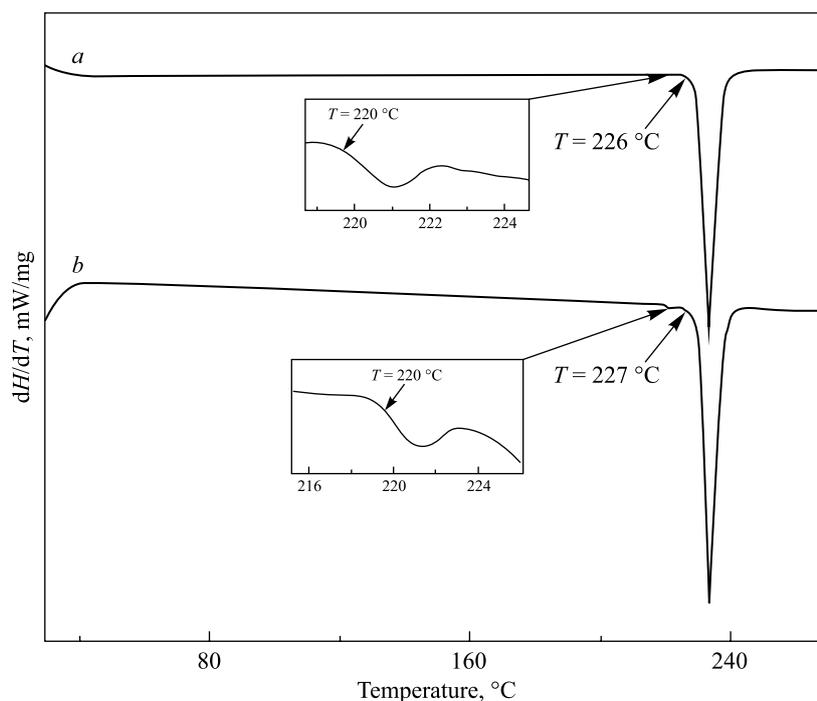


Fig. 2. Differential scanning calorimetry curve for $\text{Sn}_{94.7}\text{Ag}_{5.3}$ (a) and $\text{Sn}_{94.0}\text{Ag}_{4.8}\text{Cu}_{1.2}$ (b) alloys

SEM study showed that tin powder consists of spherical or oval particles ranging in size from 0.4 up to 25 μm with rather smooth surface, on which there are the single, sparsely located tubercles having 0.3–0.5 μm in diameter (fig. 3, a). Tin particles do not change their shape and size during the treatment in pyrophosphate solution containing Ag(I) ions, but the surface of particles becomes more rough within the nano-scale (fig. 3, b, e). The microprobe analysis (fig. 4), as well as SEM images obtained in the compositional mode (fig. 5), indicate that during the CD a thin discontinuous silver-containing film is formed on the surface of tin particles, with the uneven distribution of silver over the surface. According to the results of elemental analysis, the concentration of silver on the surface of tin particles ranges from 2 to 30 wt. % (see fig. 4, a). This is consistent with the XRD data, evidencing that the reduced silver incorporates into the Ag_3Sn crystalline phase.

The treatment of tin powder in pyrophosphate solution containing Cu(II) ions does not affect the shape and size of the initial particles, but their surface becomes covered with uniformly distributed low-contrast nuclei having 70–100 nm in size (fig. 3, d), which consist of Cu_6Sn_5 intermetallic compound according to XRD analysis.

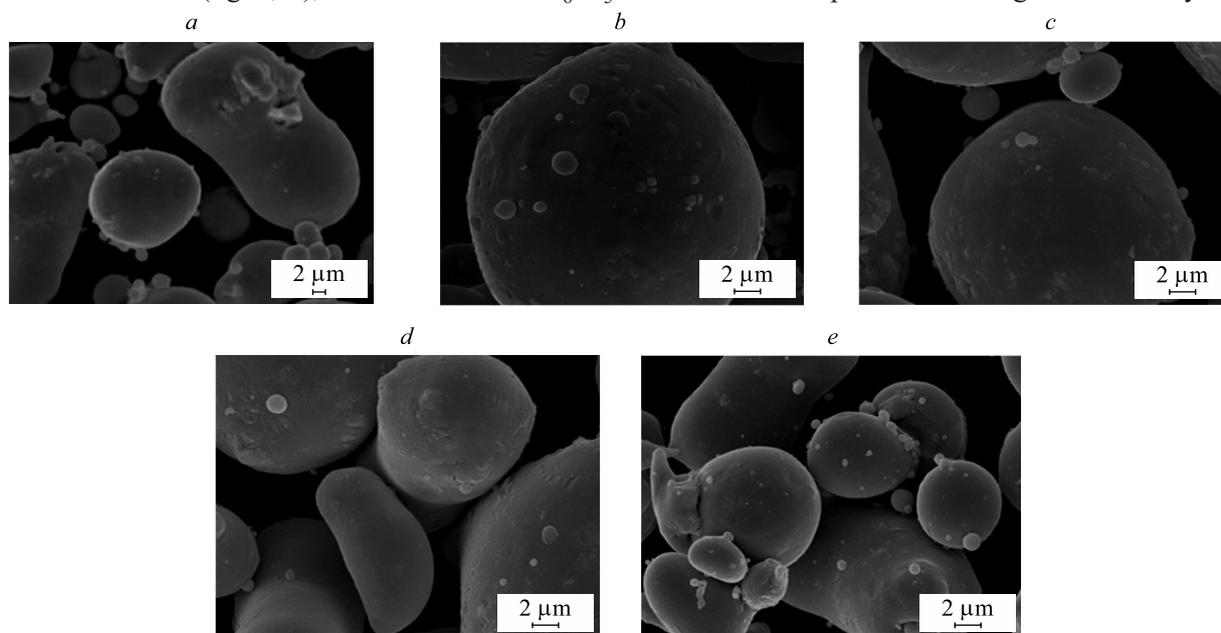


Fig. 3. SEM images of powders:
a – Sn; b, e – $\text{Sn}_{94.7}\text{Ag}_{5.3}$; c – $\text{Sn}_{94.0}\text{Ag}_{4.8}\text{Cu}_{1.2}$; d – $\text{Sn}_{99.5}\text{Cu}_{0.5}$.
Duration of tin powder treatment in pyrophosphate solutions:
a – 2 min; b – 15 min; c, d, e – 20 min

The surface of tin grains becomes nanorough already within 2 min of the treatment in pyrophosphate solution containing both Ag(I) and Cu(II) ions, just as it happens during the processing in the solution with only Ag(I) ions. Further, with an increase in the treatment time to 20 min, the surface morphology of the particles does not change (fig. 3, *c*). In addition, contrast particles with a diameter of 0.2–0.3 μm appear, during the CD of Ag(I) ions (see fig. 4, *b*). At the same time, low-contrast nanoparticles 70–100 nm in size are observed on tin surface, which are similar to those formed during the treatment of tin powder in Cu(II) containing pyrophosphate solution (see fig. 4, *b*).

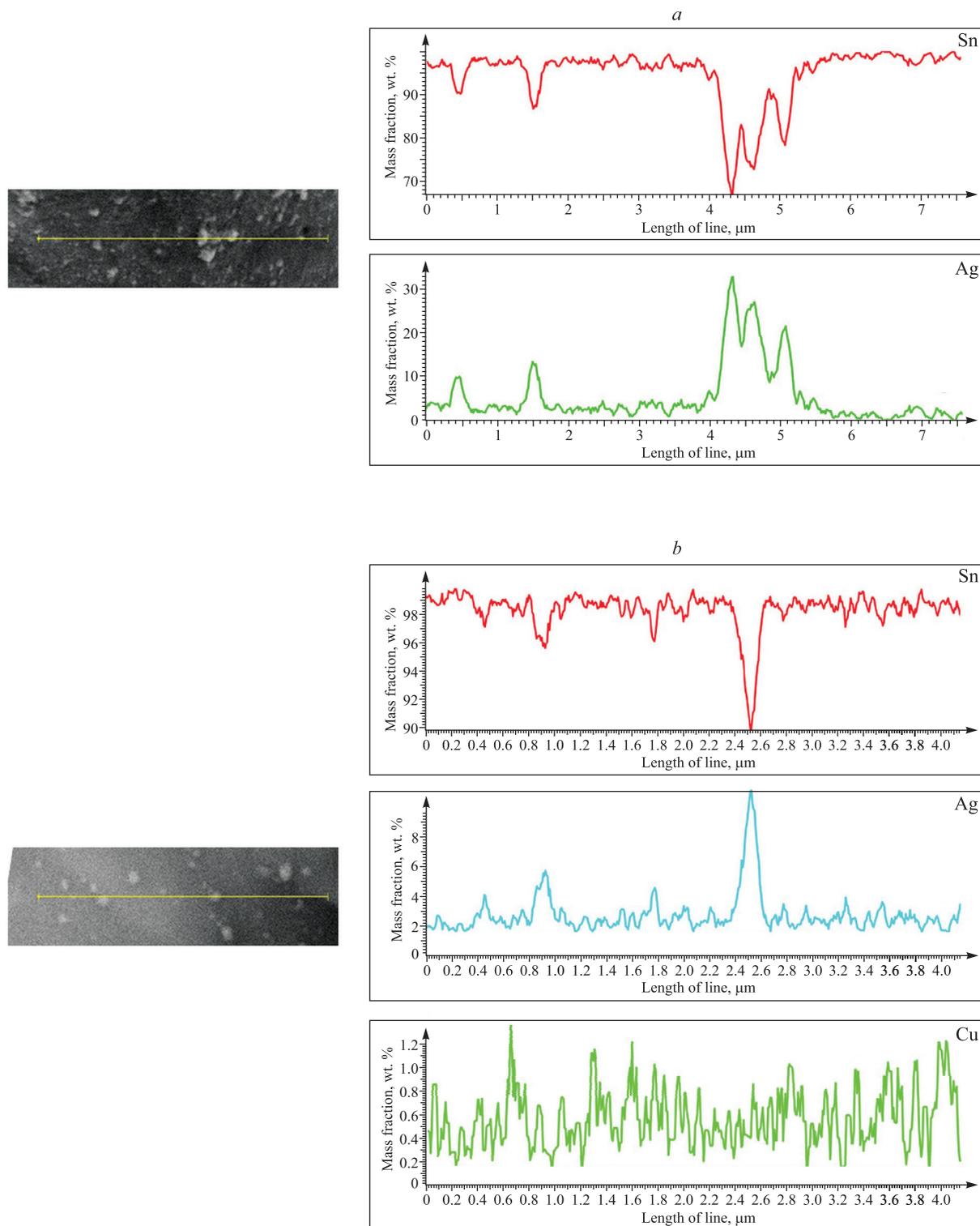


Fig. 4. Local elemental analysis of alloys along the scanning line:
a – $\text{Sn}_{94.7}\text{Ag}_{5.3}$; *b* – $\text{Sn}_{94.0}\text{Ag}_{4.8}\text{Cu}_{1.2}$

The local elemental analysis using EDX evidenced that the appearance of copper-containing particles on the tin surface does not affect the distribution of silver over the surface. Copper is distributed on the surface of tin particles more evenly than silver (see fig. 4, *b*; fig. 5, *f, j*). The entire picture does not change with an increase in the treatment duration in this solution up to 20 min. A parallel reduction of Ag(I) and Cu(II) ions on the tin surface occurs, and it ends at the stage of the formation of thinnest film of disparate nanoparticles of two intermetallic compounds on the surface of tin grains.

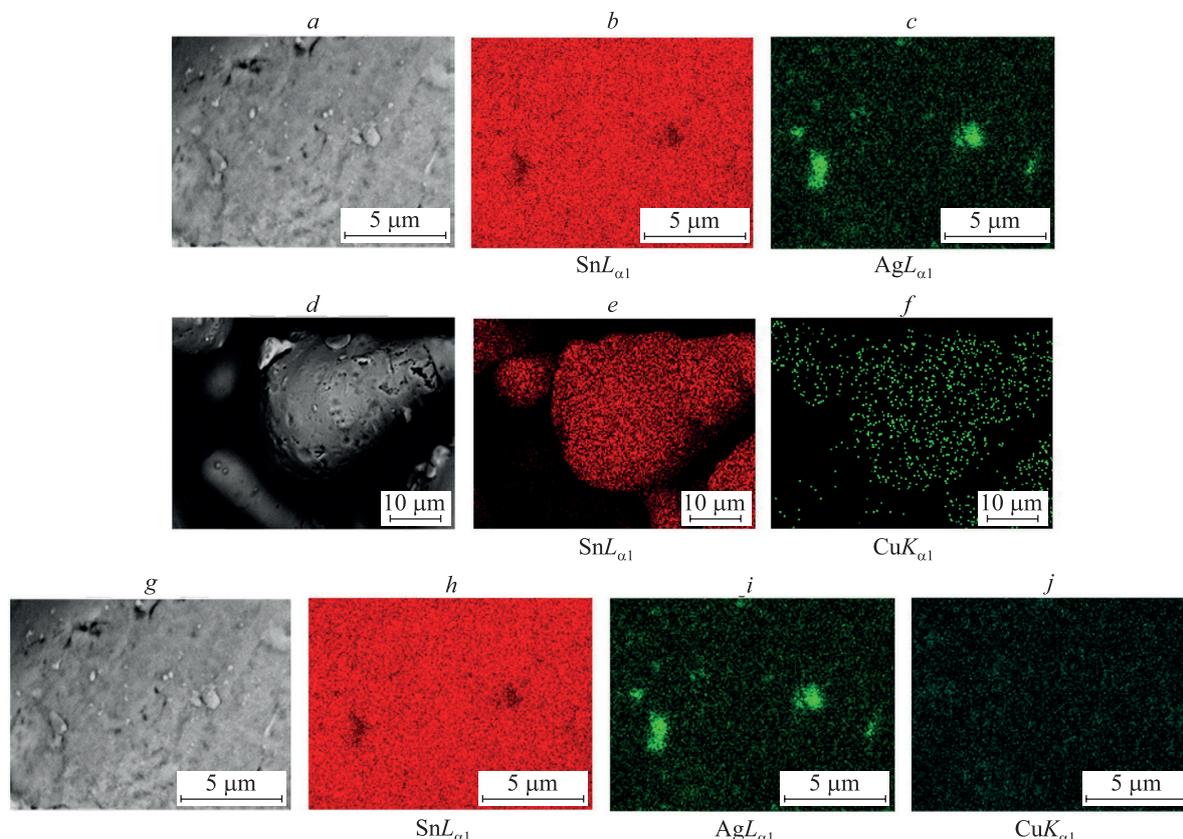
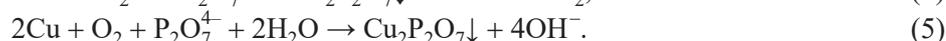
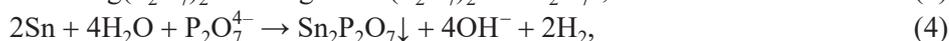
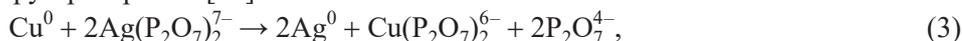


Fig. 5. SEM images of the alloy powders $\text{Sn}_{94.7}\text{Ag}_{5.3}$ (*a-c*), $\text{Sn}_{99.6}\text{Cu}_{0.5}$ (*d-f*), $\text{Sn}_{94.0}\text{Ag}_{4.8}\text{Cu}_{1.2}$ (*g-j*) in topographic mode (*a, d, g*) and in compositional mode (*b, c, e, f, h-j*)

Along with the main CD reactions (1) and (2), several side processes occur during the synthesis of the alloys in pyrophosphate electrolyte that involve: (i) copper oxidation due to its ability to reduce Ag(I) ions as evidenced by the calculated values of electrode potentials under conditions used ($\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}/\text{Cu}^0 = -0.16$ V, $E(\text{Ag}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{7-}/\text{Ag}^0) = 0.34$ V); (ii) tin oxidation in alkaline media according to data of the works [20; 21]; (iii) passivation of freshly deposited copper due to its oxidation with oxygen dissolved in the water with the formation of slightly soluble pyrophosphates [22]:



To detect these side processes, the dependences of the OCP on the duration of tin, copper and silver working electrodes treatment in the solutions of different composition were studied (fig. 6).

The OCP of the copper working electrode in the supporting solution free of Cu(II) and Ag(I) ions increases by 0.023 V (from -0.328 to -0.305 V) during 300 s, after which it remains unchanged (see fig. 6, *a*, curve 4). In the Cu(II)-containing solution the OCP similarly increases by 0.024 V from -0.316 to -0.292 V (see fig. 6, *a*, curve 3). The increase in the OCP of copper electrode in the supporting solution and in Cu(II)-containing solution can be explained by the oxidation of copper with the formation of slightly soluble pyrophosphates (reaction (5)) or copper oxides blocking the copper surface. It explains the invariance of the OCP value after 300 s processing. The OCP of copper electrode in solutions containing only Ag(I) ions (see fig. 6, *a*, curve 2) or both Ag(I) and Cu(II) ions (see fig. 6, *a*, curve 1) decreases by 0.05 V during the first 20 s. This effect is due to the occurrence of the CD (reaction (3)). Then OCP of copper electrode increases and approximately at 100 s after the immersion acquires the value of the initial potential; further slight increase of electrode potential is observed as the result of copper surface passivation.

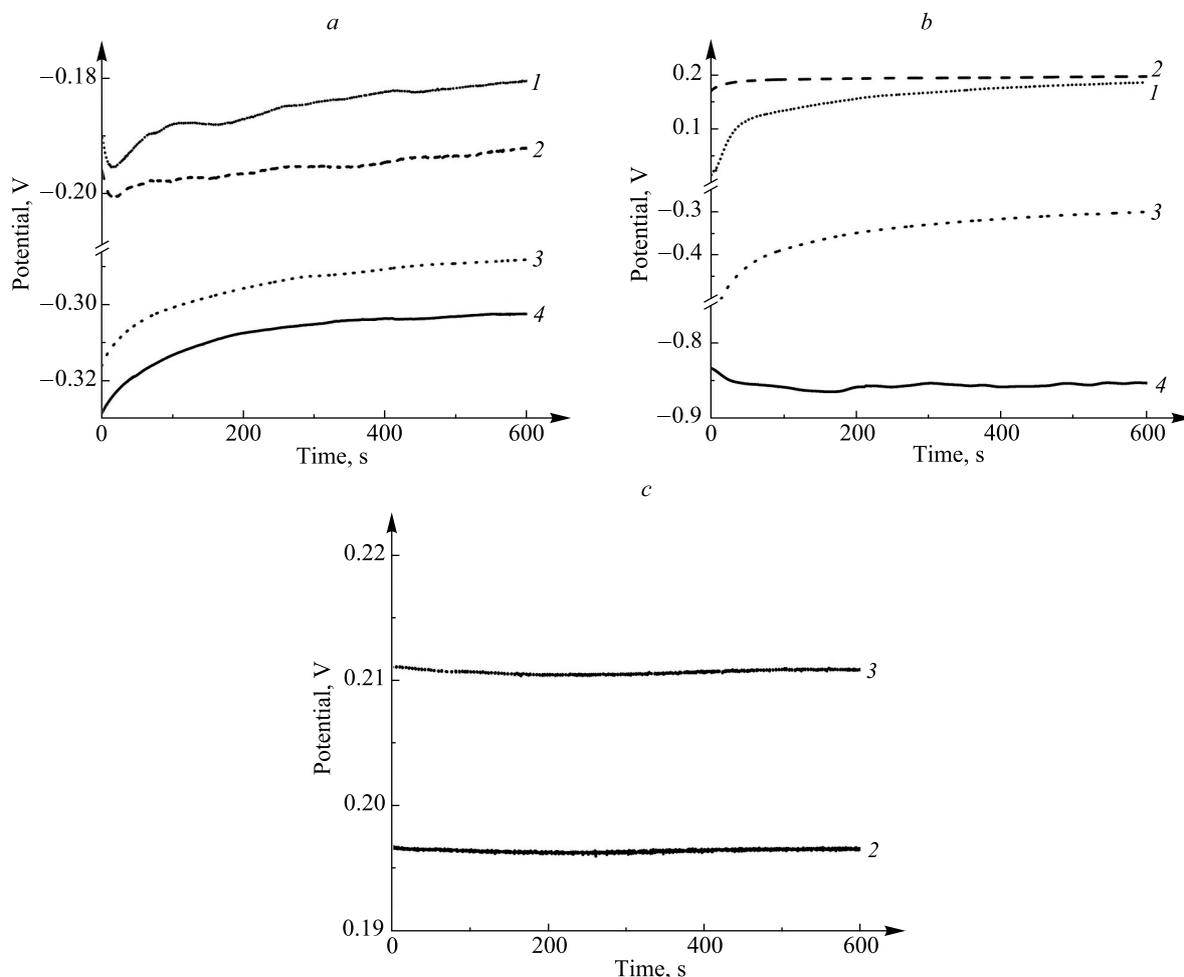


Fig. 6. Time dependence of OCP (electrodes: *a* – Cu, *b* – Sn, *c* – Ag).
 The time scale corresponds to the duration of treatment in the solutions:
 1 – Ag(I) and Cu(II); 2 – Ag(I); 3 – Cu(II); 4 – supporting solution

The OCP of tin electrode in the supporting solution (see fig. 6, *b*, curve 4) decreases by 0.020 V within 40 s, that can be due to reactions of tin with pyrophosphate ions (reaction (4)) and oxygen dissolved in the solution. After tin electrode treatment for 40 s in the supporting solution, the OCP ceases to change, that can be addressed to passivation of tin surface with the formation of Sn(II, IV) oxides. The treatment of tin electrode in Cu(II) containing solution for 200 s results in the increase in OCP by 0.220 V due to the reaction (2) (see fig. 6, *b*, curve 3). In contrast, OCP of tin rises by 0.022 V within 4 s treatment in the solution containing Ag(I) and Cu(II) ions (see fig. 6, *b*, curve 1), the latter can be attributed to the simultaneous occurrence of reactions (1) and (2).

In the solution containing Ag(I) ions OCP of tin changes only by 0.022 V during the first 60 s (see fig. 6, *b*, curve 1). It follows that CD reaction in the Sn/Cu²⁺ system proceeds more intensively in comparison with the Sn/Ag⁺ system. The simultaneous presence of Cu(II) and Ag(I) ions in the solution suppresses the reduction of Cu(II) ions with tin powder.

The OCP of silver electrode in the solutions of different composition does not change with processing time. This fact indicates that CD does not occur in the Ag/Cu²⁺ system (see fig. 6, *c*, curves 2, 3) and silver surface remains not passivated.

An additional experiment was undertaken to reveal the reason of passivation of copper and tin surfaces. Copper and tin foils were treated in 5 % solution of hydrochloric acid and then immersed in the pyrophosphate solution free from Cu(II) and Ag(I) ions for 20 min. Then the foils were rinsed in distilled water and air-dried. XRD analysis of the foils surface did not reveal the presence of Cu₂P₂O₇, Sn₂P₂O₇, as well as oxides of Sn(II or IV) or silver, that may be due to the formation of too thin films not detected by this method of analysis.

Conclusions

Simple method of obtaining powders of binary Sn – Ag and ternary Sn – Ag – Cu alloys has been developed, using the reaction of Ag(I) and Cu(II) contact displacement with tin in pyrophosphate solutions. It has been established that simultaneous reduction of Ag(I) and Cu(II) from their complex pyrophosphate compounds with

tin powder ensures the formation of $\text{Sn}_{94.0}\text{Ag}_{4.8}\text{Cu}_{1.2}$ alloy containing β -Sn, Ag_3Sn , Cu_6Sn_5 crystalline phases. The contact displacement of Ag(I) with tin powder in pyrophosphate solution yields a powder of $\text{Sn}_{94.7}\text{Ag}_{5.3}$ alloy consisting of β -Sn, Ag_3Sn phases which corresponds to the eutectic Sn – Ag alloy.

The melting of binary and ternary alloy powders occurs in two stages, the first stage starts at 200 °C, while the second one begins at 226 °C. The reason of two-stage melting is the heterogeneous structure of particles consisting of tin core and Sn – Ag or Sn – Ag – Cu alloy shell.

It was found that the process of $\text{Sn}_{94.7}\text{Ag}_{5.3}$ and $\text{Sn}_{94.0}\text{Ag}_{4.8}\text{Cu}_{1.2}$ alloys formation is accompanied by contact displacement of Ag^+ ions with copper freshly deposited on the surface of tin particles.

References

1. Lee Mei Liu, Ahmad Azmin Mohamad. Interfacial reaction of Sn – Ag – Cu lead-free solder alloy on Cu: a review. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2013;2013:123697. DOI: 10.1155/2013/123697.
2. Byung-Suk Lee, Chang-Woo Lee, Jeong-Won Yoon. Comparative study of Au – Sn and Sn – Ag – Cu as die-attach materials for power electronics applications. *Surface and Interface Analysis*. 2016;48(7):493–497. DOI: 10.1002/sia.5998.
3. Ahmad Muhammad Shakeel, Pandey AK, Rahim Nasrudin Abd, Tyagi VV. Pt-TCO free Sn – Ag – Cu ternary alloy as cost effective counter electrode layer for dye sensitized solar cell. *Optik*. 2020;206:164317. DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.164317.
4. Kao ST, Duh JG. Effect of Cu concentration on morphology of Sn – Ag – Cu solders by mechanical alloying. *Journal of Electronic Materials*. 2004;33(12):1445–1451. DOI: 10.1007/s11664-004-0085-y.
5. Fix AR, Lopez GA, Brauer I, Nüchter W, Mittemeijer EJ. Microstructural development of Sn – Ag – Cu solder joints. *Journal of Electronic Materials*. 2005;34(2):137–142. DOI: 10.1007/s11664-005-0224-0.
6. Jubair Mohammed Mundher, Gumaan Mohammed S, Shalaby Rizk Mostafa. Reliable Sn – Ag – Cu lead-free melt-spun material required for high-performance applications. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2019;234(11–12):757–767. DOI: 10.1515/zkri-2019-0040.
7. Goh Yingxin, Haseeb ASMA, Faizul Mohd Sabri M. Electrodeposition of lead-free solder alloys. *Soldering and Surface Mount Technology*. 2013;25(2):76–90. DOI: 10.1108/09540911311309031.
8. Roshanghias Ali, Khatibi Golta, Yakymovych A, Bernardi J, Ipsier H. Sn – Ag – Cu nanosolders: solder joints integrity and strength. *Journal of Electronic Materials*. 2016;45(8):4390–4399. DOI: 10.1007/s11664-016-4584-4.
9. Yang Wang, Wenxiao Liu, Wei Liu, Peng He, Zhonghua Fan, Xiaohong Wang, et al. Synthesis of SnAgCu nanoparticles with low melting point by the chemical reduction method. *Microelectronics Reliability*. 2017;78:17–24. DOI: 10.1016/j.microrel.2017.07.069.
10. Roshanghias A, Vrestal J, Yakymovych A, Richter KW, Ipsier H. Sn – Ag – Cu nanosolders: melting behavior and phase diagram prediction in the Sn-rich corner of the ternary system. *Calphad*. 2015;49:101–109. DOI: 10.1016/j.calphad.2015.04.003.
11. Delsante S, Novakovic R, Borzone G. Synthesis, characterization and thermal stability of SnAg and SnAgCu nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;747:385–393. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.020.
12. Yu Xin, Di Tongtong, Shen Hangyan. Synthesis of nano-SnAgCu solder by microemulsion method. *Chinese Journal of Materials Research*. 2020;34(4):299–303. DOI: 10.11901/1005.3093.2019.532.
13. Vrublevskaia ON, Vorobyova TN, Galuza MG, Shikun MA, Kudaka AA, Venhlinkskaya EE. Synthesis of powders and coatings of tin and its alloys with a controlled composition and structure by cementation from solutions. In: Taylor JC, editor. *Advances in chemistry research. Volume 52*. New York: Nova Science Publishers; 2019. p. 133–253.
14. Akben Hatice Kübra, Timur Servet Ibrahim. A comparative study of silver electrodeposition from pyrophosphate-cyanide and high concentration cyanide electrolytes in the presence of brighteners. *Turkish Journal of Chemistry*. 2020;44(2):378–392. DOI: 10.3906/kim-1907-80.
15. Bernasconi R, Hart JL, Lang AC, Magagnin L, Nobili L, Taheri ML. Structural properties of electrodeposited Cu – Ag alloys. *Electrochimica Acta*. 2017;251:475–481. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.097.
16. Bhatgadde LG, Mahapatra S. Preparation and optimization of pyrophosphate bath for copper electroplating of microwave components. *Defence Science Journal*. 1988;38(2):119–123. DOI: 10.14429/dsj.38.4830.
17. Nineva SL, Dobrovolska TV, Krastev IN. Electrodeposition of silver-cobalt coatings. The cyanide-pyrophosphate electrolyte. *Bulgarian Chemical Communications*. 2011;43(1):96–104.
18. Burgess DR. *NIST SRD 46. Critically selected stability constants of metal complexes: version 8.0 for Windows* [Internet]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology; 2004 [cited 2022 November 10]. Available from: <https://data.nist.gov/od/id/mds2-2154>. DOI: 10.18434/M32154.
19. Buchner MR, Kraus F, Schmidbauer H. Pyrophosphate complexation of tin(II) in aqueous solutions as applied in electrolytes for the deposition of tin and tin alloys such as white bronze. *Inorganic Chemistry*. 2012;51(16):8860–8867. DOI: 10.1021/ic300782q.
20. Greenwood NN, Earnshaw A. *Chemistry of the elements*. 2nd edition. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1997. 1384 p.
21. Kékesi T, Török TI, Kabelik G. Extraction of tin from scrap by chemical and electrochemical methods in alkaline media. *Hydrometallurgv*. 2000;55(2):213–222. DOI: 10.1016/S0304-386X(99)00091-2.
22. Patulea A, Calusaru IM, Baran N. Researches regarding the measurements of the dissolved concentration in water. *Advanced Materials Research*. 2012;550–553:3388–3394. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.550-553.3388.

Received 20.04.2023 / revised 15.07.2023 / accepted 30.07.2023.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗЫ 2P/RS В АЛЮМОНИКЕЛАТАХ $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$)

И. М. ХАРЛАМОВА¹), Л. В. МАХНАЧ²), А. Е. УСЕНКО²),
Е. В. КОРОБКО¹), В. В. ПАНЬКОВ²)

¹)Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

²)Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Изучены особенности формирования кристаллической структуры фазы 2P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли) и определены оптимальные условия синтеза этой фазы в твердых растворах $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$). Показана роль промежуточных оксидных соединений, образующихся на стадии, предшествующей получению указанных твердых растворов. В интервале температур 900–1100 °С в качестве промежуточных соединений были обнаружены следующие двойные оксиды и твердые растворы на их основе: $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$), $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$). Оксидные соединения $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$) на воздухе разлагаются при температуре 1030 °С, в токе кислорода – при температуре 1120 °С. Использование промежуточных соединений в качестве прекурсоров позволяет оптимизировать процесс формирования структуры 2P/RS: температуру синтеза образцов снизить на 30–40 °С, а время синтеза уменьшить на 8–10 ч.

Ключевые слова: алюмоникелаты стронция; прекурсоры; твердые растворы; фазы Раддлесдена – Поппера.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Национальной академии наук Беларуси и Министерства образования Республики Беларусь, а также государственной программы научных исследований «Энергетические и ядерные процессы и технологии» на 2021–2025 гг. (№ гос. регистрации 20212391).

Образец цитирования:

Харламова ИМ, Махнач ЛВ, Усенко АЕ, Коробко ЕВ, Паньков ВВ. Изучение особенностей формирования фазы 2P/RS в алюмоникелатах $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$). *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023; 2:22–28.

EDN: LICEQL

For citation:

Kharlamova IM, Makhnach LV, Usenka AE, Korobko EV, Pankov VV. Investigation of the formation features of the 2P/RS phase in aluminickelates $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 0.75$). *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:22–28. Russian.

EDN: LICEQL

Авторы:

Инга Михайловна Харламова – научный сотрудник лаборатории реофизики и макрокинетики.

Леонид Викторович Махнач – кандидат химических наук; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физической химии конденсированных сред кафедры физической химии химического факультета.

Александра Евгеньевна Усенко – кандидат химических наук, доцент; заведующий кафедрой физической химии химического факультета.

Евгения Викторовна Коробко – доктор технических наук, профессор; заведующий лабораторией реофизики и макрокинетики.

Владимир Васильевич Паньков – доктор химических наук; профессор кафедры физической химии химического факультета.

Authors:

Inga M. Kharlamova, researcher at the laboratory of rheophysics and macrokinetics.

gri-inga@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8601-8636>

Leonid V. Makhnach, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of physical chemistry of condensed systems, department of physical chemistry, faculty of chemistry.

alexandrausenka@mail.ru

Alexandra E. Usenka, PhD (chemistry), docent; head of the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

alexandrausenka@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2251-6193>

Evguenia V. Korobko, doctor of science (engineering), full professor; head of the laboratory of rheophysics and macrokinetics.

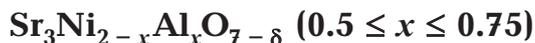
evkorobko@gmail.com

Vladimir V. Pankov, doctor of science (chemistry); professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

pankov@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>

INVESTIGATION OF THE FORMATION FEATURES OF THE 2P/RS PHASE IN ALUMONICKELATES



I. M. KHARLAMOVA^a, L. V. MAKHNACH^b, A. E. USENKA^b,
E. V. KOROBKO^a, V. V. PANKOV^b

^aA. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,
15 P. Browki Street, Minsk 220072, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: I. M. Kharlamova (gri-inga@yandex.ru)

In the present work the formation features of the crystal structure of the 2P/RS phase (P is a layer of perovskite, RS is a layer of rock salt) were investigated and the optimal conditions for the synthesis of the phase in $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 0.75$) solid solutions were established. The role of intermediate oxide compounds formed at the stage preceding the formation of these solid solutions was demonstrated. The following binary oxides and solid solutions derived from them were found as intermediate compounds in the temperature range 900–1100 °C: $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0.2$), $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0.1$). Oxide compounds $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0.2$) decomposed at 1030 °C in air and at 1120 °C in an oxygen flow. The use of intermediate compounds as precursors made it possible to optimise the process of formation of the 2P/RS phase, i. e. to decrease the synthesis temperature by 30–40 °C and to reduce the synthesis duration by 8–10 h.

Keywords: strontium aluminickelates; precursors; solid solutions; Ruddlesden – Popper phases.

Acknowledgements. This work was supported by the National Academy of Sciences of Belarus and the Ministry of Education of the Republic of Belarus, as well as state programme of scientific research «Energy and nuclear processes and technologies» (state registration No. 20212391).

Введение

Среди многообразия оксидных соединений выделяются слоистые оксиды перовскитного типа с кристаллической структурой 2P/RS (P – слой перовскита, RS – слой каменной соли), относящиеся к ряду Раддлесдена – Поппера.

В работе [1] изложены результаты исследований, направленных на получение твердых растворов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$) с такой структурой и изучение их физико-химических свойств. Синтез алюмоникелатов проводился вначале при 1300–1320 °C в течение 30–40 ч. Было установлено, что улучшить процесс синтеза позволяет промежуточный обжиг образцов в токе кислорода при 1100–1150 °C.

Цель настоящей работы – изучить фазообразование на стадии промежуточного обжига, выяснить влияние промежуточных фаз на синтез твердых растворов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$), выявить прекурсоры и определить оптимальные условия их образования, что в конечном итоге позволит оптимизировать процесс получения алюмоникелатов.

Материалы и методы исследования

Оксидные соединения получали методом твердофазного синтеза из водных растворов нитратов. Для приготовления растворов использовали следующие соли марки «ч. д. а.»: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Растворы упаривали, полученные смеси перетирали, после чего разлагали на воздухе при 750–800 °C и снова перетирали. Далее из порошков прессовали образцы, которые обжигали либо на воздухе при температуре 900–950 °C, либо в токе кислорода при температуре 1000–1100 °C.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционную картину порошкообразных образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α-излучение, $\lambda = 0,179\ 026$ нм) (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия) в режиме сканирования по точкам (шаг 0,1 град, длительность шага 15 с). Индексирование дифрактограмм выполнено с использованием программы *TREOR90* и уточнением по методу Ритвельда [2; 3].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 для сравнения приведены дифрактограммы образцов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7$, синтезированных путем обжига в токе кислорода при 1270 °C в течение 10 ч с промежуточным обжигом в токе кислорода при 1100 °C в течение 5 ч (см. рис. 1, а) и без него (см. рис. 1, б). Как видно из рис. 1, у обоих образцов доминирует фаза 2P/RS, однако образец, дифрактограмма которого представлена на рис. 1, б, содержит большое количество непрореагировавшего SrO и немного NiO, в то время как образец, дифрактограмма которого представлена на рис. 1, а, почти монофазный. Таким образом, эти дифрактограммы подтверждают положительную роль промежуточного обжига в формировании фазы 2P/RS.

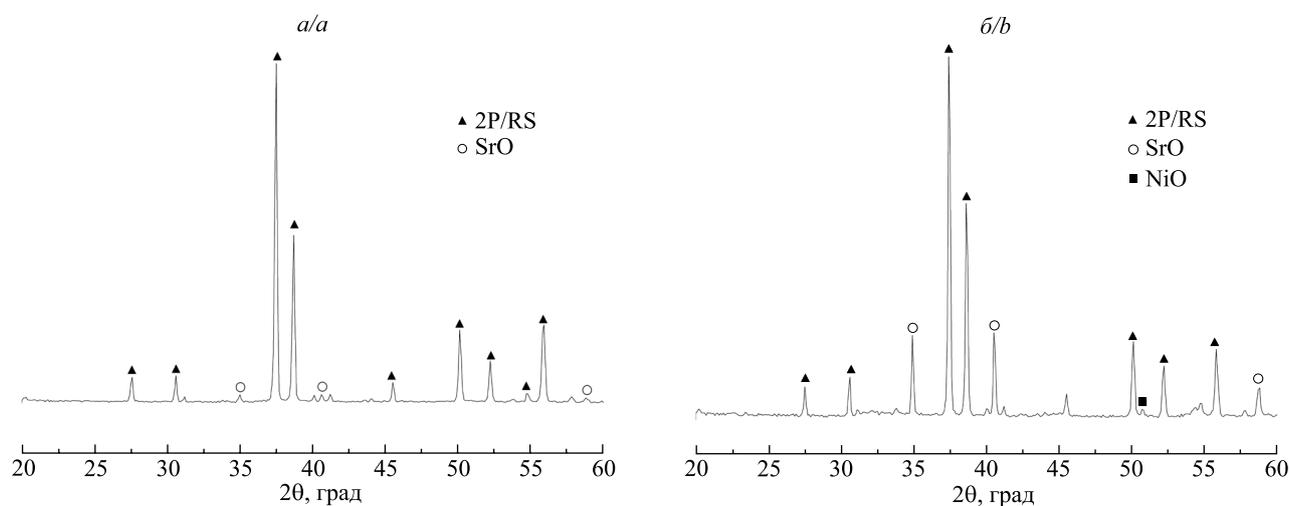


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7$, полученных путем обжига в токе кислорода при 1270°C в течение 10 ч: а – с промежуточным обжигом в токе кислорода при 1100°C в течение 5 ч; б – без промежуточного обжига (CoK_α -излучение)

Fig. 1. XRD powder patterns of the samples $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7$ annealed in oxygen flow at 1270°C for 10 h: а – with intermediate annealing in oxygen flow at 1100°C for 5 h; б – without intermediate annealing (CoK_α -radiation)

В ходе проведенных экспериментов на промежуточной стадии обжига в образцах системы $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$) были обнаружены следующие двойные оксидные соединения и твердые растворы на их основе: $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$), $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$). На рис. 2 приведена дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, полученного путем обжига на воздухе при 950°C в течение 25 ч. Эта дифрактограмма идентична дифрактограмме, представленной в работе [4]. На рис. 3 приведена дифрактограмма образца того же состава, но синтезированного в токе кислорода.

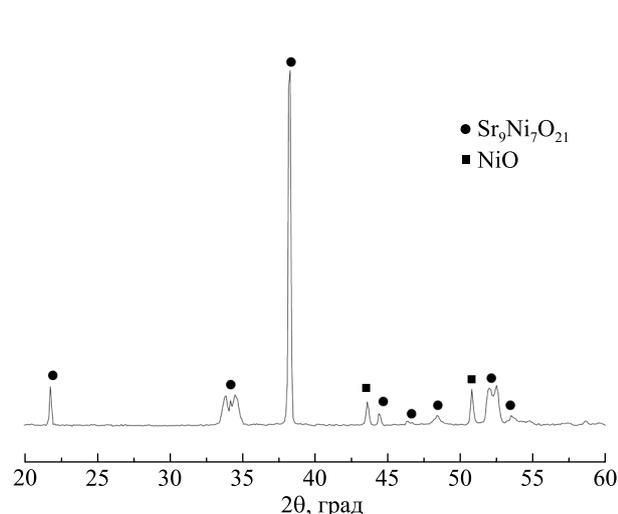


Рис. 2. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, полученного путем обжига на воздухе при 950°C в течение 25 ч (CoK_α -излучение)

Fig. 2. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ annealed in air flow at 950°C for 25 h (CoK_α -radiation)

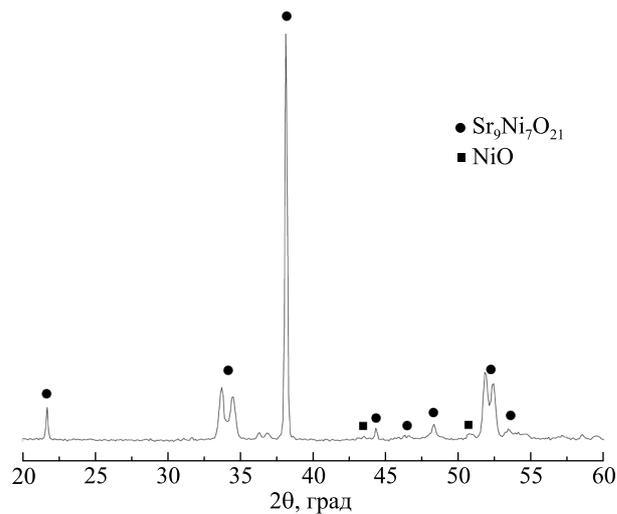


Рис. 3. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, полученного путем обжига в токе кислорода при 1030°C в течение 25 ч (CoK_α -излучение)

Fig. 3. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ annealed in oxygen flow at 1030°C for 25 h (CoK_α -radiation)

При сравнении рис. 2 и 3 можно заметить существенное уменьшение интенсивности линий примеси NiO на рис. 3 (РФА зафиксировал практически только следы NiO). Таким образом, на воздухе реакция между SrO и NiO с образованием $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ идет не до конца, часть NiO остается непрореагировавшей, что, скорее всего, связано со следующим фактом. В стехиометричном никелате стронция $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ суммарная степень окисления никеля должна составлять примерно +3,4 ($\text{Sr}_9^{2+}\text{Ni}_7^{3,4+}\text{O}_{21}^{2-}$). При обжиге на воздухе такая степень окисления не достигается, поэтому часть оксида NiO, в которой присутствуют, например, ионы Ni^{2+} , не взаимодействует с SrO и проявляется в виде рефлексов на дифрактограмме (см. рис. 3). Такой NiO более

инертен при образовании затем фазы 2P/RS. На воздухе никелат $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ разлагается при температуре 1030°C на простые оксиды по реакции, приведенной в работе [4]. В кислороде же он устойчив примерно до 1130°C , с дальнейшим повышением температуры фаза перовскитного типа $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, взаимодействуя с перовскитным алюминатом $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, плавно перестраивается в родственную фазу 2P/RS.

На рис. 4 показана дифрактограмма алюмината стронция, синтезированного на воздухе при тех же условиях, что и никелат стронция.

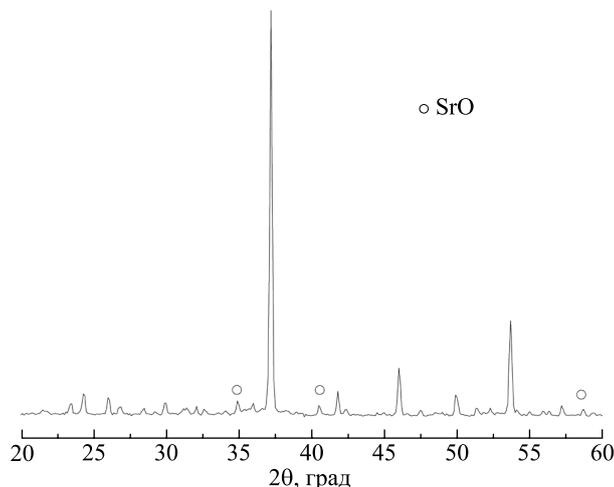


Рис. 4. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, полученного путем обжига на воздухе при 950°C в течение 25 ч (CoK_α -излучение)

Fig. 4. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ annealed in air flow at 950°C for 25 h (CoK_α -radiation)

В образце, полученном в токе кислорода, РФА выявил те же линии, что и в образце, синтезированном на воздухе. Это объясняется тем, что в отличие от никеля ион алюминия Al^{3+} не меняет свою степень окисления при изменении окислительной атмосферы. Алюминат $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ устойчив вплоть до температур формирования фазы 2P/RS. На дифрактограмме $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, кроме основных рефлексов, проявляются линии слабой интенсивности примеси SrO. Видимо, для получения монофазного алюмината следует увеличить время обжига образца при данной температуре.

Примесные линии SrO почти исчезают в алюминате $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ при частичном замещении алюминия на никель, как свидетельствует рис. 5, где представлена дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_6$. Однако в этом случае появляется новая примесь в очень малых количествах – $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$. Образец $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_6$ с хорошим приближением можно считать монофазным, что подтверждает рис. 6, где линии вышеотмеченных примесей не обнаруживаются. Отсюда следует, что твердые растворы $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ существуют в области малых концентраций никеля ($0 < x \leq 0,1$).

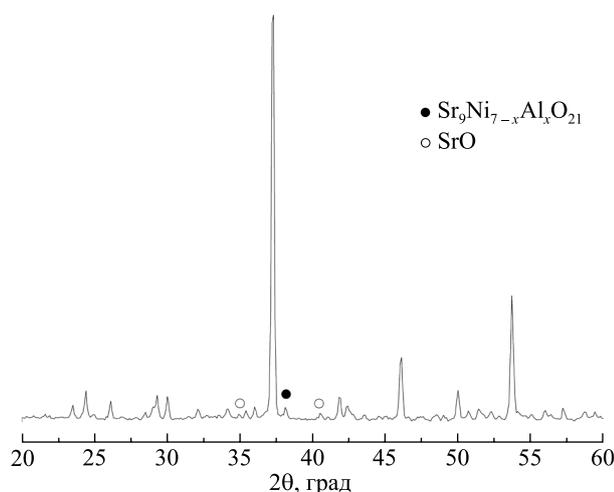


Рис. 5. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_6$ (CoK_α -излучение)

Fig. 5. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_6$ (CoK_α -radiation)

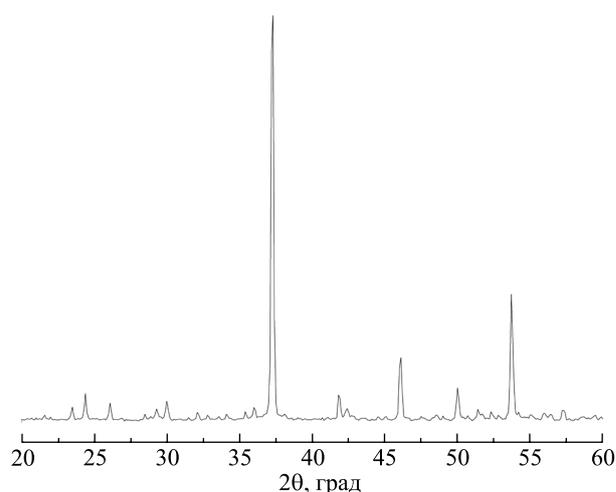


Рис. 6. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_6$ (CoK_α -излучение)

Fig. 6. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Al}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_6$ (CoK_α -radiation)

При частичном замещении никеля на алюминий в $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ были получены твердые растворы $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$. Для выяснения границ их существования синтезирован ряд оксидов этой системы с шагом замещения $\Delta x = 0,1$. На рис. 7–9 приведены дифрактограммы образцов $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{21}$ и $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{21}$ соответственно, синтезированных путем обжига в токе кислорода при 1050°C в течение 10 ч. Исходя из рис. 7–9, монофазным можно считать первый из этих образцов. На дифрактограмме образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{21}$ начинает проявляться слабоинтенсивная примесная линия твердого раствора $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$), на дифрактограмме образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{21}$ эта линия становится более заметной. Отсюда можно приблизительно оценить границы существования твердых растворов $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$).

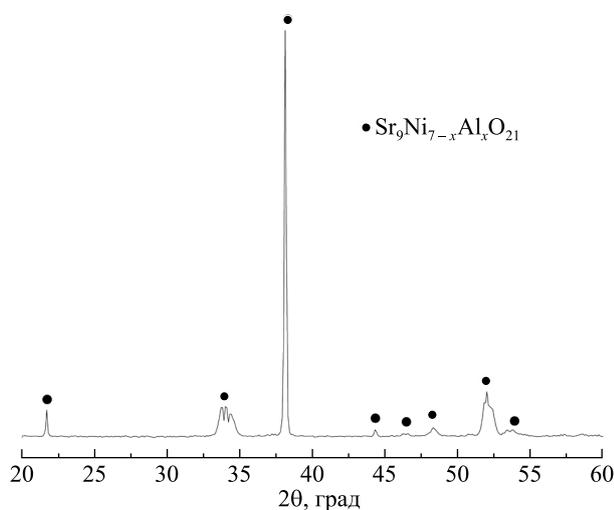


Рис. 7. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{21}$ (CoK_α -излучение)

Fig. 7. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{21}$ (CoK_α -radiation)

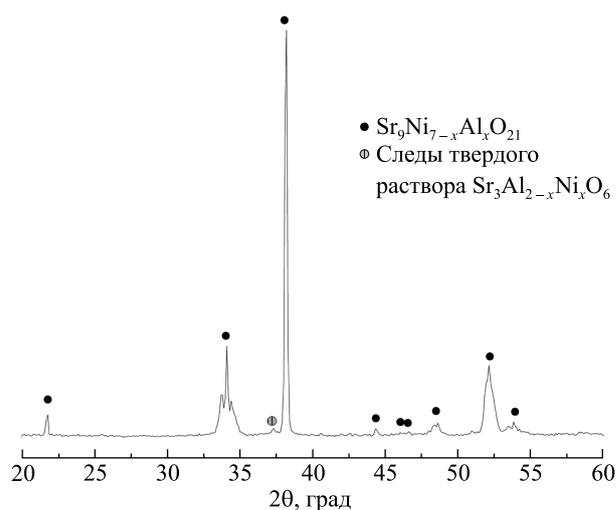


Рис. 8. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{21}$ (CoK_α -излучение)

Fig. 8. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{21}$ (CoK_α -radiation)

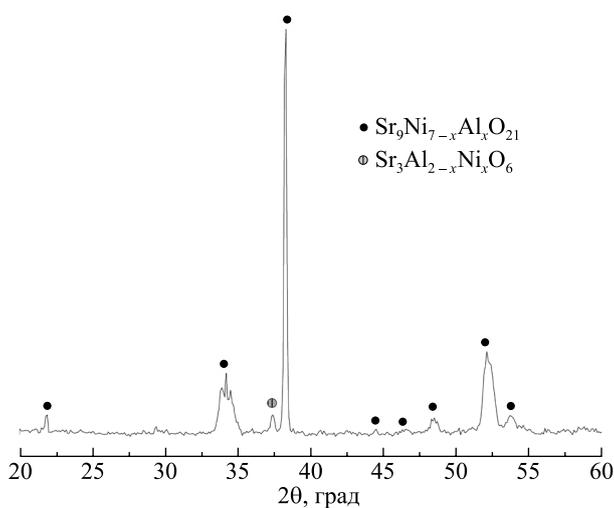


Рис. 9. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{21}$ (CoK_α -излучение)

Fig. 9. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{21}$ (CoK_α -radiation)

Часто при образовании твердых растворов наблюдается смещение рентгенографических рефлексов относительно рефлексов основного оксида. У вновь полученных твердых растворов такого заметного смещения не обнаружено, что следует из сравнения дифрактограмм, представленных на рис. 2–6, и дифрактограмм, представленных на рис. 7–9. Однако стоит отметить, что смещение рефлексов происходит, когда размеры ионов заместителя и замещаемых металлов заметно различаются. В рассматриваемом же случае размеры ионов Ni^{3+} и Al^{3+} весьма близки [5].

С целью пронаблюдать образование промежуточных фаз, а затем кристаллизацию из них фазы 2P/RS были приготовлены образцы $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$. На рис. 10 приведена дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$, полученного путем обжига в токе кислорода при 1070 °С в течение 10 ч. Здесь присутствуют две главные промежуточные фазы (твердые растворы $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$) и $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$)) и в небольших количествах примесь (SrO и NiO). Затем этот же образец подвергнулся обжигу в токе кислорода при 1240 °С в течение 5 ч, его дифрактограмма приведена на рис. 11. Из рис. 11 видно, что при таких условиях обжига часть твердого раствора $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ прореагировала с твердым раствором $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$, в результате чего образовалась фаза 2P/RS, часть разложилась на оксиды SrO и NiO и совсем немного фазы $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ осталось в первоначальном виде. Обратим внимание на то, что рефлексы твердого раствора $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$) на рис. 11 отсутствуют, а рефлексы фазы 2P/RS доминируют. Очевидно, завершение образования фазы 2P/RS лимитирует взаимодействие между оксидами SrO и NiO.

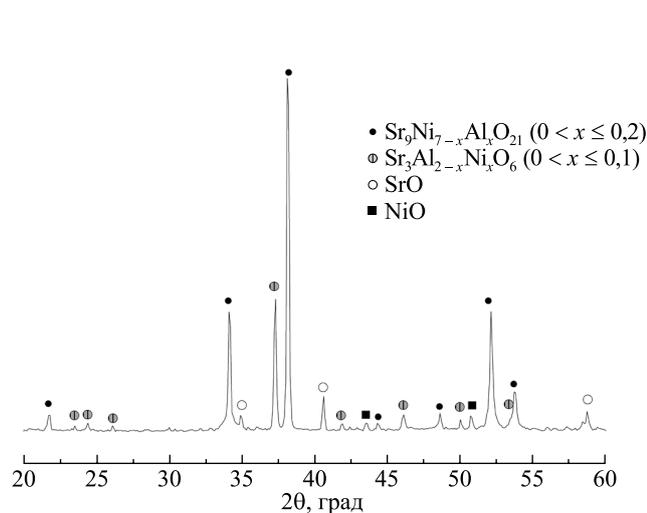


Рис. 10. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$, обожженного при 1070 °С в токе кислорода в течение 10 ч

Fig. 10. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ annealed in oxygen flow at 1070 °С for 10 h

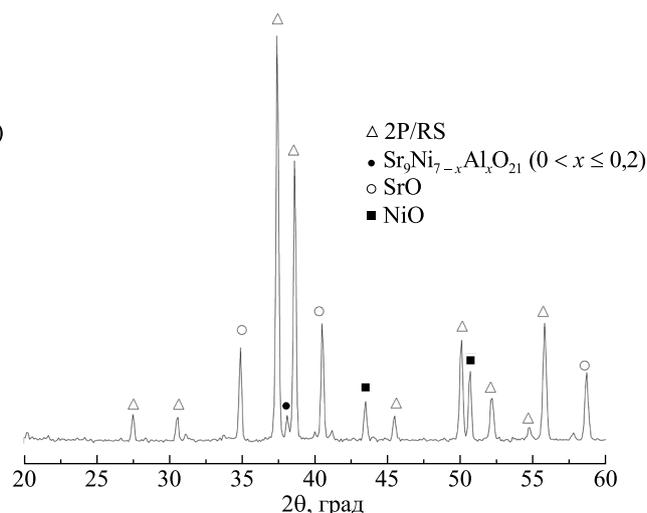


Рис. 11. Дифрактограмма образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$, обожженного при 1240 °С в токе кислорода в течение 5 ч

Fig. 11. XRD powder pattern of the sample $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$ annealed in oxygen flow at 1240 °С for 5 h

Следовательно, кристаллизация фазы 2P/RS при реакции взаимодействия твердых растворов $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$) и $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$) происходит относительно быстро (не более чем за 5 ч в случае обжига в токе кислорода при 1240 °С). Отметим, что после термической обработки образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7$ в том же режиме, что и обработка образца $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_7$, интенсивность рефлексов SrO и NiO, зафиксированных на дифрактограмме (см. рис. 1), заметно меньшая, чем на рис. 11.

Заключение

Изучены особенности формирования фазы 2P/RS в процессе синтеза системы Sr – Ni – Al – O. Показана роль промежуточного обжига образцов на стадии, предшествующей синтезу твердых растворов $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-8}$ ($0,5 \leq x \leq 0,75$). В интервале температур 900–1100 °С в качестве промежуточных соединений были обнаружены следующие двойные оксиды и твердые растворы на их основе: $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$), $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0,1$). Твердые растворы $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ ($0 < x \leq 0,2$) на воздухе разлагаются при температуре 1030 °С, в токе кислорода – при температуре 1120 °С. Использование промежуточных соединений в качестве прекурсоров позволяет оптимизировать процесс формирования структуры 2P/RS: температуру синтеза снизить на 30–40 °С, а время синтеза уменьшить на 8–10 ч. На примере образца состава $\text{Sr}_3\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_y$, подвергнутого предварительному обжигу в токе кислорода при 1070 °С в течение 10 ч, показано, что при температуре синтеза фаза 2P/RS образуется вначале (за время не более 5 ч) за счет реакции взаимодействия твердого раствора $\text{Sr}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_6$ с частью твердого раствора $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$. Оставшаяся часть твердого раствора $\text{Sr}_9\text{Ni}_{7-x}\text{Al}_x\text{O}_{21}$ разлагается на простые оксиды NiO и SrO, которые и лимитируют дальнейший ход реакции по образованию фазы 2P/RS.

Библиографические ссылки

1. Kharlamova IM, Makhnach LV, Usenka AE, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Pankov VV. Ruddlesden – Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ and some doped derivatives: synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties. *Solid State Ionics*. 2018; 324:241–246. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.07.016.
2. Werner P-E, Eriksson L, Westdahl M. *TREOR*, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography*. 1985;18(5):367–370. DOI: 10.1107/S0021889885010512.
3. Dollase WA. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*. 1986;19(4):267–272. DOI: 10.1107/S0021889886089458.
4. Zinkevich M. Constitution of the Sr – Ni – O system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178(9):2818–2824. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.06.035.
5. Бугаенко ЛТ, Рябых СМ, Бугаенко АЛ. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации. *Вестник Московского университета. Серия 2, Химия*. 2008;49(6):363–384.

References

1. Kharlamova IM, Makhnach LV, Usenka AE, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Pankov VV. Ruddlesden – Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ and some doped derivatives: synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties. *Solid State Ionics*. 2018; 324:241–246. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.07.016.
2. Werner P-E, Eriksson L, Westdahl M. *TREOR*, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography*. 1985;18(5):367–370. DOI: 10.1107/S0021889885010512.
3. Dollase WA. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*. 1986;19(4):267–272. DOI: 10.1107/S0021889886089458.
4. Zinkevich M. Constitution of the Sr – Ni – O system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178(9):2818–2824. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.06.035.
5. Bugaenko LT, Ryabykh SM, Bugaenko AL. A near total system of the average ionic crystallo-graphic radius and their usage for ionization potentials determination. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2, Khimiya*. 2008;49(6):363–384. Russian.

Получена 03.05.2023 / исправлена 10.07.2023 / принята 14.07.2023.
Received 03.05.2023 / revised 10.07.2023 / accepted 14.07.2023.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СМЕШАННОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА И ВАНАДИЯ: ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, А. С. ЛОГВИНОВИЧ¹⁾, В. Б. ОДЖАЕВ¹⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

На основе использования фрактального анализа атомно-силовых изображений исследован механизм УФ-стимулированной поликонденсации в пленках $V_2O_5 : MoO_3$ (мольное соотношение оксидов 3 : 2), полученных из соответствующих оксокислот. Установлено, что твердофазная полимеризация смешанно-оксидных олигомеров протекает по 3D-механизму, результатом действия которого является увеличение среднего арифметического отклонения профиля поверхности оксидного слоя при одновременном уменьшении фрактальной размерности. Показано, что поликонденсация сопровождается эффектами упорядочения, приводящими к образованию агломератов зерен в виде псевдокристаллитов нанометрового размера, которые можно наблюдать на атомно-силовых изображениях после проявления в растворе кислоты. Такое упорядочение является одним из факторов, обеспечивающих размерную стабильность фотолитографических рисунков, генерированных при помощи пленок $MoO_3 : V_2O_5$, и сохранение у них ровного края.

Ключевые слова: фотополимеризация; смешанный оксид молибдена и ванадия; фоторезисты.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках государственной программы научных исследований «Фотоника и электроника для инноваций» (задание 3.11.4 «Разработка физико-технологических методов целенаправленной модификации и контроля маскирующих слоев на основе неорганических полимеров для создания новых радиационно стойких фоторезистов», № гос. регистрации 20212675).

Образец цитирования:

Свиридова ТВ, Логвинович АС, Оджаев ВБ, Свиридов ДВ. Фотоиндуцированные поликонденсационные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена и ванадия: перспективы создания новых фотолитографических материалов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;2:29–34 (на англ.).
EDN: VRAYDC

For citation:

Sviridova TV, Logvinovich AS, Odzaev VB, Sviridov DV. Photoinduced polycondensation processes in molybdenum and vanadium mixed oxide thin films: towards novel photolithographic material. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:29–34.
EDN: VRAYDC

Авторы:

Татьяна Викторовна Свиридова – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Александр Сергеевич Логвинович – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Владимир Борисович Оджаев – доктор физико-математических наук, профессор; заведующий кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Дмитрий Вадимович Свиридов – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор; заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета.

Authors:

Tatsiana V. Sviridova, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridova@bsu.by

Aliaksandr S. Logvinovich, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

logvinovich2357@gmail.com

Vladimir B. Odzaev, doctor of science (physics and mathematics), full professor; head of the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

odzaev@bsu.by

Dmitry V. Sviridov, doctor of science (chemistry), corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

PHOTOINDUCED POLYCONDENSATION PROCESSES IN MOLYBDENUM AND VANADIUM MIXED OXIDE THIN FILMS: TOWARDS NOVEL PHOTOLITHOGRAPHIC MATERIAL

T. V. SVIRIDOVA^a, A. S. LOGVINOVICH^a, V. B. ODZAEV^a, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: T. V. Sviridova (sviridova@bsu.by)

Investigation of the mechanism of UV-induced polycondensation in the oxoacid-derived mixed oxide $V_2O_5 : MoO_3$ (molar ratio of oxides was 3 : 2) films employing fractal analysis of AFM images has evidenced that solid-state polymerisation process *via* 3D-mechanism resulting in the increased roughness of the microrelief of the film accompanied, however, with decrease of the fractal dimension. The polycondensation is accompanied with ordering yielding nuclei agglomerates built of nanometer-sized faceted pseudocrystals which become visible after development in the acid solution. These alignment effects, that result in the recovery of the photoresist film microrelief and the increase of the fractal dimension to the initial value ensures the dimension stability and sharp edges in the case of patterns generated with $MoO_3 : V_2O_5$ photoresist films.

Keywords: photopolymerisation; molybdenum and vanadium mixed oxide; photoresists.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus within the state programme of scientific research «Photonics and electronics for innovation» (assignment 3.11.4 «Development of physical and technological methods for targeted modification and control of masking layers based on inorganic polymers to create new radiation resistant photoresists», state registration No. 20212675).

Introduction

The inorganic oxides have attracted much attention in recent years as the promising photoresist materials due to excellent radiation-, plasma- and thermostability inherent in them [1; 2]. These materials enable generation of highly stable masks for deep reactive-ion etching without using sophisticated multilayered masking assemblies comprising both thermostable and photosensitive layers [3] that opens new avenues in microelectronics and micromachining. Thin films of molybdenum and vanadium oxides derived from corresponding oxoacids were successfully used as the negative photoresists which can be readily developed in the acid-containing aqueous solutions [4; 5]. The employment of oxoacids as the precursors of photosensitive oxide-hydroxide materials permits one to exert an effective control over the photoresist film formation by choosing proper concentration of oxoacid and acidity of the medium where polycondensation occurs [6]. Under UV-exposure, initially oligomeric vanadium and molybdenum acids exhibit further polymerisation in condensed state yielding (after acid development) the oxide patterns with rather sharp edges [5]. Of special interest for photolithographic applications are highly uniform films of molybdenum and vanadium mixed oxide derived from diluted aqueous solutions of mixed molybdenum and vanadium acid which demonstrate so smooth surface at the nanoscale that their morphology and surface relief features cannot be effectively studied with scanning electron microscopy. In this work, the structure and morphology of molybdenum and vanadium mixed oxide films were investigated employing the fractal analysis of atomic-force images with special emphasis on the effects associated with photoinduced polycondensation of oligomers in the photoresist material.

Materials and methods

Thin films of molybdenum and vanadium mixed oxides were deposited *via* centrifugation onto the surface of silica wafers employing 0.2 mol/L solution of mixed Mo – V acid obtained by acidification of corresponding metallates on a resin [6]. The composition of mixed oxoacid corresponds to the composition of mixed oxide $V_2O_5 : MoO_3$ (molar ratio of oxides was 3 : 2). After air drying thus prepared hydrated $V_2O_5 : MoO_3$ films (ca. 6 μm in thickness) were exposed to UV-light through quartz mask using Philips TUV 15 W lamp (*Philips Lighting B. V.*, Belgium) (wavelength 253.7 nm, intensity 1.5 mW/cm²).

The exposed films were processed in 0.005 mol/L acetic acid; the development time needed to obtain oxide pattern was 20 min. The developed pattern was thoroughly washed with triply distilled water and air dried.

The investigation of the surface morphology of $V_2O_5 : MoO_3$ at different stages of photolithographic process (before exposure, after exposure, after development) was performed employing atomic force microscopy (AFM) with the use of TT2 microscope (*AFMWorkshop*, USA). For fractal analysis of AFM images the *Gwyddion* package was used. The fractal dimension values were obtained by cube counting method.

Results and discussion

Thin films derived from mixed Mo – V acid which demonstrate a pronounced tendency to the spontaneous oligomerisation [7] yields defect-free $V_2O_5 : MoO_3$ films with very smooth surface (the roughness average (R_a) is below 12 nm) as evidenced by AFM. The UV-exposure induces the process of polymerisation and resultant film becomes insoluble in the acid solution (the rate of etching of non-exposed areas at $V_2O_5 : MoO_3$ film is 52 times larger than the rate of etching of the exposed ones) that opens the possibility of pattern generation. During development in the acid solution the exposed areas remain almost untaken (the rate of the etching of the exposed areas is below $0.014 \mu\text{m/s}$).

To reveal the exact microgeometry of the oxide film surface and to trace the changes in the surface morphology upon exposure and further development *via* treatment in acid solution the polynomial background subtraction was performed resulting in flattening of the AFM images. Thus corrected images given in fig. 1 evidence that freshly prepared $V_2O_5 : MoO_3$ films demonstrate wave-like oscillations of the relief along definite directions (this regular variations of the surface relief become observable only in some cross-sections). The observed relief is a manifestation of directional alignment of oxide-hydroxide nuclei in the photoresist film during its formation. Note that similar wave-like relief oscillations were reported previously for sol-gel derived titania films employed as the photosensitive material for photocatalytic lithography [8].

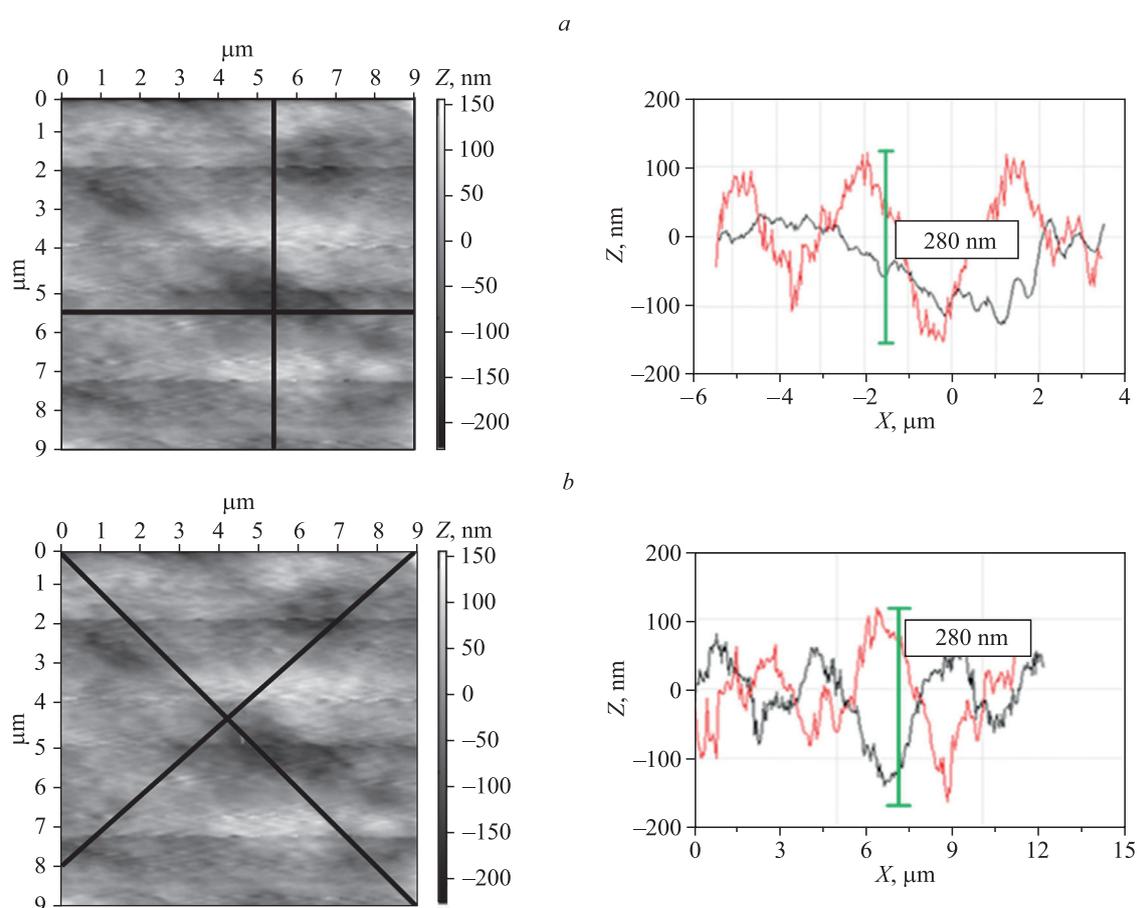


Fig. 1. AFM images and surface relief profiles of as-prepared $V_2O_5 : MoO_3$ films. The profiles were obtained in the normal directions (a) and in the diagonal directions (b)

Upon UV-exposure, the microgeometry of $V_2O_5 : MoO_3$ films surface becomes much more complicated (fig. 2) and loses the anisotropy: the cross sections reveal the lack of directions along which exhibits any regular oscillations. In general, the relief becomes more rough ($R_a = 30.15 \text{ nm}$). It is also seen from fig. 3 that there exists a pronounced asymmetry in the position of the structural elements at the surface of as-prepared $V_2O_5 : MoO_3$ photoresist film (one distance between structural elements appears to be smaller than others (see fig. 3, a)), this asymmetry disappearing upon exposure (see fig. 3, b) shows, however, recovery after development in the acid solution (see fig. 3, c). The exposure thus changes the localisation of structural features at the photoresist surface, these elements being now equidistant from each other that can be considered as a strong indicative of solid-state 3D-polycondensation.

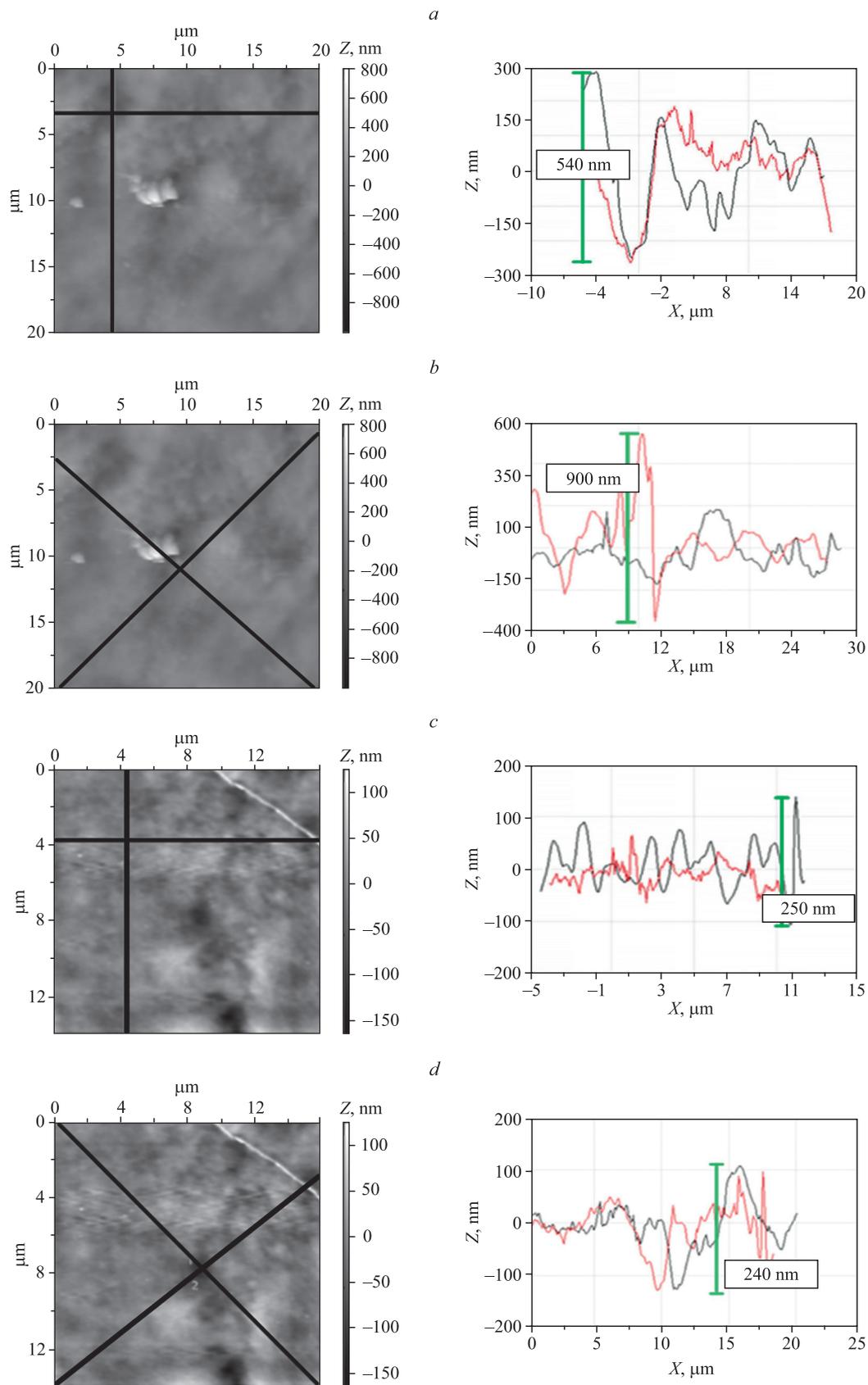


Fig. 2. AFM images and surface relief profiles of $V_2O_5 : MoO_3$ film exposed to UV-light (a, b) and exposed to UV-light and etched in acid solution for 6 min (c, d). The profiles were obtained in the normal directions (a, c) and in the diagonal directions (b, d)

During the course of UV-illumination, the roughness average increases 3-fold. The observed increase of the surface roughness in nanoscale can be attributed to the agglomeration of nuclei forming the mixed oxide film. The latter effect appears to be compensated to large extent as the result of acid etching that occurs as the selective process. The etching of the exposed $V_2O_5 : MoO_3$ film in the acid solution, however, results in a pronounced smothering of the relief as evidenced by fig. 3, suggesting that dissolving process localised mostly at the surface defects and stepwise structures.

The analysis of the surface relief of $V_2O_5 : MoO_3$ film reveals the nuclei which are visualised in fig. 4 that makes it evident that the medium size of nuclei (R_N) exhibits increase when coming from as-prepared mixed oxide films to the exposed ones; the etching in the developing solution results in the decrease of R_N value.

The nuclei observed in the AFM images at the surface of $V_2O_5 : MoO_3$ film (fig. 5) are non-uniform and possess inner structure. The analysis of the AFM image provide an evidence that nuclei consist of the faceted structural elements which can be considered as pseudocrystallites, the number of crystallites increasing drastically upon exposure and especially after etching. It can be thus suggested that solid-state photoinduced polycondensation is accompanied with recrystallisation of amorphous oxide-hydroxide film leading to the formation of inner (latent) structure which becomes visible upon etching.

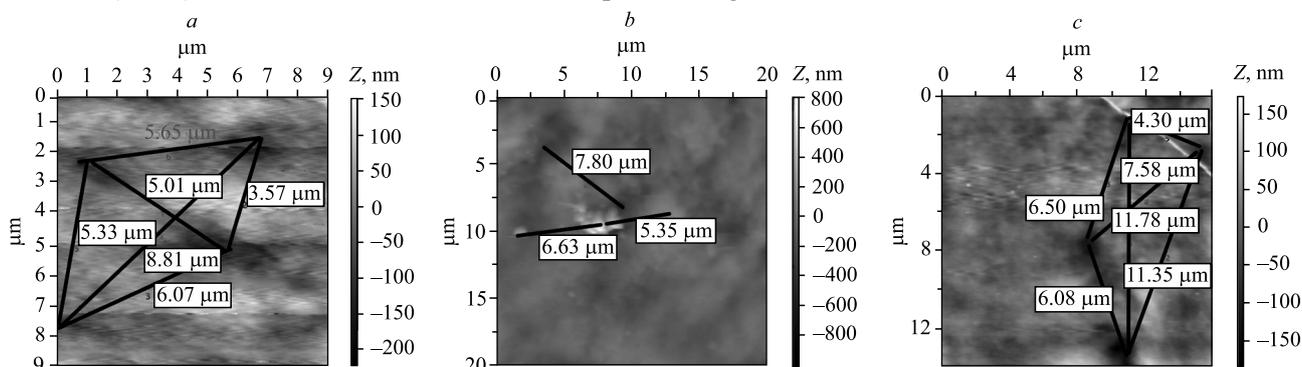


Fig. 3. The surface relief of $V_2O_5 : MoO_3$ films: *a* – as-prepared film; *b* – the film exposed to UV-light; *c* – the film exposed to UV-light and etched in acid solution for 6 min

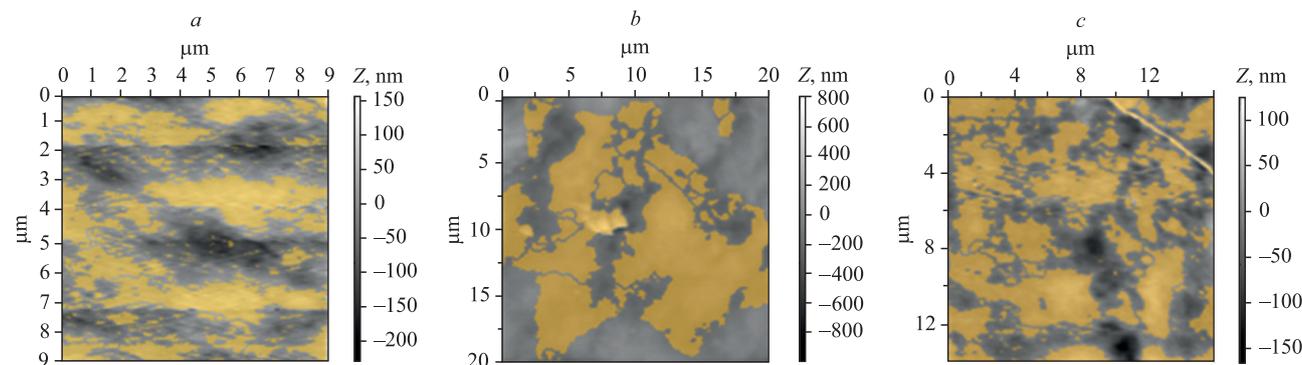


Fig. 4. The nuclei (shown in yellow) at the surface of $V_2O_5 : MoO_3$ films:
a – as-prepared film, $R_N = 63.14$ nm; *b* – the film exposed to UV-light, $R_N = 275.8$ nm;
c – the film exposed to UV-light and etched in acid solution for 6 min, $R_N = 198.1$ nm

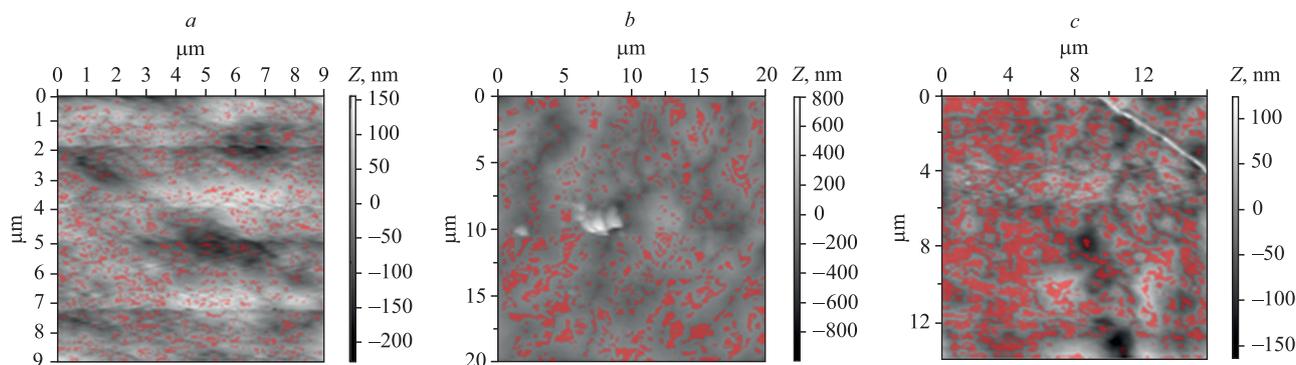


Fig. 5. Faceted structures (shown in red) forming nuclei at the surface of $V_2O_5 : MoO_3$ films:
a – as-prepared film; *b* – the film exposed to UV-light;
c – the film exposed to UV-light and etched in acid solution for 6 min

The AFM investigation of the $V_2O_5 : MoO_3$ mixed oxide films used as the photoresist material evidenced that their relief demonstrates pronounced asymmetry due to directional alignment of oxide nuclei. The exposure results in the degeneration of the structural elements in the film due to further binding of nuclei *via* three-dimensional photopolycondensation. The latter process manifests itself in the decrease of fractal dimension of the film surface (i. e. the entropy of the microgeometry diminishes whereas the geometric deviation of the relief increases) and homogeneity of the structural elements at the surface of the mixed oxide film exhibits an increase. On the contrary, the acid etching of the exposed film is localised at the surface defects making pseudocrystallites visible; as the result the medium size of structural elements which contribute into surface relief diminishes while the number of these elements exhibits increase. The selective etching leads to the increase of the fractal dimension of the film surface to the initial value (see table) and also to the recovery of the initial relief of the photoresist film. These effects ensure the dimension stability of patterns generated with $V_2O_5 : MoO_3$ photoresist and permit one to expect formation of oxide masks with regular edges.

Structural characteristics of the surface of $V_2O_5 : MoO_3$ mixed oxide films

Parameters	As-prepared $V_2O_5 : MoO_3$ film	$V_2O_5 : MoO_3$ film exposed to UV-light	$V_2O_5 : MoO_3$ film exposed to UV-light and etched in acid solution for 6 min
Roughness average, nm	11.75	30.15	10.80
The Shannon differential entropy	15.45	14.73	15.76
Fractal dimension	2.3	2.1	2.3

References

1. Liu Boyang, Ho Sengtiong. Sub-100 nm nanolithography and pattern transfer on compound semiconductor using sol-gel-derived TiO_2 resist. *Journal of the Electrochemical Society*. 2008;155(5):57–60. DOI: 10.1149/1.2883730.
2. Chudnovskii FA, Stefanovich GB. Metal-insulator transition in disordered VO_2 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1992;98(1):137–145. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90079-B.
3. van Zant P. *Microchip fabrication*. New York: McGraw-Hill; 1997. 611 p.
4. Baraboshina AA, Sviridova TV, Tsybul'skaja LS, Kokorin AI, Sviridov DV. Inorganic photoresists based on mixed oxides of molybdenum and vanadium. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2015;59(4):68–71. Russian.
5. Sviridova TV, Sadvorskaya LYu, Kokorin AI, Lapchuk NM, Sviridov DV. Photoinduced processes in thin films of MoO_3 and mixed $V_2O_5 : MoO_3$ oxides. *Russian Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics*. 2016;10:561–565. DOI: 10.1134/S1990793116040126.
6. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: characteristics, production and applications*. New York: Nova Science Publisher; 2012. p. 147–179.
7. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988;18(4):259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.
8. Byk TV, Sokolov VG, Gaevskaya TV, Skorb EV, Noh Chang Ho, Song Ki Young, et al. Photochemical selective deposition of nickel using a $TiO_2 - Pd^{2+}$ layer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193(1):56–64. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.007.

Received 20.05.2023 / revised 30.06.2023 / accepted 05.07.2023.

УДК 577.182.46:542.61:543.544.5.068.7:543.51

ЭКСТРАКЦИЯ ХЛОРАМФЕНИКОЛА ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

А. Г. ПОЛОНЕВИЧ¹⁾, С. М. ЛЕЩЁВ²⁾, Е. И. ПОЛЯНСКИХ¹⁾, Л. Л. БЕЛЫШЕВА¹⁾

¹⁾Научно-практический центр гигиены, ул. Академическая, 8, 220012, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Определены константы распределения хлорамфеникола в экстракционных системах водная фаза – органический растворитель. Проанализирована взаимосвязь полученных значений констант с природой фаз экстракционных систем. Предложен способ пробоподготовки объектов пищевой продукции, основанный на высаливательной жидкость-жидкостной экстракции дихлорметаном, для последующего определения микроколичеств хлорамфеникола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией.

Ключевые слова: хлорамфеникол; жидкость-жидкостная экстракция; константы распределения; высокоэффективная жидкостная хроматография; тандемная масс-спектрометрия; пищевая продукция.

EXTRACTION OF CHLORAMPHENICOL WITH ORGANIC SOLVENTS

A. G. POLONEVICH^a, S. M. LESCHEV^b, A. I. PALIANSKIKH^a, L. L. BELYSHEVA^a

^aScientific Practical Centre of Hygiene, 8 Akademichnaja Street, Minsk 220012, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. G. Polonevich (gannapalanevich@gmail.com)

The distribution constants of chloramphenicol in the aqueous phase – organic solvent extraction systems have been experimentally determined. The relationship between the obtained values of the constants and the nature of the extraction systems phases was analysed. It has been shown that for the extraction of chloramphenicol from food products of

Образец цитирования:

Полоневич АГ, Лещёв СМ, Полянских ЕИ, Бельшева ЛЛ. Экстракция хлорамфеникола органическими растворителями. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;2:35–41.
EDN: VUBMEM

For citation:

Polonevich AG, Leschev SM, Palianskikh AI, Belysheva LL. Extraction of chloramphenicol with organic solvents. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:35–41. Russian.
EDN: VUBMEM

Авторы:

Анна Геннадьевна Полоневич – ведущий химик лаборатории химии пищевых продуктов.

Сергей Михайлович Лещёв – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Елена Ильинична Полянских – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии пищевых продуктов.

Людмила Леонидовна Бельшева – заведующий лабораторией химии пищевых продуктов.

Authors:

Anna G. Polonevich, leading chemist at the laboratory of food chemistry.

gannapalanevich@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0008-9146-3102>

Sergey M. Leschev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leschev.sergey54@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Alena I. Palianskikh, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of food chemistry.

alena.ip@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-1305-8837>

Liudmila L. Belysheva, head of the laboratory of food chemistry.

lbelysheva@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-7245-3776>

animal origin, it is appropriate to use dichloromethane combined with salting out with ammonium sulfate. The sample preparation technique for chloramphenicol trace amounts determination with high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry based on salting-out liquid-liquid extraction with dichloromethane has been developed.

Keywords: chloramphenicol; liquid-liquid extraction; distribution constants; high-performance liquid chromatography; tandem mass spectrometry; foodstuffs.

Введение

Хлорамфеникол (рис. 1) является антимикробным препаратом широкого спектра действия: он подавляет развитие многих видов грамположительных и грамотрицательных бактерий, спирохет, хламидий [1]. В связи со способностью данного антибиотика вызывать заболевание кроветворной системы – апластическую анемию – его стараются заменять аналогами, не вызывающими таких тяжелых осложнений [1]. Установленный на территории Беларуси и стран Евразийского экономического союза максимально допустимый уровень остаточного содержания хлорамфеникола для пищевой продукции животного происхождения составляет 0,3 мкг/кг¹.

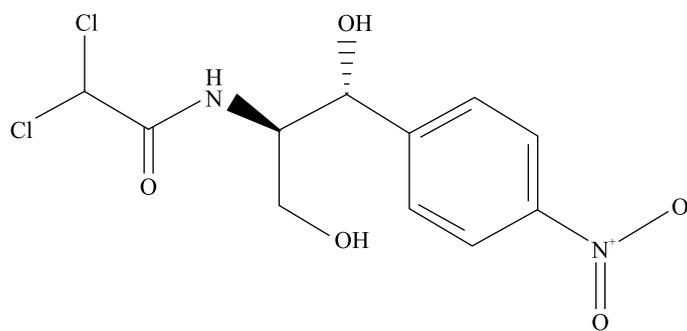


Рис. 1. Структурная формула хлорамфеникола
Fig. 1. Structural formula of chloramphenicol

В процессе пробоподготовки пищевой продукции для определения в ней хлорамфеникола широко используют твердофазную экстракцию (ТФЭ) [2–9]. Распространен и метод QuEChERS (*quick, easy, cheap, effective, rugged, safe*), включающий высаливательную экстракцию и очистку дисперсионной ТФЭ [10–12]. Однако данные подходы требуют наличия импортных расходных материалов и наборов, дорогостоящих сорбентов, что определяет актуальность применения методик, основанных на жидкость-жидкостной экстракции. Для исключения стадии очистки экстрактов методами ТФЭ и дисперсионной ТФЭ необходимо использовать наиболее селективный экстрагент, обеспечивающий достаточно эффективное извлечение хлорамфеникола, но не большинства сопутствующих компонентов анализируемых матриц.

Таким образом, цель работы – оценить константы распределения хлорамфеникола в экстракционных системах водная фаза – органический растворитель и предложить на основе полученных данных способ пробоподготовки пищевой продукции для определения в ней микроколичеств антибиотика, базирующийся только на жидкость-жидкостной экстракции.

Материалы и методы исследования

Реактивы. В ходе исследования использовали следующие реактивы: хлорамфеникол с чистотой $\geq 99\%$ (*Sigma-Aldrich*, Германия), хлорамфеникол-D₅ с чистотой $\geq 99\%$ (*Sigma-Aldrich*), дихлорметан для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с чистотой $\geq 99,9\%$ (*Carlo Erba Reagents*, Франция), дихлорэтан марки «х. ч.» (АО «Вектон», Россия), хлороформ марки «х. ч.» (АО «База № 1 химреактивов», Россия), ацетонитрил для ВЭЖХ с чистотой $\geq 99,9\%$ (*Carlo Erba Reagents*), сульфат аммония с чистотой $\geq 99\%$ (АО «База № 1 химреактивов»).

Оборудование и расходные материалы. При проведении исследования применяли жидкостный хроматограф с трехквadrupольным масс-спектрометрическим детектором LC-20 Prominence LCMS-8040 (*Shimadzu*, Германия), хроматографическую колонку Zorbax SB-C18, заполненную сорбентом на основе

¹ТР ТС 021/201. О безопасности пищевой продукции : принят 09.12.2011 : вступ. в силу 01.07.2013 / Совет Евраз. экон. комис. Минск : Энергопресс, 2021. 144 с.

силикагеля с привитыми углеводородными радикалами типа C18, длиной 150 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, с размером частиц сорбента 3,5 мкм (*Agilent Technologies*, США), аналитические весы AS 220/C/2/N (*Radwag Wagi Elektroniczne*, Польша), электровстряхиватель Multi Reax (*Heidolph Instruments*, Германия), охлаждаемую центрифугу Sigma 3-18K (*Sigma Laborzentrifugen*, Германия), систему упаривания растворителей TurboVar (*Biotage*, Великобритания), шприцевые фильтры из регенерированной целлюлозы с размером пор 0,2 мкм и диаметром 13 мм (*Macherey-Nagel*, Германия). Деионизированную воду получали с помощью системы очистки воды EasyPure II RF/UV (*Thermo Scientific*, США).

Условия хроматографического разделения. Разделение веществ осуществляли на хроматографической колонке, заполненной обращенной фазой C18. Компонентами подвижной фазы являлись вода и ацетонитрил. Условия разделения были следующие: режим элюирования – градиентный (объемное содержание ацетонитрила изменялось от 30 до 100 %); скорость потока подвижной фазы – 0,3 мл/мин; температура термостата колонки – 40 °С; объем вводимой пробы – 20 мкл (подробнее см. [9]).

Параметры масс-спектрометрического детектирования. Выполняли ионизацию электрораспылением в режиме мониторинга множественных реакций отрицательно заряженных ионов (подробнее см. [9]). Отношение массы к заряду (m/z) родительских и дочерних ионов было следующее: 321 → 152 и 321 → 257 (для хлорамфеникола), 326 → 157 (для хлорамфеникола-D₅).

Определение констант распределения. Величины констант распределения хлорамфеникола определяли при температуре (20 ± 1) °С и числе измерений $n = 5$ или $n = 6$.

В качестве органической фазы выступали хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан, толуол, в качестве водной фазы – водный раствор хлорамфеникола с концентрацией 10 нг/мл. Исходное соотношение объемов водной и органической фаз составляло 1 : 2 (для хлороформа, дихлорметана, дихлорэтана), 1 : 8 и 1 : 10 (для толуола). Экстракцию проводили интенсивным встряхиванием на протяжении 4 мин с последующим центрифугированием в течение 20 мин при скорости 10 000 об/мин и температуре 20 °С. Анализировали равновесную водную фазу методом ВЭЖХ в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС), количественное определение антибиотика проводили с использованием абсолютной градуировки. Концентрацию хлорамфеникола в равновесной органической фазе определяли как разность концентраций в исходном растворе и в равновесной водной фазе. Расчет значений константы распределения P проводили по уравнению

$$P = \frac{(C_{\text{исх}} V_{\text{исх}} - [\text{CAP}]_{\text{водн}} V_{\text{водн}}) \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}}{[\text{CAP}]_{\text{водн}}},$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация хлорамфеникола в исходном водном растворе, нг/мл; $[\text{CAP}]_{\text{водн}}$ – концентрация хлорамфеникола в равновесной водной фазе, нг/мл; $V_{\text{исх}}$, $V_{\text{водн}}$, $V_{\text{орг}}$ – объемы исходного водного раствора, равновесных водной и органической фаз соответственно, мл.

Аналогично определяли константы распределения хлорамфеникола в системах водные растворы сульфата аммония – дихлорметан. Молярная концентрация сульфата аммония составляла от 0,5 до 4,0 моль/л, концентрация хлорамфеникола – 10 нг/мл. Исходное соотношение объемов водной и органической фаз составляло 1 : 1 либо 1 : 2. Измеряли содержание хлорамфеникола в органической фазе, для чего аликвоты дихлорметановой фазы упаривали досуха в токе азота, а сухой остаток растворяли в смеси метанола и деионизированной воды (3 : 7 по объему), при этом объем смеси был равен объему упаренной аликвоты. Концентрацию хлорамфеникола в равновесной водной фазе определяли как разность концентраций в исходном водном растворе и в равновесной органической фазе. Расчет значений константы распределения P проводили по уравнению

$$P = \frac{[\text{CAP}]_{\text{орг}}}{C_{\text{исх}} - [\text{CAP}]_{\text{орг}} \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{водн}}}},$$

где $[\text{CAP}]_{\text{орг}}$ – концентрация хлорамфеникола в равновесной органической фазе, нг/мл.

Степень извлечения R (в %) рассчитывали следующим образом:

$$R = \frac{P}{P + r} \cdot 100,$$

где r – отношение объемов водной и органической фаз.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены логарифмы оцененных констант распределения хлорамфеникола ($\lg P$) в экстракционных системах вода – органический растворитель и соответствующие значения степени извлечения (R) для отношения объема водной фазы к объему органической фазы, равного единице ($r = 1$). Значения относительного стандартного отклонения среднего для оценок констант распределения не превышали 7 %.

Таблица 1

Логарифмы констант распределения хлорамфеникола
в экстракционных системах вода – органический растворитель
и значения степени извлечения

Table 1

Logarithms of distribution constants
of chloramphenicol in water – organic solvent extraction systems
and recovery values

Органический растворитель	$\lg P$	R , %
<i>n</i> -Гексан	-1,82*	1,5
Толуол	-1,49	3,2
Хлороформ	-0,58	21,0
Дихлорэтан	-0,27	35,0
Дихлорметан	-0,26	36,0
Смесь хлороформа и ацетона (2 : 1 по объему)	0,80*	86,0
<i>n</i> -Бутанол	0,83*	87,0
Этилацетат	1,62*	98,0

*Значения взяты из работы [9].

Величины $\lg P$ растут в ряду *n*-гексан < толуол < хлороформ < дихлорэтан \approx дихлорметан < смесь хлороформа и ацетона (2 : 1 по объему) \approx *n*-бутанол < этилацетат, что соответствует увеличению полярности органических растворителей. Хуже всего хлорамфеникол извлекается *n*-гексаном ($\lg P = -1,82$; $R = 1,5$ %), поскольку реализуются лишь вандерваальсовы взаимодействия. Несколько большее извлечение толуолом ($\lg P = -1,49$; $R = 3,2$ %) обусловлено $\pi - \pi$ -взаимодействием молекул растворителя с бензольным кольцом антибиотика. Следующими по экстрагирующей способности являются хлоралканы благодаря кислотно-основным взаимодействиям с функциональными группами хлорамфеникола. Меньшую экстрагирующую способность хлороформа ($\lg P = -0,58$; $R = 21,0$ %) по сравнению с таковой дихлорметана ($\lg P = -0,26$; $R = 36,0$ %) и дихлорэтана ($\lg P = -0,27$; $R = 35,0$ %) можно объяснить относительно меньшей полярностью хлороформа. Добавление к хлороформу полярного электронодонорного ацетона предсказуемо увеличивает значение константы распределения ($\lg P = 0,80$; $R = 86,0$ %). Такой же экстрагирующей способностью характеризуется *n*-бутанол ($\lg P = 0,83$; $R = 87,0$ %), обеспечивающий специфическую донорно-акцепторную сольватацию антибиотика. Наибольшее извлечение достигается при использовании самого полярного из изученных растворителей (также электронодонорного) – этилацетата ($\lg P = 1,62$; $R = 98,0$ %).

Таким образом, для извлечения хлорамфеникола наиболее эффективен этилацетат, однако он соэкстрагирует многочисленные сопутствующие компоненты матрицы, что предполагает обязательную очистку полученных экстрактов, например, методом ТФЭ. *n*-Гексан, напротив, является наименее эффективным экстрагентом, благодаря чему может быть успешно применен для обезжиривания проб пищевой продукции. Для достаточного извлечения хлорамфеникола и в то же время относительно незначительного экстрагирования сопутствующих нецелевых компонентов наилучшим вариантом из изученных растворителей представляется дихлорметан. Преимущество дихлорметана для последующего концентрирования упариванием заключается в том, что он имеет наименьшую температуру кипения среди использованных хлоралканов. Однако количественное извлечение хлорамфеникола из водного раствора ($R = 95$ %) может быть достигнуто либо однократной экстракцией дихлорметаном при его большом избытке ($r = 0,03$), что

неэкономно и приводит к чрезмерному разбавлению, либо двукратной экстракцией при $r = 5$, что более времязатратно и менее удобно для рутинных исследований. Наилучшим способом повысить извлечение хлорамфеникола является использование высаливателя, которым может выступать сульфат аммония.

В табл. 2 приведены логарифмы констант распределения хлорамфеникола ($\lg P$) в экстракционных системах водные растворы сульфата аммония – дихлорметан и соответствующие значения степени извлечения (R) для отношения объема водной фазы к объему органической фазы, равного единице ($r = 1$). Значения относительного стандартного отклонения среднего для оценок констант распределения не превышали 8 %.

Таблица 2

Логарифмы констант распределения хлорамфеникола в экстракционных системах водные растворы сульфата аммония – дихлорметан и значения степени извлечения

Table 2

Logarithms of distribution constants of chloramphenicol in aqueous solutions of ammonium sulfate – dichloromethane extraction systems and recovery values

Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, моль/л	$\lg P$	R , %
0,5	-0,140	42
1,0	-0,037	48
2,0	0,430	73
3,0	0,790	86
4,0	1,090	92

Согласно полученным данным рост концентрации сульфата аммония на 1 моль/л приводит к увеличению логарифма константы распределения хлорамфеникола более чем на одну треть логарифмической единицы. Так, добавление сульфата аммония в водную фазу в количестве 3 моль/л позволяет добиться 95 % извлечения антибиотика при $r = 0,3$.

Таким образом, использование дихлорметана в сочетании с высаливанием дает возможность получения достаточно чистых экстрактов из проб пищевой продукции, не требующих очистки ТФЭ. Данный факт положен в основу способа извлечения хлорамфеникола дихлорметаном из предварительно обезжиренного *n*-гексаном водного раствора пробы с концентрацией сульфата аммония не менее 3 моль/л с последующими концентрированием анализита путем удаления дихлорметана упариванием в токе азота и растворением полученного сухого остатка.

Схема пробоподготовки образцов пищевой продукции. К навеске образца пищевой продукции массой 1,0 г, помещенной в полипропиленовую центрифужную пробирку, вносят аликвоту раствора хлорамфеникола- D_5 в качестве внутреннего стандарта, приливают 3 мл 4 моль/л сульфата аммония, перемешивают, добавляют 3 мл *n*-гексана, встряхивают в течение 5 мин, затем центрифугируют 10 мин при 10 000 об/мин и 20 °С, гексановый слой отбрасывают. К обезжиренной водной фазе приливают 12 мл дихлорметана, встряхивают при умеренной интенсивности в течение 5 мин. Далее пробу центрифугируют 10 мин при 10 000 об/мин и 20 °С, после чего дихлорметановый слой переносят в новую полипропиленовую пробирку для удаления растворителя упариванием в токе азота при 35–40 °С. Остаток растворяют в 1 мл смеси метанола и деионизированной воды (3 : 7 по объему). Полученный раствор фильтруют через мембранный шприцевый фильтр из регенерированной целлюлозы для последующего исследования методом ВЭЖХ-МС/МС. Расчет содержания антибиотика проводят с использованием внешней градуировки методом внутреннего стандарта в диапазоне концентраций хлорамфеникола от 0,1 до 1,0 нг/мл, что соответствует массовой доле в образце от 0,1 до 1,0 мкг/кг.

Описанная процедура проверена на нескольких образцах молочной продукции (молоке питьевом ультрапастеризованном, молоке сыром коровьем, сливках-сырье пастеризованных, молочном коктейле стерилизованном для детского питания) с внесением хлорамфеникола в количестве 0,2 мкг/кг. Относительное стандартное отклонение результатов определения антибиотика не превышало 6 %. На рис. 2 представлена хроматограмма, полученная для молочного коктейля с внесением хлорамфеникола в количестве 0,2 мкг/кг.

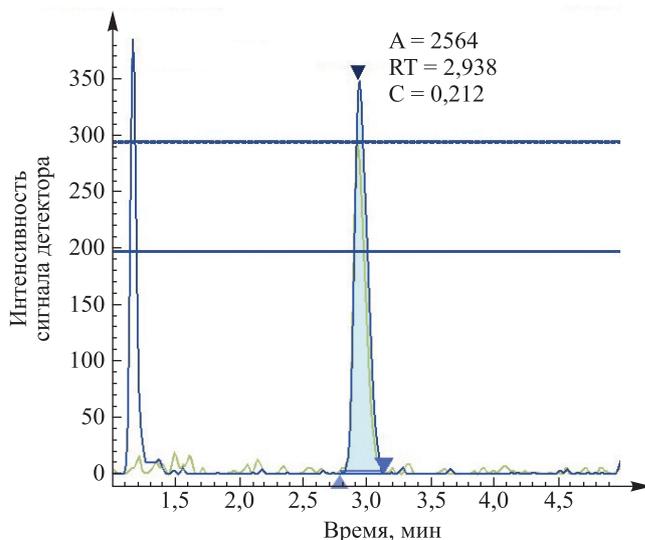


Рис. 2. Хроматограмма экстракта молочного коктейля с добавлением хлорамфеникола (A – площадь хроматографического пика; RT – время удерживания, мин; C – концентрация хлорамфеникола, мкг/кг)

Fig. 2. Chromatogram of milkshake extract with chloramphenicol additive (A – chromatographic peak area; RT – retention time, min; C – chloramphenicol concentration, µg/kg)

Заключение

Оценены константы распределения хлорамфеникола в экстракционных системах вода – органический растворитель и водные растворы сульфата аммония – дихлорметан. Проанализирована взаимосвязь полученных значений с природой органических растворителей. На основании этих данных разработан способ пробоподготовки пищевой продукции животного происхождения для количественного определения остаточного содержания хлорамфеникола методом ВЭЖХ-МС/МС, базирующийся на применении высаливательной жидкость-жидкостной экстракции и не требующий очистки ТФЭ.

Библиографические ссылки

1. Егоров НС. *Основы учения об антибиотиках*. 6-е издание. Москва: Издательство МГУ имени М. В. Ломоносова; 2004. 528 с. Совместно с издательством «Наука».
2. Veach BT, Bandara N, Broadway B, Casey C, Fong A, Karmakar A, et al. Determination of chloramphenicol and nitrofurans metabolites in cobia, croaker, and shrimp using microwave-assisted derivatization, automated SPE, and LC-MS/MS – results from a U. S. Food and Drug Administration level three inter-laboratory study. *Journal of AOAC International*. 2020;103(4):1043–1051. DOI: 10.1093/jaoacint/qsaa019.
3. Feng Yao, Zhang Wen-Juan, Liu Yuan-Wang, Xue Jian-Ming, Zhang Shu-Qing, Li Zhao-Jun. A simple, sensitive, and reliable method for the simultaneous determination of multiple antibiotics in vegetables through SPE-HPLC-MS/MS. *Molecules*. 2018; 23(8):1953. DOI: 10.3390/molecules23081953.
4. Ramos M, Muñoz P, Aranda A, Rodriguez I, Diaz R, Blanca J. Determination of chloramphenicol residues in shrimps by liquid chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 2003;791(1–2):31–38. DOI: 10.1016/s1570-0232(03)00186-7.
5. Tian Hongzhe. Determination of chloramphenicol, enrofloxacin and 29 pesticides residues in bovine milk by liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Chemosphere*. 2011;83(3):349–355. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.016.
6. Mohamed R, Richoz-Payot J, Gremaud E, Mottier P, Yilmaz E, Tabet J-C, et al. Advantages of molecularly imprinted polymers LC-ESI-MS/MS for the selective extraction and quantification of chloramphenicol in milk-based matrixes. Comparison with a classical sample preparation. *Analytical Chemistry*. 2007;79(24):9557–9565. DOI: 10.1021/ac7019859.
7. Lu Yanbin, Shen Qing, Dai Zhiyuan, Zhang Hong. Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the ultra-fast determination of chloramphenicol in egg, honey, and milk by fused-core C18-based high-performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010;398(4):1819–1826. DOI: 10.1007/s00216-010-4095-8.
8. Mehl A, Schmidt LJ, Schmidt L, Morlock GE. High-throughput planar solid-phase extraction coupled to orbitrap high-resolution mass spectrometry via the autoTLC-MS interface for screening of 66 multi-class antibiotic residues in food of animal origin. *Food Chemistry*. 2021;351:129211. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129211.
9. Polyanskikh EI, Polonevich AG, Belysheva LL, Rakhman'ko EM, Leshchev SM. A procedure for the control of the residual chloramphenicol (laevomycetin) in food products of animal origin. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019;74(6):601–608. DOI: 10.1134/S1061934819060108.

10. Shin Dasom, Kang Hui-Seung, Jeong Jiyeon, Kim Joohye, Choe Won Jo, Lee Kwang Soo, et al. Multi-residue determination of veterinary drugs in fishery products using liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Food Analytical Methods*. 2018; 11(6):1815–1831. DOI: 10.1007/s12161-018-1179-0.
11. Dinh QT, Munoz G, Duy SV, Do DT, Bayen S, Sauvé S. Analysis of sulfonamides, fluoroquinolones, tetracyclines, triphenylmethane dyes and other veterinary drug residues in cultured and wild seafood sold in Montreal, Canada. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2020;94:103630. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103630.
12. Śniegocki T, Sell B, Giergiel M, Posyniak A. QuEChERS and HPLC-MS/MS combination for the determination of chloramphenicol in twenty two different matrices. *Molecules*. 2019;24(3):384. DOI: 10.3390/molecules24030384.

References

1. Egorov NS. *Osnovy ucheniya ob antibiotikakh* [Fundamentals of antibiotic science]. 6th edition. Moscow: Publishing House of the Lomonosov Moscow State University; 2004. 528 p. Co-published by the «Nauka». Russian.
2. Veach BT, Bandara N, Broadaway B, Casey C, Fong A, Karmakar A, et al. Determination of chloramphenicol and nitrofurantoin metabolites in cobia, croaker, and shrimp using microwave-assisted derivatization, automated SPE, and LC-MS/MS – results from a U. S. Food and Drug Administration level three inter-laboratory study. *Journal of AOAC International*. 2020;103(4):1043–1051. DOI: 10.1093/jaoacint/qsaa019.
3. Feng Yao, Zhang Wen-Juan, Liu Yuan-Wang, Xue Jian-Ming, Zhang Shu-Qing, Li Zhao-Jun. A simple, sensitive, and reliable method for the simultaneous determination of multiple antibiotics in vegetables through SPE-HPLC-MS/MS. *Molecules*. 2018; 23(8):1953. DOI: 10.3390/molecules23081953.
4. Ramos M, Muñoz P, Aranda A, Rodriguez I, Diaz R, Blanca J. Determination of chloramphenicol residues in shrimps by liquid chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. 2003;791(1–2):31–38. DOI: 10.1016/s1570-0232(03)00186-7.
5. Tian Hongzhe. Determination of chloramphenicol, enrofloxacin and 29 pesticides residues in bovine milk by liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Chemosphere*. 2011;83(3):349–355. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.016.
6. Mohamed R, Richoz-Payot J, Gremaud E, Mottier P, Yilmaz E, Tabet J-C, et al. Advantages of molecularly imprinted polymers LC-ESI-MS/MS for the selective extraction and quantification of chloramphenicol in milk-based matrixes. Comparison with a classical sample preparation. *Analytical Chemistry*. 2007;79(24):9557–9565. DOI: 10.1021/ac7019859.
7. Lu Yanbin, Shen Qing, Dai Zhiyuan, Zhang Hong. Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the ultra-fast determination of chloramphenicol in egg, honey, and milk by fused-core C18-based high-performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010;398(4):1819–1826. DOI: 10.1007/s00216-010-4095-8.
8. Mehl A, Schmidt LJ, Schmidt L, Morlock GE. High-throughput planar solid-phase extraction coupled to orbitrap high-resolution mass spectrometry via the autoTLC-MS interface for screening of 66 multi-class antibiotic residues in food of animal origin. *Food Chemistry*. 2021;351:129211. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129211.
9. Polyanskikh EI, Polonevich AG, Belysheva LL, Rakhman'ko EM, Leshchev SM. A procedure for the control of the residual chloramphenicol (laevomycesin) in food products of animal origin. *Journal of Analytical Chemistry*. 2019;74(6):601–608. DOI: 10.1134/S1061934819060108.
10. Shin Dasom, Kang Hui-Seung, Jeong Jiyeon, Kim Joohye, Choe Won Jo, Lee Kwang Soo, et al. Multi-residue determination of veterinary drugs in fishery products using liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Food Analytical Methods*. 2018;11(6):1815–1831. DOI: 10.1007/s12161-018-1179-0.
11. Dinh QT, Munoz G, Duy SV, Do DT, Bayen S, Sauvé S. Analysis of sulfonamides, fluoroquinolones, tetracyclines, triphenylmethane dyes and other veterinary drug residues in cultured and wild seafood sold in Montreal, Canada. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2020;94:103630. DOI: 10.1016/j.jfca.2020.103630.
12. Śniegocki T, Sell B, Giergiel M, Posyniak A. QuEChERS and HPLC-MS/MS combination for the determination of chloramphenicol in twenty two different matrices. *Molecules*. 2019;24(3):384. DOI: 10.3390/molecules24030384.

Получена 28.04.2023 / исправлена 27.06.2023 / принята 04.07.2023.
Received 28.04.2023 / revised 27.06.2023 / accepted 04.07.2023.

УДК 542.97+542.87+53.082.17

НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ, ОСАЖДЕННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1

В. С. ШЕНДЮКОВ¹⁾, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹⁾, Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Изучено влияние продолжительности травления подложки магниевого сплава МА2-1 на морфологию и адгезионные свойства осаждаемого химическим способом покрытия никель – фосфор. Показано, что травление в смеси хромового ангидрида и азотной кислоты приводит к формированию оксидной хроматной пленки на поверхности сплава, а дополнительная обработка в растворе фтористо-водородной кислоты – к образованию пленки, состоящей из фторида магния. Выявлено, что при увеличении времени травления в смеси хромового ангидрида и азотной кислоты формируется более развитая морфология поверхности, что способствует увеличению усилия, необходимого для отрыва покрытия от магниевой подложки.

Ключевые слова: химическое осаждение; покрытие никель – фосфор; магний; травление; активация; адгезионная прочность; морфология поверхности.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.06.01 государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», № гос. регистрации 20210558).

THE NICKEL COATINGS WITH IMPROVED ADHESION PROPERTIES DEPOSITED ON THE SURFACE OF MAGNESIUM ALLOY MA2-1

V. S. SHENDYUKOV^a, S. S. PEREVOZNIKOV^a, L. S. TSYBULSKAYA^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. S. Shendyukov (schendi@mail.ru)

The influence of the duration of etching of a magnesium substrate from the MA2-1 alloy on the morphology and adhesion properties of a chemically deposited nickel – phosphorus coating has been studied. It is shown that the etching of the substrate in a mixture of chromium anhydride and nitric acid leads to the formation of an oxide chromate film on the

Образец цитирования:

Шендюков ВС, Перевозников СС, Цыбульская ЛС. Никелевые покрытия с улучшенными адгезионными свойствами, осажденные на поверхности магниевого сплава МА2-1. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;2:42–51.
EDN: SEVZBT

For citation:

Shendyukov VS, Perevoznikov SS, Tsybulskaya LS. The nickel coatings with improved adhesion properties deposited on the surface of magnesium alloy MA2-1. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:42–51. Russian.
EDN: SEVZBT

Авторы:

Владислав Сергеевич Шендюков – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Людмила Сергеевна Цыбульская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Vladislav S. Shendyukov, researcher at the laboratory of thin film chemistry.

schendi@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7952-467X>

Sergey S. Perevoznikov, researcher at the laboratory of thin film chemistry.

perevoznikovs@yandex.by

<https://orcid.org/0000-0002-1098-0116>

Ludmila S. Tsybulskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin film chemistry.

tsybulskayals@mail.ru

surface of the alloy, additional treatment in a solution of hydrofluoric acid leads to the formation of a film consisting of magnesium fluoride. It was revealed that an increase in the etching time in a mixture of nitric acid with chromium anhydride leads to the formation of a more developed morphology of the surface, which contributes to an increase in the effort required to detach the coating from the magnesium substrate.

Keywords: electroless deposition; coating nickel – phosphorus; magnesium; etching; activation; adhesive strength; surface morphology.

Acknowledgements. The research was financially supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.06.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210558).

Введение

По сравнению с алюминиевыми сплавами магниевые сплавы обладают меньшим удельным весом, характеризуются высокой прочностью, что делает их перспективными конструкционными материалами для таких отраслей, как автомобиле-, авиа- и ракетостроение. Однако из-за более высокого отрицательного значения стандартного электродного потенциала магния ($E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36 \text{ В}$; $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,67 \text{ В}$) его коррозионная активность выше, чем коррозионная активность алюминия. Кроме того, в отличие от алюминиевых сплавов естественная оксидная пленка, образующаяся на поверхности магния, не способна защитить его от коррозионных разрушений. Магний активно растворяется в подавляющем большинстве кислот и солей. В некоторых растворах, содержащих ионы фторидов, хроматов и фосфатов, магний покрывается пассивной защитной пленкой, однако данная пленка не всегда является сплошной и однородной, в результате чего она не способна обеспечить надежную защиту магния от коррозионных разрушений [1]. По сравнению с пассивными защитными пленками металлические покрытия, нанесенные химическим или электрохимическим способом на магниевые сплавы, обладают существенным преимуществом. Металлические покрытия более устойчивы к механическим воздействиям, характеризуются повышенной твердостью и износостойкостью, а также являются электропроводящими [2–5]. Приводимые в литературе составы растворов осаждения покрытий, а также методики подготовки поверхности применяют для магниевых сплавов, отличающихся от исследуемого нами сплава магния МА2-1 процентным содержанием примесных элементов – алюминия, цинка, марганца и др. Алюминий в составе сплава используется в качестве легирующего компонента для увеличения коррозионной стойкости. Наличие его в сплаве также может привести к образованию интерметаллидов переменного состава (Mg_yAl_x), которые, концентрируясь преимущественно по границам зерен, могут являться причиной нестабильного поверхностного потенциала на отдельных участках сплава [6]. Наряду с высокой активностью магния и его способностью к образованию в атмосфере влажного воздуха оксидных и гидроксидных слоев, нестабильность поверхностного потенциала магния препятствует получению беспористых, адгезионно прочных металлических покрытий. Предлагаемые в литературе способы решения данной проблемы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся способы обработки магниевых сплавов в кислых растворах травления и активации, содержащих ионы фосфатов, нитратов, хроматов, фторидов и др., для создания промежуточной защитной пассивной пленки с последующим химическим или электрохимическим осаждением металлических покрытий [7–10]. Вторая группа включает способы предварительного осаждения контактного слоя более электроположительного металла в целях смещения поверхностного электродного потенциала в анодную область. Для этих целей чаще всего используют контактное осаждение цинка с последующим электрохимическим осаждением многослойных металлических покрытий [6; 11–17]. К третьей группе относится способ предварительного наложения анодного импульса тока для селективного вытравливания интерметаллидов и создания развитой морфологии поверхности с последующим электрохимическим осаждением покрытий [18–21].

Использование процессов с применением контактно осажденного слоя цинка не представляется возможным в тех областях, где предъявляются особые требования к летучести используемых материалов. Процессы с наложением анодного импульса тока, как правило, приводят к формированию поверхности с высоким коэффициентом шероховатости, что также значительно ограничивает области их применения. Наиболее перспективным представляется способ защиты поверхности магниевых сплавов от коррозионных разрушений, основанный на обработке в растворах травления и активации с последующим осаждением металлических покрытий.

Целью данной работы является исследование влияния условий предварительной подготовки поверхности магниевых сплавов МА2-1 в хроматном травителе и фторидсодержащем растворе активации на изменение электродного потенциала, морфологию поверхности, а также адгезионную прочность химически осажденного покрытия никель – фосфор.

Материалы и методы исследования

В качестве подложек использовали образцы магниевое сплава МА2-1 размером 30×15 мм, которые, согласно справочным данным, имеют следующий состав: 92,9–95,4 мас. % Mg; 3,8–5,0 мас. % Al; 0,6–1,5 мас. % Zn; 0,2–0,6 мас. % Mn.

Перед началом осаждения образцы подвергали механической зачистке при помощи шлифовальной бумаги зернистостью 400 и 600 ед., ультразвуковому химическому обезжириванию в растворе, содержащем 50 г/л NaOH, 10 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, в ванне Sonorex (35 кГц) (*Bandelin Electronic*, Германия) при температуре 65 °С в течение 10 мин, промывке дистиллированной водой. Травление подложек осуществляли в хроматном травителе, содержащем 120 г/л CrO_3 , 110 мл/л (63 %) HNO_3 , при комнатной температуре (18 ± 2) °С, механическом перемешивании раствора магнитной мешалкой С-MAG HS 7 (*IKA-Werke*, Германия) со скоростью вращения магнита 750 об/мин. Время травления варьировали от 10 до 60 с. Затем магниевые образцы промывали дистиллированной водой и проводили операцию активации в растворе, содержащем 55 мл/л (47 %) HF. Продолжительность обработки в данном растворе составляла 7 мин при температуре (18 ± 2) °С. Процесс вели при механическом перемешивании магнитной мешалкой со скоростью вращения магнита 750 об/мин. Далее следовала операция химического осаждения покрытия никель – фосфор. Ее проводили в растворе, содержащем 10 г/л $\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л $\text{NaN}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5,2 г/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 6 мл/л (47 %) HF, 10 г/л NH_4HF_2 , при pH 6,0–6,3. Кислотность раствора никелирования поддерживали при помощи 25 % NH_4OH . Осаждение покрытия никель – фосфор осуществляли в полипропиленовой емкости объемом 250 мл с использованием водяной бани при температуре (80 ± 2) °С и непрерывном перемешивании раствора со скоростью вращения магнита 750 об/мин. Время осаждения составляло 30 мин.

Химический состав магниевое сплава определяли рентгенофлуоресцентным методом с применением энергодисперсионного спектрометра Epsilon-1 (*PANalytical*, Нидерланды). Для расчета толщины покрытия никель – фосфор рентгенофлуоресцентным методом использовали специальное программное обеспечение *Stratos*. Исследование морфологии и распределение элементов на поверхности осуществляли с помощью электронного микроскопа LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Германия), снабженного детектором обратноотраженных электронов и рентгеноспектральным микроанализатором. Адгезионную прочность и характер разрушения химически осажденного покрытия никель – фосфор выявили с помощью механического адгезиметра «Константа АЦ» (ООО «К-М», Россия). Каждый образец измеряли не менее шести раз и определяли среднее арифметическое значение усилия отрыва (в МПа), также проводили анализ характера разрушения покрытия при отрыве.

Изменения потенциала разомкнутой цепи магниевое сплава МА2-1 во времени регистрировали при помощи потенциостата-гальваностата ПИ-50 Pro (ООО «Элинс», Россия), сопряженного с компьютером. Измерения проводили, используя двухэлектродную систему с ячейкой объемом 100 мл для изучения электрохимических процессов. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод, помещенный в капилляр Лугина. Рабочий электрод представлял собой образец прямоугольной формы площадью 1 см^2 , изолированный с обратной стороны защитным химически стойким лаком.

Результаты и их обсуждение

Используемые в работе образцы магниевое сплава МА2-1, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, имеют следующий состав: 93,0 мас. % Mg; 5,5 мас. % Al; 1,2 мас. % Zn; 0,3 мас. % Mn. На рис. 1 представлены снимки поверхности образца магниевое сплава МА2-1, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также спектры распределения элементов вдоль линии сканирования после обработки в щелочном растворе обезжиривания, содержащем фосфат натрия.

На поверхности отчетливо видны исходные борозды, полученные в результате механического шлифования (см. рис. 1).

Согласно данным гравиметрического анализа убыль массы не наблюдалась. Это говорит об отсутствии растворения магния в щелочном растворе фосфата натрия. На светлых участках зафиксировано повышенное содержание кислорода, алюминия и марганца. Марганец и алюминий входят в состав сплава в качестве легирующих элементов. Они могут образовывать интерметаллиды переменного состава Mn_xAl_y . Присутствие на поверхности включений в виде интерметаллидов может приводить к образованию микрогальванопар, которые, в свою очередь, способствуют ускорению коррозии магниевое сплава. Наличие кислорода свидетельствует об образовании оксидов или гидроксидов этих элементов, препятствующих качественному сцеплению осаждаемого в последующем покрытия с металлом подложки.

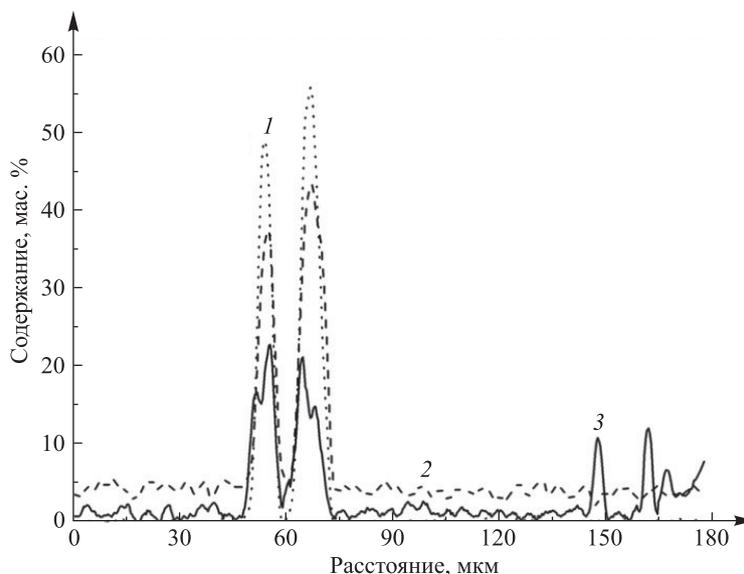
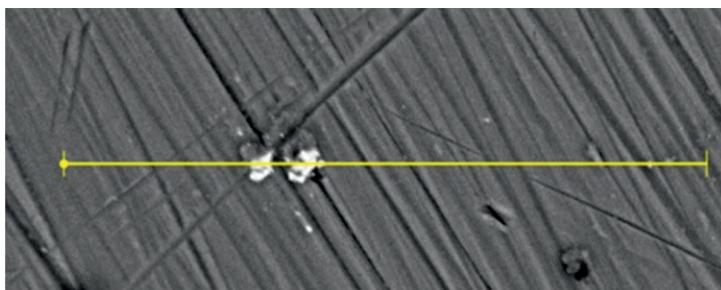


Рис. 1. Распределение содержания элементов на поверхности вдоль анализируемой линии:
1 – алюминий; 2 – кислород; 3 – марганец

Fig. 1. The distribution of elements on the surface along the analysing line:

1 – aluminum; 2 – oxygen; 3 – manganese

Обработка в хроматном травителе. Для удаления с поверхности магниевого сплава оксидных и гидроксидных пассивных пленок проводили операцию травления. Выбор хроматного раствора в качестве травителя обусловлен его высокой эффективностью очистки поверхности магния при малой скорости травления подложки. Было замечено, что в процессе обработки образцов в данном растворе происходит не только снятие оксидных пленок, но и незначительное растворение магния в кислой среде. Установлено, что в течение первых 60 с травления скорость уноса магния составляет $6 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, далее унос замедляется, и по истечении 100 с травления масса образца практически не изменяется.

На рис. 2 представлены СЭМ-снимки поверхности образцов магниевого сплава МА2-1, полученные после обработки в хроматном травителе в течение 10–60 с. Из рис. 2 видно, что при травлении на протяжении 10 с морфология поверхности практически не изменяется. Только на отдельных участках можно заметить незначительные растравы. При увеличении продолжительности обработки поверхность магния становится более развитой и травление равномерно протекает на всей поверхности (см. рис. 2, б, в). Дальнейшее увеличение времени травления до 40–60 с приводит к образованию областей на поверхности магниевого сплава с глубокими впадинами и рытвинами (см. рис. 2, г – е). Следует отметить, что лишь по истечении 50 с полностью исчезают следы предварительной механической обработки поверхности (см. рис. 2, д).

Согласно данным энергодисперсионного анализа на поверхности протравленного в течение 40 с образца магниевого сплава, помимо примесных элементов, были зафиксированы 2–4 ат. % Cr и 20–26 ат. % O₂.

На рис. 3 представлена многослойная карта распределения элементов по поверхности после обработки в растворе травления. Отчетливо видно, что сигнал от магния слабее в тех областях, где наблюдается

повышенное содержание хрома (обозначен желтым цветом) и кислорода (обозначен голубым цветом) на поверхности. Также эти области характеризуются наличием глубоких впадин и рытвин, на отдельных участках можно заметить присутствие вкраплений алюминия (обозначен красным цветом).

Известно, что хромовый ангидрид при растворении в воде образует сильную дихромовую кислоту. В результате взаимодействия магния с дихромовой кислотой происходят восстановление шестивалентного хрома и образование оксида хрома(III), входящего в состав пассивной пленки. Образовавшаяся таким образом пленка может способствовать замедлению скорости растворения магния, а также защищать его от последующего окисления.

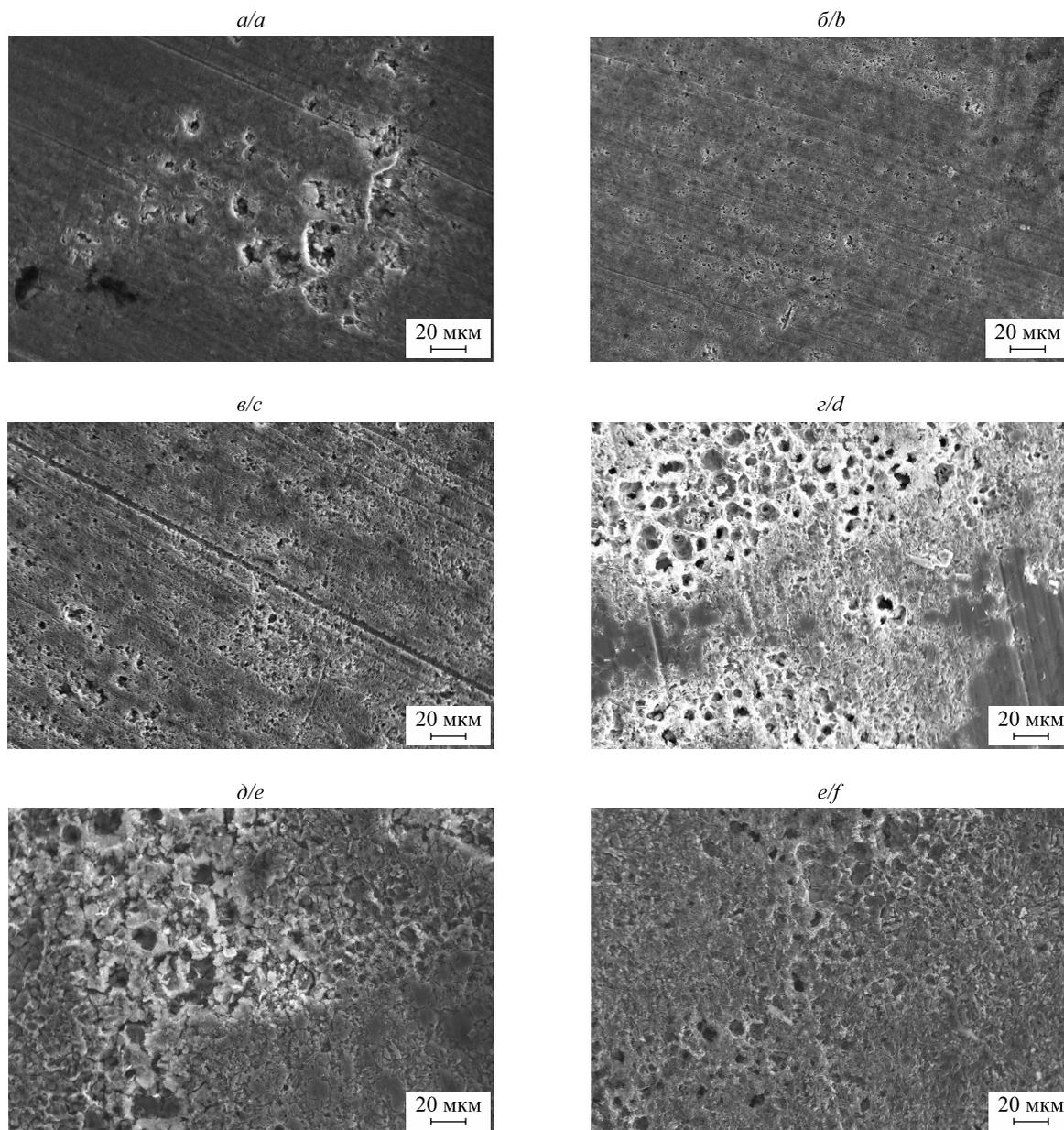


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов магниевого сплава МА2-1 после обработки в растворе, содержащем 120 г/л CrO₃ и 110 мл/л (63 %) HNO₃.
Время травления составляло 10 с (а), 20 с (б), 30 с (в), 40 с (г), 50 с (д), 60 с (е)

Fig. 2. SEM images of samples of magnesium alloy MA2-1 after treatment in a solution containing 120 g/L CrO₃ and 110 mL/L (63 %) HNO₃.
The etching time was 10 s (a), 20 s (b), 30 s (c), 40 s (d), 50 s (e), 60 s (f)

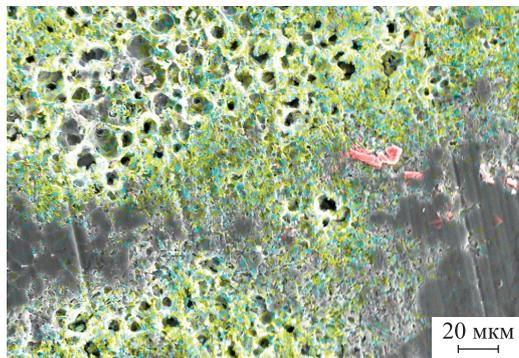


Рис. 3. Многослойная карта распределения элементов на поверхности образца магниевого сплава МА2-1 после обработки в 120 г/л CrO_3 , 110 мл/л (63 %) HNO_3 в течение 40 с

Fig. 3. Multilayer map of the distribution of elements on the surface of the MA2-1 magnesium alloy sample after treatment in 120 g/L CrO_3 , 110 mL/L (63 %) HNO_3 for 40 s

Активация поверхности магниевого сплава. Активацию поверхности сплава МА2-1 проводили в растворе фтористо-водородной кислоты. Цель данной операции заключалась в снижении активности магниевого сплава и подавлении процесса контактного вытеснения никеля в растворе химического никелирования путем формирования на поверхности пассивной пленки фторида магния. Эффективность образования пассивной пленки оценивали по изменению потенциала разомкнутой цепи при выдерживании в растворе активации. Из рис. 4, а, видно, что активация поверхности магниевого сплава не изменяет ее морфологию: отчетливо видны неровности, оставшиеся после предварительной механической обработки образца. Рисунок 4, б, показывает, что после погружения магниевого образца в раствор активации его потенциал резко смещается в область электроположительных значений в первые 30 с, после чего скорость роста потенциала замедляется, и по истечении 200 с кривая выходит на плато ($E = -580$ мВ).

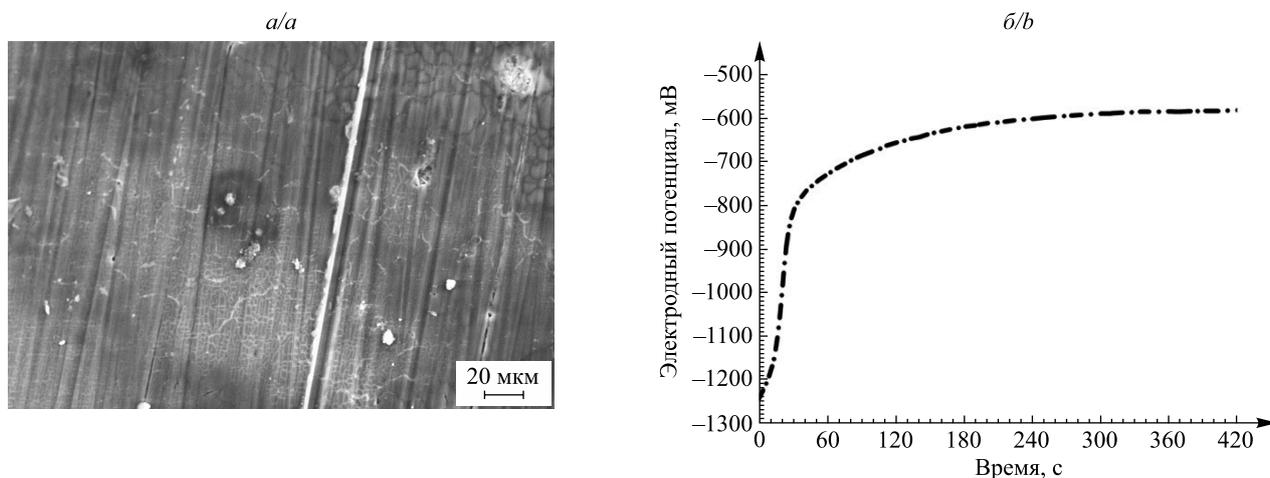


Рис. 4. СЭМ-изображение образца магниевого сплава МА2-1 после обработки в растворе 55 мл/л (47 %) HF (а); кривая зависимости потенциала разомкнутой цепи от времени обработки в растворе 55 мл/л (47 %) HF (б)

Fig. 4. SEM image of a sample of magnesium alloy MA2-1 after treatment in solution 55 mL/L (47 %) HF (a); curve of dependence of open circuit potential on treatment time in solution 55 mL/L (47 %) HF (b)

Также после активации поверхности был зафиксирован незначительный привес массы образца. Средняя скорость увеличения массы составила $5,8 \cdot 10^{-4}$ мг/(см² · с), а на поверхности было зафиксировано наличие фтора в количестве 12,5 ат. %. Это может свидетельствовать о формировании тонкой пленки труднорастворимого фторида магния, которая может выступать в качестве барьера и препятствовать тем самым активному растворению магниевого сплава.

Как видно из рис. 5, при последовательном проведении операций травления и активации морфология поверхности магниевого сплава остается неоднородной, однако участки поверхности с меньшей степенью шероховатости, остававшиеся ранее не протравленными (см. рис. 3), несколько разрыхляются. Также из рис. 5 видно, что после операции активации наряду с фторидной пленкой магния на поверхности остается и сформированная ранее хроматная пленка. Об этом свидетельствует наличие хрома

(обозначен желтым цветом), фтора (обозначен салатовым цветом) и кислорода (обозначен голубым цветом) на отдельных участках поверхности (см. рис. 5). Причем фторидная пленка преимущественно формируется на тех же участках поверхности, где ранее происходило образование пленки труднорастворимых соединений хрома.

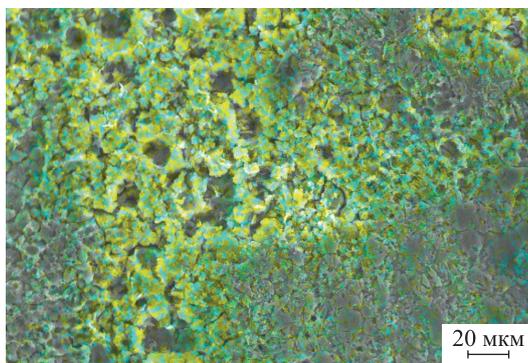


Рис. 5. Многослойная карта распределения элементов на поверхности образца магниевого сплава МА2-1 после последовательной обработки в растворах, содержащих 120 г/л CrO_3 и 110 мл/л (63 %) HNO_3 , и в растворе 55 мл/л (47 %) HF

Fig. 5. Multilayer map of the distribution of elements on the surface of the MA2-1 magnesium alloy sample after sequential treatment in solutions containing 120 g/L CrO_3 and 110 mL/L (63 %) HNO_3 and in solution 55 mL/L (47 %) HF

Химическое осаждение покрытия никель – фосфор. Используемый раствор химического осаждения покрытия никель – фосфор содержит ионы фторидов, которые необходимы для поддержания устойчивости фторидной пассивной пленки, сформированной при проведении активации. Процесс осаждения покрытия никель – фосфор на поверхность магниевого сплава сопровождается индукционным периодом (60–120 с), который, по-видимому, обусловлен диффузией ионов никеля через пассивную пленку. На рис. 6 представлены снимки поверхности магниевого сплава МА2-1 после химического осаждения покрытия никель – фосфор толщиной около 10 мкм при разной продолжительности предварительного травления в хроматном растворе (10–60 с) и при постоянном времени активации (7 мин). Микрорельеф осажденного покрытия никель – фосфор практически не меняется при увеличении продолжительности травления от 10 до 30 с. Происходит формирование равномерного, мелкокристаллического покрытия с размером глобул приблизительно 1,5–3,0 мкм (см. рис. 6, а – в). Отчетливо прослеживается направление роста кристаллов. При более длительном хроматном травлении (40–60 с) толщины покрытия никель – фосфор 10 мкм недостаточно для выравнивания морфологии поверхности подложки и покрытие на поверхности выглядит неоднородным.

В таблице приведены значения усилия отрыва химически осажденного покрытия никель – фосфор, а также процент площади поверхности покрытия, которая отслоилась при наложении усилия на отрыв в зависимости от продолжительности травления магниевого сплава в хроматном травителе. Из данных таблицы видно, что время травления в хроматном растворе оказывает существенное влияние на адгезионную прочность покрытия. При малом времени травления (10–30 с) усилие отрыва химически осажденного покрытия от магниевой подложки небольшое и составляет 2,3–3,2 МПа, наблюдается также большой процент площади отслоения покрытия от подложки (44–69 %). С увеличением продолжительности травления отмечаются экспоненциальный рост адгезионной прочности покрытия до 4,6–8,8 МПа и существенное снижение площади отслоения покрытия от подложки (до 8 %) (см. таблицу).

Зависимость усилия отрыва химически осажденного покрытия никель – фосфор и площади отслоения покрытия от продолжительности травления подложки магниевого сплава в хроматном растворе

Dependence of the peel force of a chemically deposited nickel – phosphorus coating and the area of delamination of the coating on the etching time of the magnesium alloy in a chromate solution

t, c	$F, \text{МПа}$	Среднее значение площади отслоения покрытия никель – фосфор от подложки магниевого сплава, %
10	2,3	63
20	3,1	55
30	3,2	44

Окончание таблицы
Ending table

t, c	F, MPa	Среднее значение площади отслоения покрытия никель – фосфор от подложки магниевого сплава, %
40	4,6	33
50	5,5	20
60	8,8	8

Примечание. F – усилие отрыва покрытия от подложки; t – продолжительность травления подложки.

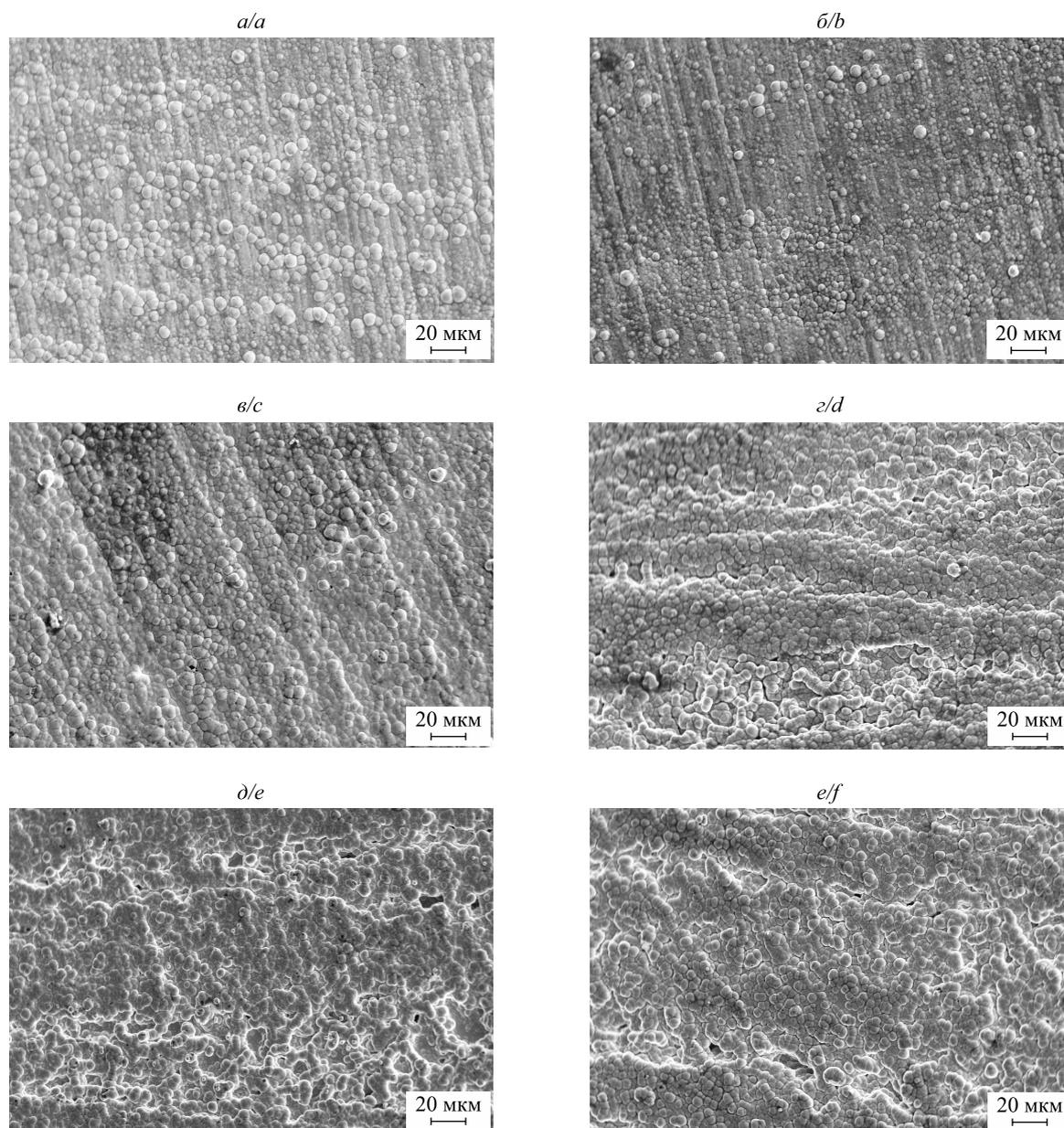


Рис. 6. СЭМ-изображения образцов магниевого сплава MA2-1 после осаждения покрытия никель – фосфор с предварительным травлением в растворе, содержащем 120 г/л CrO_3 , 110 мл/л (63 %) HNO_3 , продолжительностью 10 с (а), 20 с (б), 30 с (в), 40 с (г), 50 с (д), 60 с (е)

Fig. 6. SEM images of samples of magnesium alloy MA2-1 after deposition of a nickel – phosphorus coating with preliminary etching in a solution containing 120 g/L CrO_3 , 110 mL/L (63 %) HNO_3 duration 10 s (a), 20 s (b), 30 s (c), 40 s (d), 50 s (e), 60 s (f)

Заклучение

Предложена предварительная подготовка поверхности магниевого сплава МА2-1, обеспечивающая химическое осаждение адгезионно прочного покрытия никель – фосфор. Она включает механическое шлифование, ультразвуковое щелочное обезжиривание, хроматное травление и фторидную активацию. Показано, что хроматное травление приводит к формированию развитого микрорельефа поверхности магниевого сплава и образованию на ней пассивной пленки Cr_2O_3 , а фторидная активация – к образованию защитной пленки, включающей MgF_2 . Увеличение продолжительности хроматного травления с 10 до 60 с приводит к росту адгезионной прочности химически осажденного покрытия никель – фосфор в 3,8 раза и существенному снижению площади отслоения покрытия от магниевой подложки (до 5–10 % от общей площади).

Библиографические ссылки

1. Романов ВВ. *Коррозия магния*. Издательство Академии наук СССР; 1961. 61 с.
2. Цыбульская ЛС, Перевозников СС, Шендюков ВС. Состав, структура и свойства химически осажденных покрытий никель – фосфор – медь. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:62–68. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-62-68.
3. Xiping Lei, Gang Yu, Xiaolian Gao, Liyuan Ye, Jun Zhang, Bonian Hu. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni – P plating on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205:4058–4063. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.051.
4. Cui Tian Guo, Shi Gang Xin, Qing Huang. Electroless nickel plating on ME20M magnesium alloys with an environmentally-friendly pretreatment. *Advanced Materials Research*. 2013;750–752:2063–2069. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.2063.
5. Gray JE, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;336(1–2):88–113. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0.
6. Shan Zhang, Fahe Cao, Linrong Chang, JunJun Zheng, Zhao Zhang, Jianqing Zhang, et al. Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni – P coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 2011;257(21):9213–9220. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.006.
7. Junghoon Lee, Wonsub Chung, Uoochang Jung, Yonghwan Kim. Direct nickel electrodeposition on magnesium alloy in pyrophosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(16):4018–4023. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.029.
8. Ping Zhu, Xin Jiong Zhang, Jin Hua Wu, Yun Feng Xu, Ming Zhou. Electroplating of Zn coating on AZ31 magnesium alloy in ZnF_2 solution. *Advanced Materials Research*. 2010;146–147:1390–1397. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.146-147.1390.
9. Yang HY, Xiao-Bo Chen, Xingwu Guo, Guohua Wu, Ding WJ, Birbilis N. Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Applied Surface Science*. 2012;258(14):5472–5481. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.044.
10. Zhi-Hui Xie, Fang Chen, Shu-Rong Xiang, Jun-Li Zhou, Zheng-Wei Song, Gang Yu. Studies of several pickling and activation processes for electroless Ni – P plating on AZ31 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015;162(3):D115–D123. DOI: 10.1149/2.0601503jes.
11. Abdel Aal A. Protective coating for magnesium alloy. *Journal of Materials Science*. 2008;43:2947–2954. DOI: 10.1007/s10853-007-1796-2.
12. Ziping Zhang, Gang Yu, Yuejun Ouyang, Xiaomei He, Bonian Hu, Jun Zhang, et al. Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on magnesium alloy AZ91D. *Applied Surface Science*. 2009;255:7773–7779. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.169.
13. Zhao MJ, Cai C, Wang L, Zhang Z, Zhang JQ. Effect of zinc immersion pretreatment on the electro-deposition of Ni onto AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205:2160–2166. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.129.
14. Tang J, Azumi K. Influence of zincate pretreatment on adhesion strength of a copper electroplating layer on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(8–9):3050–3057. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.11.021.
15. Tang J, Azumi K. Effect of copper pretreatment on the zincate process and subsequent copper electrodeposition of AZ31 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(9):535–540. DOI: 10.1149/1.3607426.
16. Tingting Yin, Ruizhi Wu, Zhe Leng, Guanjun Du, Xuying Guo, Milin Zhang, et al. The process of electroplating with Cu on the surface of Mg – Li alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2013;225:119–125. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.024.
17. Chang LM, Zhou Y, Liu W, Duan XY. Pulse plated Zn transition layer in electroplating Sn – Ni alloy coatings on magnesium alloys. *Materials and Corrosion*. 2015;66(5):434–441. DOI: 10.1002/maco.201407598.
18. Huang CA, Wang TH, Weirich T, Neubert V. Electrodeposition of a protective copper/nickel deposit on the magnesium alloy (AZ31). *Corrosion Science*. 2008;50(5):1385–1390. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.12.004.
19. Huang CA, Wang TH, Weirich T, Neubert V. A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath. *Electrochimica Acta*. 2008;53(24):7235–7241. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.074.
20. Ching An Huang, Che Kuan Lin, Yu Hu Yeh. Increasing the wear and corrosion resistance of magnesium alloy (AZ91D) with electrodeposition from eco-friendly copper- and trivalent chromium-plating baths. *Surface & Coatings Technology*. 2010;205(1):139–145. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.012.
21. Ching An Huang, Yu Hu Yeh, Che Kuan Lin, Chen Yun Hsieh. Copper electrodeposition on a magnesium alloy (AZ80) with a U-shaped surface. *Materials*. 2014;7(11):7366–7378. DOI: 10.3390/ma7117366.

References

1. Romanov VV. *Korroziya magniya* [Corrosion of magnesium]. Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR; 1961. 61 p. Russian.
2. Tsybul'skaya LS, Perevoznikov SS, Shend'yukov VS. Composition, structure and properties of electroless deposited nickel – phosphorus – copper coatings. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:62–68. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-62-68. Russian.

3. Xiping Lei, Gang Yu, Xiaolian Gao, Liyuan Ye, Jun Zhang, Bonian Hu. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni – P plating on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205:4058–4063. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.051.
4. Cui Tian Guo, Shi Gang Xin, Qing Huang. Electroless nickel plating on ME20M magnesium alloys with an environmentally-friendly pretreatment. *Advanced Materials Research*. 2013;750–752:2063–2069. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.2063.
5. Gray JE, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;336(1–2):88–113. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0.
6. Shan Zhang, Fahe Cao, Linrong Chang, JunJun Zheng, Zhao Zhang, Jianqing Zhang, et al. Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni – P coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 2011;257(21):9213–9220. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.006.
7. Junghoon Lee, Wonsub Chung, Uoochang Jung, Yonghwan Kim. Direct nickel electrodeposition on magnesium alloy in pyrophosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(16):4018–4023. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.029.
8. Ping Zhu, Xin Jiong Zhang, Jin Hua Wu, Yun Feng Xu, Ming Zhou. Electroplating of Zn coating on AZ31 magnesium alloy in ZnF₂ solution. *Advanced Materials Research*. 2010;146–147:1390–1397. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.146-147.1390.
9. Yang HY, Xiao-Bo Chen, Xingwu Guo, Guohua Wu, Ding WJ, Birbilis N. Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Applied Surface Science*. 2012;258(14):5472–5481. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.044.
10. Zhi-Hui Xie, Fang Chen, Shu-Rong Xiang, Jun-Li Zhou, Zheng-Wei Song, Gang Yu. Studies of several pickling and activation processes for electroless Ni – P plating on AZ31 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015;162(3):D115–D123. DOI: 10.1149/2.0601503jes.
11. Abdel Aal A. Protective coating for magnesium alloy. *Journal of Materials Science*. 2008;43:2947–2954. DOI: 10.1007/s10853-007-1796-2.
12. Ziping Zhang, Gang Yu, Yuejun Ouyang, Xiaomei He, Bonian Hu, Jun Zhang, et al. Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on magnesium alloy AZ91D. *Applied Surface Science*. 2009;255:7773–7779. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.169.
13. Zhao MJ, Cai C, Wang L, Zhang Z, Zhang JQ. Effect of zinc immersion pretreatment on the electro-deposition of Ni onto AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205:2160–2166. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.129.
14. Tang J, Azumi K. Influence of zincate pretreatment on adhesion strength of a copper electroplating layer on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(8–9):3050–3057. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.11.021.
15. Tang J, Azumi K. Effect of copper pretreatment on the zincate process and subsequent copper electrodeposition of AZ31 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(9):535–540. DOI: 10.1149/1.3607426.
16. Tingting Yin, Ruizhi Wu, Zhe Leng, Guanjun Du, Xuying Guo, Milin Zhang, et al. The process of electroplating with Cu on the surface of Mg – Li alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2013;225:119–125. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.024.
17. Chang LM, Zhou Y, Liu W, Duan XY. Pulse plated Zn transition layer in electroplating Sn – Ni alloy coatings on magnesium alloys. *Materials and Corrosion*. 2015;66(5):434–441. DOI: 10.1002/maco.201407598.
18. Huang CA, Wang TH, Weirich T, Neubert V. Electrodeposition of a protective copper/nickel deposit on the magnesium alloy (AZ31). *Corrosion Science*. 2008;50(5):1385–1390. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.12.004.
19. Huang CA, Wang TH, Weirich T, Neubert V. A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath. *Electrochimica Acta*. 2008;53(24):7235–7241. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.074.
20. Ching An Huang, Che Kuan Lin, Yu Hu Yeh. Increasing the wear and corrosion resistance of magnesium alloy (AZ91D) with electrodeposition from eco-friendly copper- and trivalent chromium-plating baths. *Surface & Coatings Technology*. 2010;205(1):139–145. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.012.
21. Ching An Huang, Yu Hu Yeh, Che Kuan Lin, Chen Yun Hsieh. Copper electrodeposition on a magnesium alloy (AZ80) with a U-shaped surface. *Materials*. 2014;7(11):7366–7378. DOI: 10.3390/ma7117366.

Получена 01.06.2023 / исправлена 07.07.2023 / принята 25.07.2023.
Received 01.06.2023 / revised 07.07.2023 / accepted 25.07.2023.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Оводок Е. А., Ивановская М. И., Гаевская Т. В., Кормош В. В., Биланич В. С.</i> Влияние модифицирующих добавок Pd, Pt и Au на сенсорные свойства SnO ₂ и In ₂ O ₃ при определении паров ацетона	3
<i>Рабенок А. М., Свиридов Д. В., Врублевская О. Н.</i> Синтез эвтектических сплавов Sn – Ag и Sn – Ag – Cu безэлектролизным осаждением из пиррофосфатных растворов	13
<i>Харламова И. М., Махнач Л. В., Усенко А. Е., Коробко Е. В., Паньков В. В.</i> Изучение особенностей формирования фазы 2P/RS в алюмоникелатах Sr ₃ Ni _{2-x} Al _x O _{7-δ} (0,5 ≤ x ≤ 0,75)	22
<i>Свиридова Т. В., Логвинович А. С., Оджаев В. Б., Свиридов Д. В.</i> Фотоиндуцированные поликонденсационные процессы в тонких пленках смешанного оксида молибдена и ванадия: перспективы создания новых фотолитографических материалов	29
<i>Полоневич А. Г., Лещёв С. М., Полянских Е. И., Бельшева Л. Л.</i> Экстракция хлорамфеникола органическими растворителями	35
<i>Шендюков В. С., Перевозников С. С., Цыбульская Л. С.</i> Никелевые покрытия с улучшенными адгезионными свойствами, осажденные на поверхности магниевого сплава МА2-1	42

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Gaevskaya T. V., Kormosh V. V., Bilanych V. S.</i> Effect of Pd, Pt and Au modifying additives on the sensory properties of SnO ₂ and In ₂ O ₃ materials in detection of acetone vapors.....	3
<i>Rabenok A. M., Sviridov D. V., Vrublevskaya O. N.</i> Synthesis of Sn – Ag and Sn – Ag – Cu eutectic alloys by electroless deposition from pyrophosphate solutions.....	13
<i>Kharlamova I. M., Makhnach L. V., Usenka A. E., Korobko E. V., Pankov V. V.</i> Investigation of the formation features of the 2P/RS phase in aluminickelates Sr ₃ Ni _{2-x} Al _x O _{7-δ} (0.5 ≤ x ≤ 0.75).....	22
<i>Sviridova T. V., Logvinovich A. S., Odzaev V. B., Sviridov D. V.</i> Photoinduced polycondensation processes in molybdenum and vanadium mixed oxide thin films: towards novel photolithographic material.....	29
<i>Polonevich A. G., Leschev S. M., Palianskikh A. I., Belysheva L. L.</i> Extraction of chloramphenicol with organic solvents	35
<i>Shendyukov V. S., Perevoznikov S. S., Tsybul'skaya L. S.</i> The nickel coatings with improved adhesion properties deposited on the surface of magnesium alloy MA2-1	42

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Химия.
№ 2. 2023**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by
URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Журнал Белорусского государственного
университета. Химия» издается с января 1969 г.
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»
(ISSN 2308-9164).

Редакторы *О. А. Семенец, М. А. Подголина*
Технический редактор *Д. Ф. Когут*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 31.08.2023.
Тираж 80 экз. Заказ 786.

Республиканское унитарное предприятие
«СтройМедиаПроект».
ЛП № 02330/71 от 23.01.2014.
Ул. В. Хоружей, 13/61, 220123,
г. Минск, Республика Беларусь.

© БГУ, 2023

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 2. 2023**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.
Correspondence address: 4 Niezaliezhnasci Ave.,
Minsk 220030, Republic of Belarus.
Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by
URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya»
(ISSN 2308-9164).

Editors *O. A. Semenets, M. A. Podgolina*
Technical editor *D. F. Kogut*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 31.08.2023.
Edition 80 copies. Order number 786.

Republic Unitary Enterprise
«StroiMediaProekt».
License for publishing No. 02330/71, 23 January, 2014.
13/61 V. Haruzhaj Str.,
Minsk 220123, Republic of Belarus.

© BSU, 2023