



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

2017

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; первый проректор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

Ответственный секретарь **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.
E-mail: vorobyeva@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.
- Боднар И. В.** Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь.
- Воробьева Т. Н.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Егоров В. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Керстинг Б.** Институт неорганической химии Лейпцигского университета, Лейпциг, Германия.
- Кокорин А. И.** 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.
- Свиридов Д. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Усанов С. А.** Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief **IVASHKEVICH O. A.**, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; deputy vice chancellor of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: ivashkevicho@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: vorobyeva@bsu.by

- Agabekov V. E.** Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Bil'dukevich A. V.** Institute of Physical Organic Chemistry, Minsk, Belarus.
- Bodnar I. V.** Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus.
- Egorov V. V.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Kersting B.** Institute of Inorganic Chemistry of the Leipzig University, Leipzig, Germany.
- Kokorin A. I.** 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.
- Sviridov D. V.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Usanov S. A.** National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Vorobyova T. N.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.

УДК 541.138:546.24:546.87

BISMUTH AND LEAD UNDERPOTENTIAL DEPOSITION ON BISMUTH TELLURIDE: NEW INSIGHTS INTO THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF BISMUTH TELLURIDE AND EVALUATION OF REAL SURFACE AREA

A. S. BAKAVETS^a, Y. M. ANISKEVICH^a, G. A. RAGOISHA^b, E. A. STRELTSOV^a

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

^bInstitute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Leninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

Corresponding author: G. A. Ragoisha (ragoishag@bsu.by)

The underpotential deposition (UPD) processes of lead and bismuth on bismuth telluride (Bi_2Te_3) have been discovered with the underpotential shifts 0.3 V for Pb UPD and 0.1 V for Bi UPD. The Pb UPD was shown to be helpful for bismuth telluride real surface area evaluation. Potentiodynamic profiles of Pb UPD differ significantly on bismuth telluride and tellurium substrates, which helps to control purity of bismuth telluride electrodeposit. Bismuth telluride films were deposited from acidic solution of TeO_2 and bismuth salt on steel substrates using potential pulse electrodeposition and cyclic voltammetry (CV). The CV has proved that the stoichiometric bismuth telluride deposition proceeds in the potential range of metallic bismuth anodic oxidation, which excludes metallic Bi as a required intermediate in the sustained electrodeposition of Bi_2Te_3 . Bismuth adatoms are much more stable than metallic (bulk) Bi^0 on Bi_2Te_3 and they are very likely to be involved in the electrodeposition mechanism. The potentials of pulsed electrodeposition were optimized taking into account the UPD of Bi. The absence of Te and Bi phases in electrodeposited Bi_2Te_3 was proved by XRD and CV.

Образец цитирования:

Боковец А. С., Анискевич Е. Н., Рагойша Г. А., Стрельцов Е. А. Подпотенциальное осаждение висмута и свинца на теллуриде висмута: новое понимание электрохимического синтеза теллурида висмута и оценки реальной площади поверхности // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 3–13 (на англ.).

For citation:

Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A. Bismuth and lead underpotential deposition on bismuth telluride: new insights into the electrochemical synthesis of bismuth telluride and evaluation of real surface area. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 3–13.

Авторы:

Алексей Степанович Боковец – студент химического факультета. Научный руководитель – Г. А. Рагойша.
Евгений Николаевич Анискевич – студент химического факультета. Научные руководители – Е. А. Стрельцов, Г. А. Рагойша.
Геннадий Антонович Рагойша – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник.
Евгений Анатольевич Стрельцов – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой электрохимии химического факультета.

Authors:

Aliaksei Bakavets, student at the faculty of chemistry. alexeibokovets@gmail.com
Yauhen Aniskevich, student at the faculty of chemistry. aniskevich.y.m@gmail.com
Genady Ragoisha, PhD (chemistry), docent; leading researcher. ragoishag@bsu.by
Eugene Streltsov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of electrochemistry, faculty of chemistry. streltea@bsu.by

The third form of Bi^0 with oxidation potential intermediate between those of bulk Bi^0 (first form) and Bi adlayer (second form) has been discovered in the electrodeposition with the excess of Bi^{3+} in electrolyte and attributed to Bi atoms intercalated in Van der Waals planes of bismuth telluride. The effect of Bi intercalation is of interest as a means of loosening the interlayer interactions in the layered structure of bismuth telluride for its further application in exfoliation procedures.

Key words: bismuth telluride; electrodeposition; underpotential deposition; UPD.

ПОДПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ВИСМУТА И СВИНЦА НА ТЕЛЛУРИДЕ ВИСМУТА: НОВОЕ ПОНИМАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА И ОЦЕНКИ РЕАЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ

А. С. БОКОВЕЦ¹⁾, Е. Н. АНИСКЕВИЧ¹⁾, Г. А. РАГОЙША²⁾, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ¹⁾

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

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

Обнаружено явление подпотенциального осаждения (UPD) свинца и висмута на теллуриде висмута (Bi_2Te_3) со значениями подпотенциального сдвига 0,3 и 0,1 В соответственно. UPD свинца позволяет определять реальную площадь поверхности теллурида висмута. Потенциодинамический профиль UPD Pb значительно отличается на теллуриде висмута и теллуре, что можно использовать для оценки чистоты электроосаждаемого теллурида висмута. Теллурид висмута осаждали из азотнокислого раствора TeO_2 и соли висмута на стальные подложки, используя импульсное осаждение и циклическую вольтамперометрию (ЦВА). Результаты ЦВА свидетельствуют о формировании теллурида висмута в том же интервале потенциалов, где происходит анодное окисление висмута, что исключает формирование металлического Bi^0 в качестве интермедиата осаждения Bi_2Te_3 . Адаомы висмута более стабильны, чем металлический (массивный) Bi^0 на теллуриде висмута, в связи с чем вероятно их участие в электроосаждении теллурида висмута. Потенциалы импульсного осаждения оптимизировали, учитывая процесс UPD висмута. Отсутствие фаз Te и Bi в электроосажденном Bi_2Te_3 было подтверждено путем использования рентгенофазового анализа и ЦВА. Электроосаждение из растворов с избыточным содержанием Bi^{3+} в электролите выявило формирование третьей формы Bi^0 , характеризуемой промежуточным значением потенциала окисления между массивным Bi^0 (первая форма) и адаатомами Bi (вторая форма), которая может соответствовать атомам висмута, интеркалированным в плоскости Ван-дер-Ваальса теллурида висмута. Интеркаляция Bi может быть интересна как потенциальное средство для расслоения слоистой структуры теллурида висмута.

Ключевые слова: теллурид висмута; электроосаждение; подпотенциальное осаждение; UPD.

Introduction

Bismuth telluride Bi_2Te_3 is one of the most promising thermoelectric materials [1]. Thermoelectric devices convert temperature difference to voltage (Seebeck effect), or transfer heat from one side of the device to the other, thus producing spatially separated cooling and heating by the applied voltage (Peltier effect). The operation of thermoelectric device involves no movable actuating parts. This remarkable advantage of the thermoelectric coolers over conventional refrigerators enables production of highly durable and energy efficient heat sinks which can be easily built into various instruments. The potential of a thermoelectric material application depends on its «figure of merit» ZT ; the latter approaches 1.0 for the advanced materials on the market and has to be further doubled to expand fundamentally the application areas.

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa,$$

where α is the Seebeck coefficient; σ is electrical conductivity; T is absolute temperature; κ is the sum of electronic and lattice contributions to the total thermal conductivity. The thermoelectric parameters are intimately interrelated via carrier concentration, which makes the improvement of ZT to be a large challenge to the materials science. Two main strategies have been adopted to improve ZT . One is to maximize $\alpha^2 \sigma$ through semiconductor energy band engineering. The other is to reduce the thermal conductivity. The reduction of κ is normally coupled with the reduction of σ ; therefore nontrivial methods of thermal conductivity control are required. Nanostructuring and heterostructuring of Bi_2Te_3 with tellurides of other metals are the basic routes in the second strategy [2]. Both strategies critically depend on methods of controllable growth of heterostructures of bismuth telluride with tellurides or selenides of other metals.

Electrodeposition is one of the most efficient means to progress in the thermoelectric heterostructure synthesis for several reasons. First, the electrodeposition gives a great variety of semiconductor materials and nanostructures at room or moderately elevated temperature. Unlike the trivial control of a reaction by temperature which affects the whole system, the electrode potential controls the reaction by affecting just the electron subsystem, which provides diverse redox transformations in mild conditions without heating the object. Advanced methods combine application of different potentials in a single electrodeposition procedure to control deposit composition and morphology [3; 4]. Second, the electrochemical route of telluride synthesis can favour from the unique opportunity of nanoengineering on the atomic scale through UPD of atomic layers of metals and chalcogens [5–9]. The UPD is the deposition of adatoms and adlayers above the corresponding reversible potential of the electrodeposition of the same metal (or nonmetal) as bulk material. Nanoengineering of layered structures through electrochemically generated atomic layers is of special interest due to theoretical prediction of high ZT in quantum confined 2D quantum well systems [10]. The decoupling of thermal and electric conductivity in 2D quantum confined Bi_2Te_3 -based heterostructures can result from the enhanced phonon scattering at heterointerfaces. This kind of layered systems is also becoming a hot topic in investigations of topological insulators [11; 12]. Third, the electrodeposition can proceed on electrodes with complex shape and can be combined with electrochemical assembly of heterostructures, so the preparation of a complex semiconductor thermoelectric material can be arranged in a single electrochemical procedure.

The UPD of bismuth [13–16] and tellurium [8; 17; 18] on metals, as well as bismuth UPD on tellurium [19] were extensively investigated, but the UPD of metals on bismuth telluride needed clarification, as well as the possible role of Bi UPD on Bi_2Te_3 in the electrodeposition of bismuth telluride. Underpotential deposition of lead on bismuth telluride was expected to proceed similar to Pb UPD on PbTe [20], and the electrochemically controllable deposition of Pb atomic layer on the tellurides is of interest as a route to preparation of Pb-containing chalcogenide quantum-dot superlattices which were shown to give ZT up to 1.6 [21].

The UPD is also the most efficient means of the real surface area measurement of metal [22] and metal chalcogenide [23] electrodes. The surface area is an important parameter which controls thermoelectric properties jointly with the composition and structure. In this work we used the discovered UPD of lead on bismuth telluride electrodes to evaluate their real surface area, which was required for comparing electrochemical activity of electrodes with different surface topology. Underpotential deposition and also intercalation of metals into bismuth telluride is also of interest in view of the search of exfoliation routes [24] to produce low-dimensional structures from bulk layered chalcogenides, e. g. lithium intercalation can cause exfoliation of layered chalcogenide materials [25; 26]. Our results obtained in this work suggest another way for possible separation of layered fragments of bismuth telluride – introduction of a metal into the layered structure already in the course of electrodeposition. The discrimination of metal adlayers located on the outer surface of a crystal from atoms of the same metal located in Van der Waals planes inside the crystal is required to progress in the electrochemical investigation of intercalation and exfoliation. We have found that electrochemical characterization was powerful enough to distinguish at least three forms of bismuth which were observed during bismuth telluride electrodeposition – bismuth as a separate phase, bismuth adlayer on bismuth telluride, and the third form with oxidation potential intermediate between the one of metallic Bi and Bi adlayer. Unlike bismuth adlayer which was limited in amount by the surface area, the third form which was attributed to bismuth located in Van der Waals planes inside the crystal can be generated in much higher amount at certain electrodeposition conditions.

Experimental

Stainless steel electrodes were used as conducting substrates for bismuth telluride electrodeposition and subsequent UPD of bismuth and tellurium on the electrodeposited bismuth telluride. The advantage of stainless steel over gold and platinum which are more commonly used in investigations of electrodeposition mechanisms results from its inability to stabilize adlayers of bismuth and tellurium, so the UPD of Bi and Te did not proceed on bare support and did not hide the processes related to bismuth telluride. Stainless steel has been already used in the investigation of Bi_2Te_3 electrodeposition mechanisms [27], but the authors of [27] did not distinguish various forms of Bi in Bi_2Te_3 and on Bi_2Te_3 ; therefore their conclusion of bismuth telluride electrodeposition proceeding via bismuth electrodeposition was inexact. In fact, the electrodeposition of stoichiometric Bi_2Te_3 proceeds in the potential range of metallic bismuth anodic oxidation, so metallic bismuth can hardly be a required intermediate of Bi_2Te_3 electrodeposition, though the deposition of Bi_2Te_3 is often accompanied by the deposition of metallic bismuth, when the process is conducted in the potential range of the both processes for higher deposition rate.

In this work, pulsed potentiostatic electrodeposition was used to deposit stoichiometric Bi_2Te_3 at acceptable deposition rate. The potential of the electrode was first kept in the range of Bi_2Te_3 deposition slightly above the potential of bismuth bulk phase formation for 100 ms with the subsequent switching for 900 ms at 1 Hz

frequency into the higher potential region just above the anodic peak of Bi oxidation, where the metallic bismuth was thermodynamically unstable and the stationary Bi_2Te_3 deposition rate approached zero. The lower and upper potentials in the pulses depended on the electrolyte composition and were 40 and 180 mV for the deposition from the solution with 2 : 3 Bi : Te atomic ratio. All potentials are presented vs. Ag/AgCl reference electrode with saturated KCl solution, the latter was separated from working solutions by salt bridge with glass tap.

Stainless steel electrodes were etched in concentrated nitric acid and polished by 1.0 and 0.05 μm alumina in series. The working part of the electrode (from 15 to 25 mm^2) was afterwards separated from the rest of the electrode by covering the latter with water resistant varnish, this procedure helped to control the surface area and the uniformity of electrodeposition conditions on the working part of the electrode surface. Finally, the electrode was subjected to 10 potential cycles between -0.4 and 0.8 V at $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in 3 mol/L nitric acid to provide reproducible electrochemical behaviour in the further electrodeposition experiments. The electrodeposition was performed in three-electrode electrochemical cell with Pt counter electrode. All electrolyte solutions were deaerated with nitrogen.

Gamry series G300 potentiostat was used in pulsed potentiostatic and cyclic voltammetry (CV) experiments. Potentiodynamic electrochemical impedance spectra (PDEIS) were obtained with a home built spectrometer [28; 15]. PDEIS spectra were analysed by methods discussed in [29; 30]. Empyrean X-ray diffractometer (PANalytical, Netherlands) was used for structural characterization of Bi_2Te_3 . The XRD analysis was combined with energy dispersive X-ray spectroscopy to prove the deposit composition, as the similarity of the most intensive diffraction peaks of Bi_2Te_3 and Te complicated their accurate distinguishability by the mere XRD, especially in early stages of the electrodeposition when X-ray diffraction was dependent on the deposit particle sizes.

Results and Discussion

Figure 1 shows the CV data for Bi, Te and Bi_2Te_3 electrodeposition on steel. All three electrodeposition processes proceed with high nucleation overpotentials, and the overpotentials decrease strongly in the reverse scan and in subsequent potential cycles. Initially, the overpotential of tellurium nucleation on steel is much higher than that of bismuth nucleation, so the initiation of Bi_2Te_3 via bismuth electrodeposition suggested in [27] appears to be probable; however, the relative rates of Bi and Te deposition invert already in the reverse scan of the first CV cycle. After initiation, tellurium deposition becomes possible even in the potential region of metallic bismuth anodic oxidation (fig. 1, *a*) and the deposition of tellurium keeps preference over bismuth deposition during sustained cycling at equimolar concentrations of the electrolytes (fig. 1, *b*) and at Bi : Te atomic ratio that corresponds to Bi_2Te_3 stoichiometry (fig. 2). The anodic oxidation of Bi_2Te_3 shows up in the anodic scan 0.1 V before tellurium anodic oxidation (fig. 1 and 2). The important conclusion which follows from fig. 1 and 2 is that Bi_2Te_3 electrodeposition continues above the anodic oxidation peak of metallic bismuth. This is especially evident when comparing the CV obtained at «stoichiometric» Bi : Te atomic ratio in the solution (fig. 2). Thus, bulk bismuth nucleation is not required in the sustained electrodeposition of Bi_2Te_3 .

The pulsed potentiostatic electrodeposition combines the high rate of the cathodic reaction in the low-potential phase of the applied rectangular periodic waveform with the stay above the oxidation peak of metallic bismuth which helps to keep the stoichiometric composition of the deposit. The lower limit of the periodic waveform was chosen so that the potential was sufficient to boost the initially small cathodic current in subsequent pulses as shown in inset to fig. 1, *a*. Much smaller anodic current which also increases in the initial stage of the pulsed deposition provides removal of superfluous bismuth and keeps compact the structure of the deposit.

Figure 3 shows the X-ray diffractogram of thus deposited Bi_2Te_3 in comparison with XRD of tellurium [31]. Both materials give few similar intensive diffraction peaks. XRD discriminates them reliably only at sufficiently high amount of the deposit, when the less intensive peaks can be compared.

Figure 4 presents a rather compact structure of the pulsed deposited Bi_2Te_3 by SEM images.

The increase above Bi : Te «stoichiometric» atomic ratio in the solution resulted in the additional wide anodic peak at 0.2 V, i. e. approximation 0.2 V above the potential of bulk bismuth anodic oxidation (fig. 5, *a*). The effect of the continuous cycling in that solution avoiding bismuth telluride oxidation is shown in fig. 5, *b*.

The anodic peak A_1 increases with a shift to lower potential and finally transforms into anodic peak A_2 . The cathodic peak C_1 which is formed in the second cycle increases slowly in subsequent cycles and attains regular shape. Also a new cathodic peak C_2 grows with the cycling. When the reversal potential in the cycling is shifted to the potential of the cathodic current minimum between C_1 and C_2 (approximation 0 V), the CV shows the cathodic peak in the range of C_2 and the anodic peak in the range of A_1 but with a smaller current than the original A_1 (inset in fig. 5, *b*). The peak currents in the latter range have shown no evolution, when

the reversal potential was kept positive to the potential range of the cathodic peak C_1 . The cathodic and anodic peaks shown in the inset in fig. 5, *b*, gave a hint of a surface limited reaction contributing to the electrodeposition of bismuth telluride, presumably bismuth underpotential deposition. In order to check the bismuth telluride capability of taking up metal adlayers above Nernst potential, we have examined the early stages of bismuth and lead cathodic deposition from solutions of their salts in the absence of TeO_2 .

Figure 6 shows the two-stage cathodic reduction and anodic oxidation of lead on the pulsed deposited Bi_2Te_3 . The potential of the left pair of cathodic and anodic peaks corresponds to the reversible Nernst potential of metallic Pb $E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}_{\text{bulk}})$, while the pair of peaks at much higher potential reveals the underpotential deposition of Pb adlayer and its anodic oxidation.

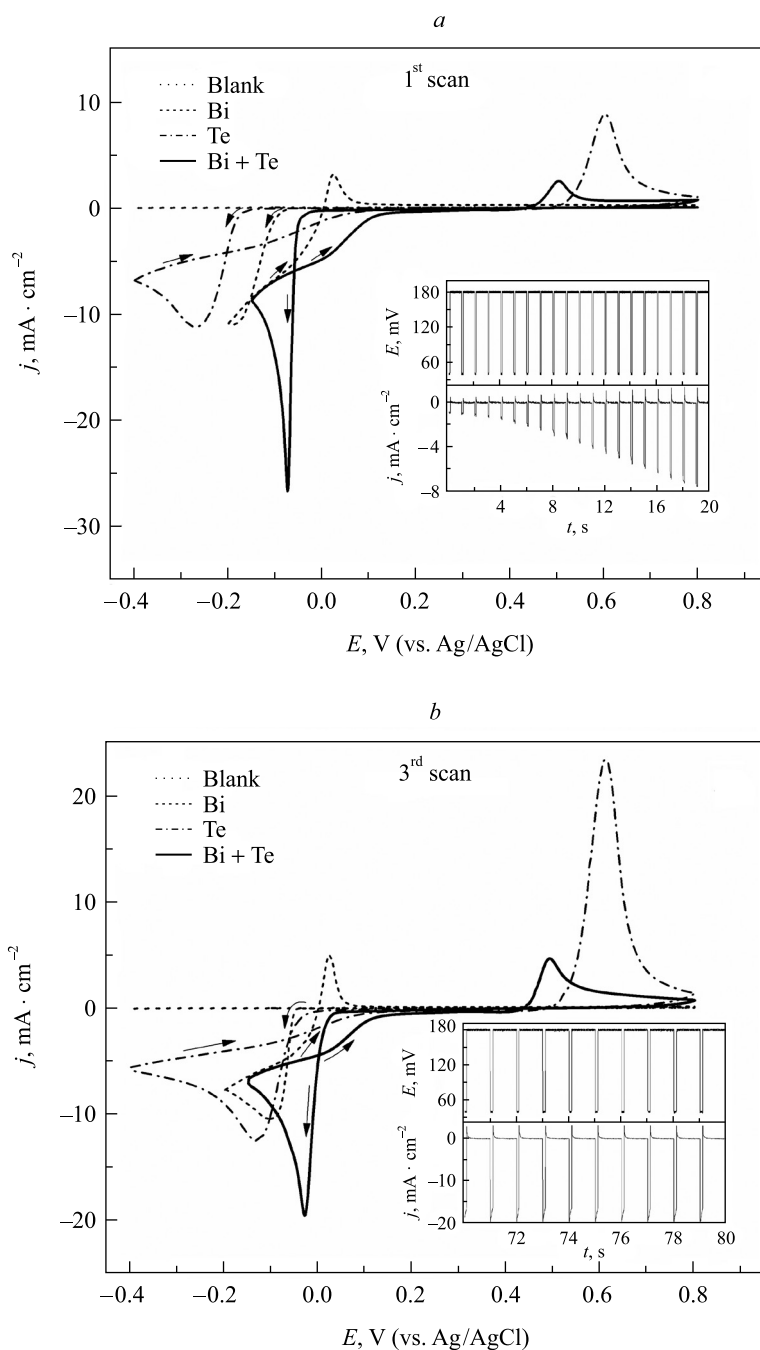


Fig. 1. Cyclic voltammograms of steel electrode in 12 mmol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ plus 18 mmol/L TeO_2 (solid), 30 mmol/L TeO_2 (dash-dotted), and 30 mmol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (dashed) with 3 mol/L HNO_3 supporting electrolyte: *a* – first cycle; *b* – third cycle, $dE/dt = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Dotted curve corresponds to 3 mol/L HNO_3 electrolyte (blank). Insets show the potential and current profiles in the beginning and in the sustained state of Bi_2Te_3 pulsed electrodeposition

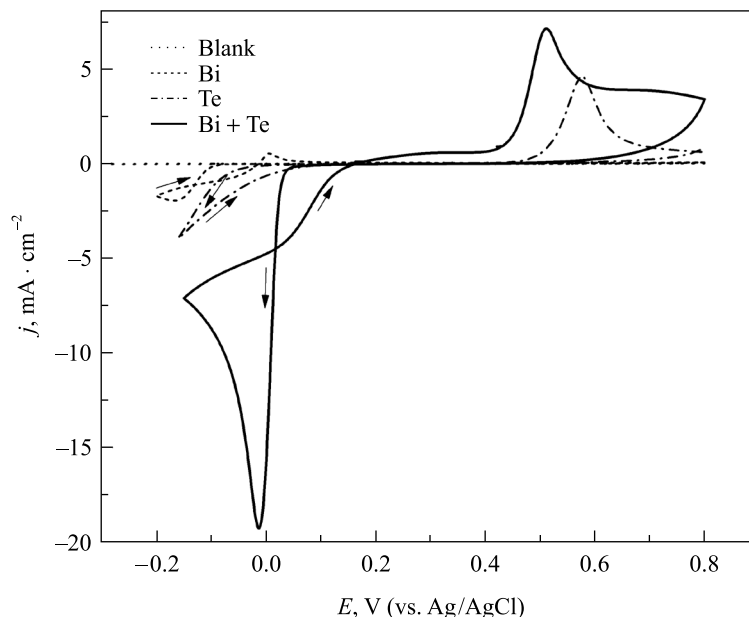


Fig. 2. Cyclic voltammograms of steel electrode in 12 mmol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ plus 18 mmol/L TeO_2 (solid), 18 mmol/L TeO_2 (dash-dotted), and 12 mmol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (dashed) with 3 mol/L HNO_3 supporting electrolyte. $dE/dt = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Dotted curve corresponds to 3 mol/L HNO_3 electrolyte (blank)

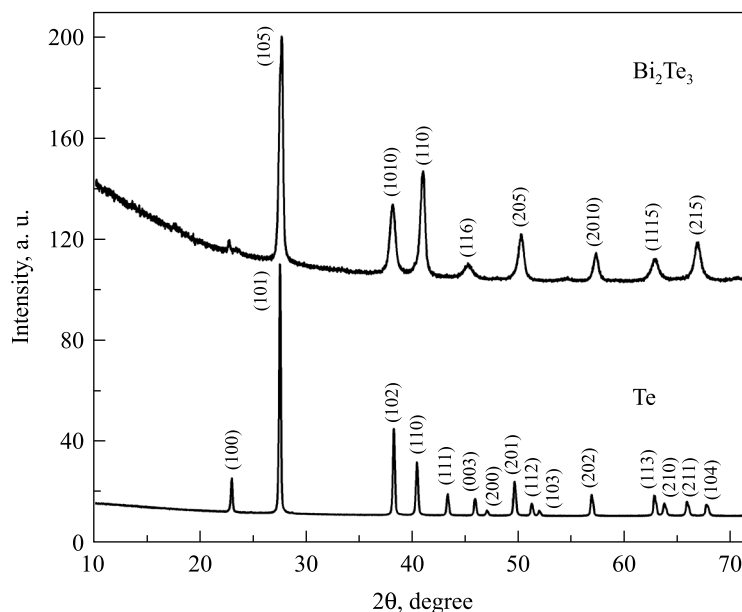


Fig. 3. XRD of the pulsed electrodeposited Bi_2Te_3 (detached from the substrate) and of chemically deposited tellurium

The UPD of lead on bismuth telluride shows much similarity with lead underpotential deposition processes on lead telluride [20] and on tellurium [20; 8]. Figure 7, *a*, compares Pb UPD on Bi_2Te_3 with the UPD on tellurium at sustained cycling. The two-humped cathodic peak in lead UPD on tellurium results from superposition of Pb UPD on Te (the left hump of the peak) and Pb UPD on PbTe inclusions that are formed by Pb adatoms interaction with tellurium at prolonged cycling (the right hump of the peak) [20]. Lead UPD proceeds on bismuth telluride in the intermediate potential range between the two UPD processes. The regular shape of the cathodic peak of Pb UPD on Bi_2Te_3 is the indication of Bi_2Te_3 purity (the deposit contains no elementary tellurium).

The potentials of Pb adlayer cathodic deposition on Bi_2Te_3 and anodic stripping from Bi_2Te_3 are a little bit lower than those of Pb_{ad} on PbTe , which is the indication of a slightly weaker $\text{Pb}_{\text{ad}} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ interaction compared to that of $\text{Pb}_{\text{ad}} - \text{PbTe}$. The cathodic and anodic peaks in Pb UPD on Bi_2Te_3 do not overlap, which

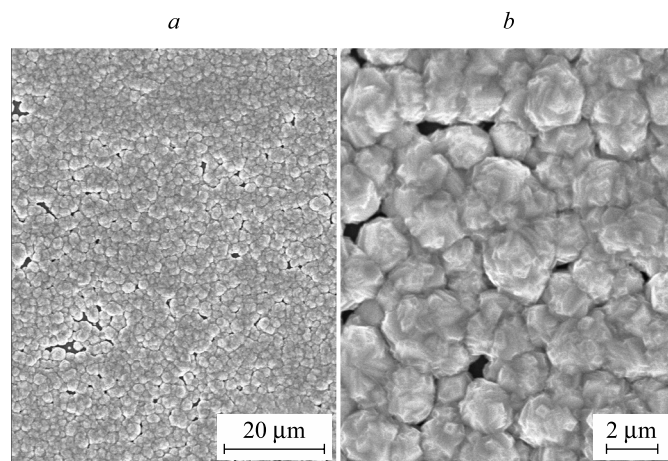


Fig. 4. SEM image of Bi_2Te_3 obtained by pulsed electrodeposition on steel

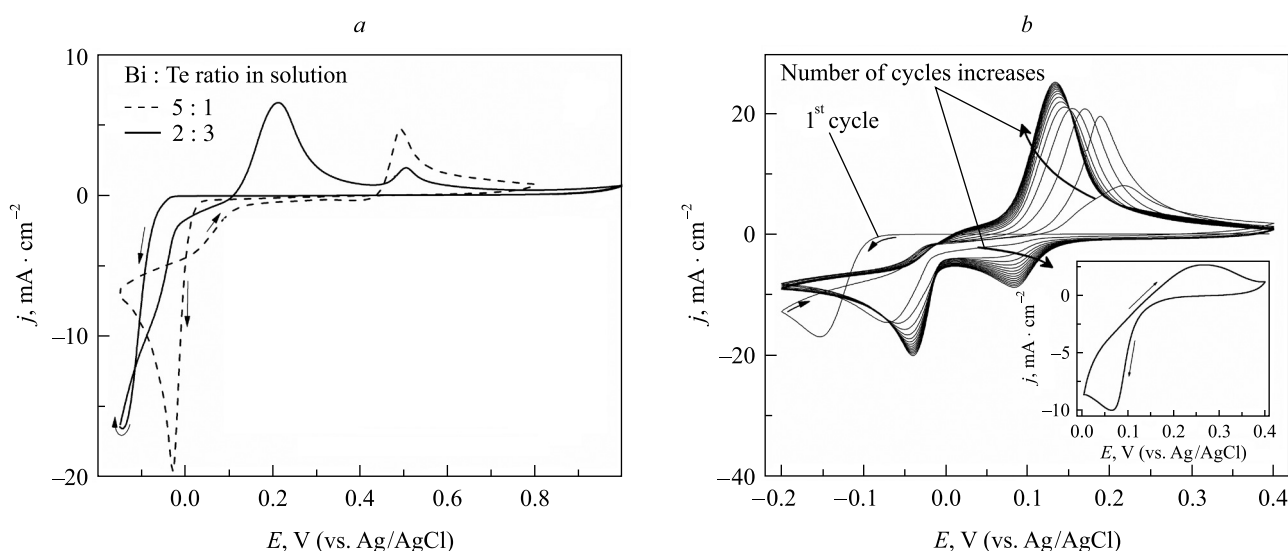


Fig. 5. Cyclic voltammograms of steel electrode in the electrolytes with different Bi : Te ratio: 12 mmol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ plus 18 mmol/L TeO_2 plus 3 mol/L HNO_3 (dashed), 25 mmol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ plus 5 mmol/L TeO_2 plus 3 mol/L HNO_3 (solid) (a). The evolution of CV in successive cycles at different reversal potentials of potential scan. Inset shows the cycle in the range of Bi UPD and Bi_{ad} anodic oxidation (b). $dE/dt = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The current was normalized for geometric surface area

indicates the adsorption capacitance absence in the faradaic branch of equivalent electric circuit [30] in Pb UPD on Bi_2Te_3 . In fact, our analysis of PDEIS spectra of Pb UPD on Bi_2Te_3 has revealed a Randles type equivalent circuit which is characteristic of significantly irreversible electrochemical adsorption. The inverse charge transfer resistance dependence on electrode potential derived for this underpotential deposition process from its potentiodynamic electrochemical impedance spectrum (fig. 7, b) shows a characteristic peak similar to those observed in other irreversible UPD processes.

The surface limited character of the UPD allows relating the UPD charge Q to real surface area A of the substrate [22]:

$$A = Q/q,$$

where q is the charge required to form the full adlayer on 1 cm^2 of a substrate. The UPD charge for Pb UPD on tellurium $q = 400 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ [20]. This charge approximately corresponds to a reduction of a closely packed layer of Pb atoms. In principle, q may vary slightly with a change of the substrate but is assumed to be a constant for the same supporting material with variable morphology. In the investigations of surface roughness variation, the actual value of q is in fact not very important and can be assumed to be the same for Te and Bi_2Te_3 substrates in Pb UPD. The current in fig. 7, a, was normalized for real surface area with this assumption to provide the further evaluation of the variable electrode surface area at variable conditions of Bi_2Te_3 electrodeposition.

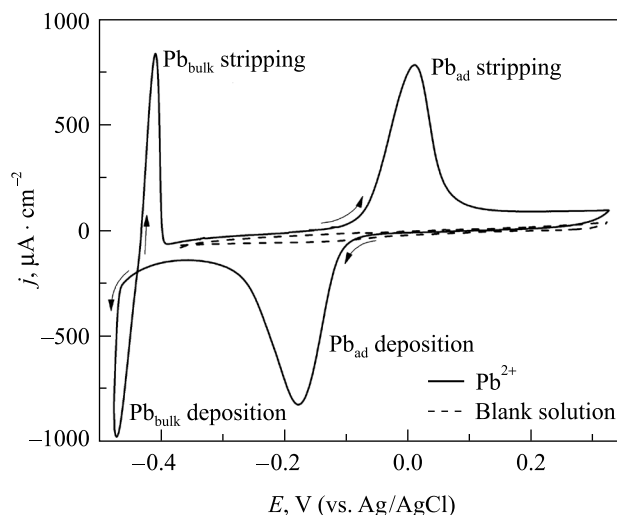


Fig. 6. Cyclic voltammogram of pulsed deposited Bi_2Te_3 electrode in 10 mmol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ plus 0.1 mol/L KNO_3 plus 10 mmol/L HNO_3 electrolyte solution (solid) and in blank 0.1 mol/L KNO_3 plus 10 mmol/L HNO_3 electrolyte (dashed). $dE/dt = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The current was normalized for geometric surface area

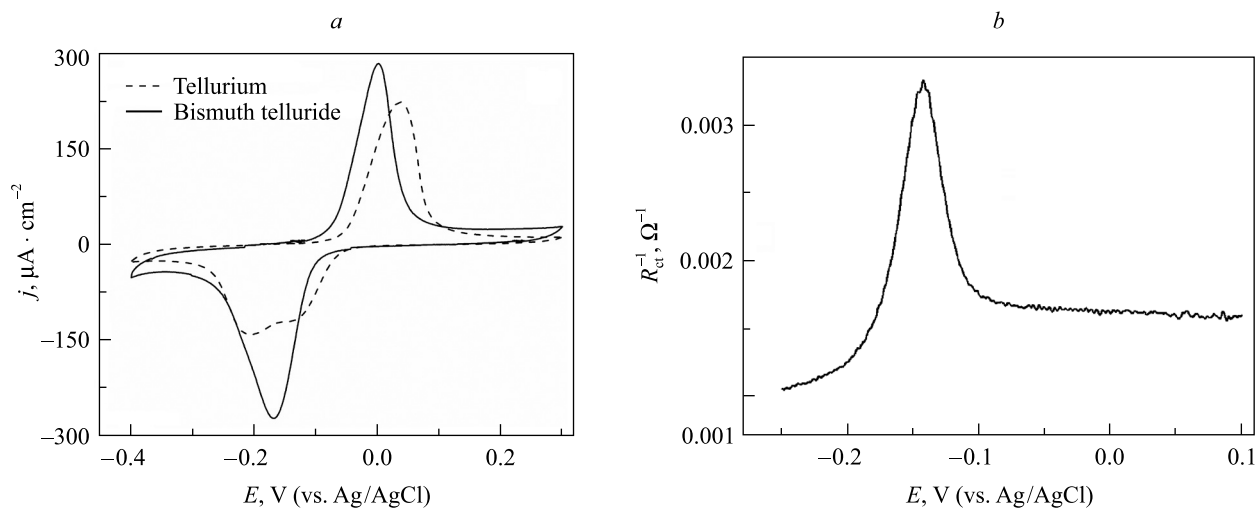


Fig. 7. Cyclic voltammograms of tellurium (dashed) and pulsed deposited Bi_2Te_3 (solid) electrodes at sustained cycling in the potential ranges of Pb UPD from 10 mmol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ plus 0.1 mol/L KNO_3 plus 10 mmol/L HNO_3 electrolyte solution. $dE/dt = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The current was normalized for real surface area (a). Inverse charge transfer resistance of the UPD dependence on the potential (b)

Figure 8 compares Pb and Bi UPD on Bi_2Te_3 electrodeposits of different morphology. The solid curves in fig. 8 are potentiodynamic profiles of Bi UPD on Bi_2Te_3 . The cathodic peak shows up 0.1 V above the starting potential of bulk bismuth electrodeposition. The latter proceeds below 0 V and the deposited metallic Bi gives the anodic peak far below the anodic peak of Bi adlayer on Bi_2Te_3 (fig. 8, b).

We make a note of the similarity of the part of the potentiodynamic profile which relates to Bi adlayer deposition and stripping and the CV in fig. 5, b, inset, which confirms the Bi UPD in the conditions of Bi_2Te_3 electrodeposition. Bismuth telluride deposits obtained by potential cycling with excess bismuth and by pulsed electrodeposition from «stoichiometric» solution give similar potentiodynamic profiles of Bi UPD, but the current and the corresponding UPD charge varies strongly with the electrodeposition condition, because of the variation of the real surface area (table). The explanation of the much higher roughness of the bismuth-rich deposit can be obtained from the potentiodynamic profiles of the electrodeposition shown in fig. 5, b.

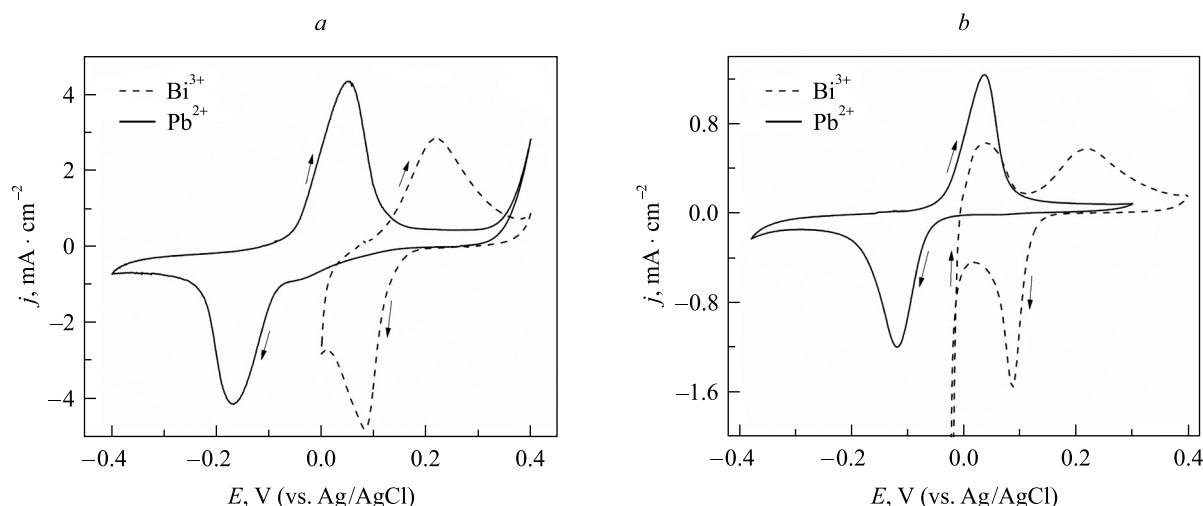


Fig. 8. Bi (dashed) and Pb (solid) UPD on Bi_2Te_3 electrodeposits prepared by different procedures:
a – potential cycling at $dE/dt = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (30 cycles) in the electrolyte with Bi : Te = 5 : 1 (25 mmol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, plus 5 mmol/L TeO_2 plus 3mol/L HNO_3);
b – pulsed electrodeposited from «stoichiometric» electrolyte as described in the article.
 Electrolytes: 25 mmol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ plus 3mol/L HNO_3 (Bi UPD),
 10 mmol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ plus 10 mmol/L HNO_3 plus 0.1 mol/L KNO_3 (Pb UPD).
 The current was normalized for geometric surface area. $dE/dt = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Bismuth telluride surface area estimation

Deposition mode	Geometric area, mm^2	q_{adlayer} [20], $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_{adlayer} stripping, μC	Real surface area, cm^2	Roughness factor
CV	20	400	1850	4.6	23.0
Pulses	24		450	1.1	4.7

The excessive bismuth which gives the anodic peak A_2 oxidizes above the potential of bulk metallic Bi though below the potential of Bi adlayer anodic oxidation. This type of Bi can correspond to Bi^0 intercalated in Van der Waals planes of Bi_2Te_3 crystal, where Bi – Bi_2Te_3 interaction should be relatively low. In fact, this «intercalated» bismuth is deposited during the electrodeposition of Bi_2Te_3 . As the interactions in the Van der Waals planes are weak, this excessive bismuth produces no change of the chemical identity of the host material, therefore we observed no change in Bi UPD potential with the variation of the deposition conditions. The intercalation can be of interest as the means of loosening the interlayer interactions in the layered structure of bismuth telluride for its further application in exfoliation procedures.

Our results provide also some new insight into the mechanisms of bismuth telluride electrodeposition. We exclude any significant role of bulk bismuth in the sustained stage of Bi_2Te_3 electrodeposition in the potential range above the oxidation peak of bulk Bi typically used in the electrodeposition procedures. Bismuth adlayers contrary to bulk Bi, are much more resistant to anodic oxidation and their participation in Bi_2Te_3 crystal growth is very likely in the range of Bi UPD. The kinetic prevention of tellurium electrodeposition from Bi-free electrolyte on steel in the typical potential ranges of bismuth telluride electrodeposition should be not considered as a strong argument for elementary tellurium exclusion from electrodeposition mechanisms. Thermodynamically tellurium electrodeposition can proceed in this range and actually proceeds after overcoming the nucleation barrier. In view of Bi UPD similarity on Bi_2Te_3 and Te, those tellurium nuclei, if they are formed by induced codeposition, are expected to attract bismuth adatoms and thus be drawn into the telluride crystal growth. More likely for this reason, rather than because of tellurium deposition prevention, Bi_2Te_3 electrodeposits can be obtained free of tellurium inclusions.

Conclusion

The UPD of metals on chalcogenides is of great interest as a means of the electrochemical surface characterization. The UPD processes of lead and bismuth on bismuth telluride (Bi_2Te_3) have been discovered with the underpotential shifts 0.3 V for Pb UPD and 0.1 V for Bi UPD. The Pb UPD was shown to be helpful for bismuth telluride real surface area evaluation. Pb UPD proceeds significantly different on bismuth telluride and tellurium substrates, which helps to control purity of bismuth telluride electrodeposit.

In order to study Pb and Bi UPD, bismuth telluride films were deposited from acidic solution of TeO_2 and bismuth salt on steel substrates using potential pulse electrodeposition and cyclic voltammetry. The CV has proved that the stoichiometric bismuth telluride electrodeposition proceeds in the potential range of metallic bismuth anodic oxidation which excludes metallic Bi as a required intermediate in the sustained electrodeposition of Bi_2Te_3 . Bismuth adatoms are much more stable than metallic Bi on Bi_2Te_3 and they are very likely to be involved in the electrodeposition mechanisms at potentials above $E(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}_{\text{bulk}}^0)$. The potentials of pulsed electrodeposition were optimized using the information on Bi UPD. The electrodeposited Bi_2Te_3 purity from Te and Bi phases was proved by XRD and potentiodynamic profile of Pb UPD.

The Bi_2Te_3 electrodeposition from electrolyte with significant excess of Bi^{3+} over TeO_2 can proceed with formation of the Bi^0 form with oxidation potential intermediate between those of metallic Bi and Bi adlayer that was attributed to Bi atoms intercalated in Van der Waals planes of bismuth telluride. The effect of Bi intercalation is of interest as a means of loosening the interlayer interactions in the layered structure of bismuth telluride for its further application in exfoliation procedures.

References

1. Eibl O., Nielsch K., Peranio N., et al. (eds). Thermoelectric Bi_2Te_3 Nanomaterials. Weinheim, 2015. DOI: 10.1002/9783527672608.
2. Biswas K., He J., Blum I. D., et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*. 2012. Vol. 489, issue 7416. P. 414–418. DOI: 10.1038/nature11439.
3. Richoux V., Diliberto S., Boulanger C., et al. Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films: influence of pulse parameters over nucleation and morphology. *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, issue 9. P. 3053–3060. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.09.042.
4. Lei C., Ryder K. S., Koukharenko E., et al. Electrochemical deposition of bismuth telluride thick layers onto nickel. *Electrochem. Commun.* 2016. Vol. 66. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.elecom.2016.02.005.
5. Gregory B. W., Stickney J. L. Electrochemical atomic layer epitaxy (ECALE). *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1991. Vol. 300, issue 1–2. P. 543–561. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85415-L.
6. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A., Osipovich N. P., et al. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy of lead UPD on polycrystalline gold and on selenium atomic underlayer. *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7, No. 6. P. 631–636. DOI: 10.1016/j.elecom.2005.04.001.
7. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A., Osipovich N. P., et al. Multiparametric electrochemical characterisation of Te – Cu – Pb atomic three-layer structure deposition on polycrystalline gold. *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8, No. 6. P. 921–926. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.03.033.
8. Chulkin P. V., Anishevich Y. M., Streltsov E. A., et al. Underpotential shift in electrodeposition of metal adlayer on tellurium and the free energy of metal telluride formation. *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19, No. 9. P. 2511–2516. DOI: 10.1007/s10008-015-2831-x.
9. Ivanou D. K., Ivanova Y. A., Ragoisha G. A., et al. Electrodeposition of tellurium and on tellurium. In: Grey D. (ed.). *Tellurium: Properties, Uses Research*. New York, 2017.
10. Hicks L. D., Dresselhaus M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47, No. 19. P. 12727–12731. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.12727.
11. Wang G., Zhu X. G., Sun Y. Y., et al. Topological insulator thin films of Bi_2Te_3 with controlled electronic structure. *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, No. 26. P. 2929–2932. DOI: 10.1002/adma.201100678.
12. Fornari C. I., Rappl P. H., Morelhão S. L., et al. Structural properties of Bi_2Te_3 Topological insulator thin films grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF_2 substrates. *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119, No. 16. P. 165303. DOI: 10.1063/1.4947266.
13. Clavilier J., Felio J. M., Aldaz A. An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1988. Vol. 243, No. 2. P. 419–433. DOI: 10.1016/0022-0728(88)80045-7.
14. Sayed S. M., Jüttner K. Electrocatalysis of oxygen and hydrogen peroxide reduction by UPD of bismuth on poly- and mono-crystalline gold electrodes in acid solutions. *Electrochimica Acta*. 1983. Vol. 28, No. 11. P. 1635–1641. DOI: 10.1016/0013-4686(83)85228-1.
15. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50, No. 7. P. 1553–1563. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.055.
16. Zhu W., Yang J. Y., Gao X. H., et al. The underpotential deposition of bismuth and tellurium on cold rolled silver substrate by ECALE. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50, No. 27. P. 5465–5472. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.028.
17. Gregory B. W., Norton M. L., Stickney J. L. Thin-layer electrochemical studies of the underpotential deposition of cadmium and tellurium on polycrystalline Au, Pt and Cu electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1990. Vol. 293, No. 1. P. 85–101. DOI: 10.1016/0022-0728(90)80054-A.
18. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., et al. Multiparametric characterisation of metal-chalcogen atomic multilayer assembly by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, No. 11. P. 3879–3888. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.017.
19. Osipovich N. P., Streltsov E. A., Susha A. S. Bismuth underpotential deposition on tellurium. *Electrochem. Commun.* 2000. Vol. 2, No. 12. P. 822–826. DOI: 10.1016/S1388-2481(00)00130-2.
20. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P., et al. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy: lead underpotential deposition on tellurium. *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 565, No. 2. P. 227–234. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.10.014.
21. Harman T. C., Walsh M. P., Laforge B. E., et al. Nanostructured thermoelectric materials. *J. Electron. Mater.* 2005. Vol. 34, No. 5. P. 19–22. DOI: 10.1007/s11664-005-0083-8.
22. Trasatti S., Petrii O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 327, issue 1–2. P. 353–376. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80162-w.

23. Malashchonak M. V., Streltsov E. A., Ragoisha G. A., et al. Evaluation of electroactive surface area of CdSe nanoparticles on wide bandgap oxides (TiO₂, ZnO) by cadmium underpotential deposition. *Electrochem. Commun.* 2016. Vol. 72. P. 176–180. DOI: 10.1016/j.elecom.2016.10.004.
24. Zheng J., Zhang H., Dong S., et al. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. *Nature Commun.* 2014. Vol. 5, Article number 2995. DOI: 10.1038/ncomms3995.
25. Soriaga M. P., Stickney J., Bottomley L. A., et al. *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications*. New York, 2012. DOI: 10.1007/978-1-4615-0775-8.
26. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M. G., et al. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*. 2013. Vol. 340, No. 6139, Article number 1226419. DOI: 10.1126/science.1226419.
27. Ma Y., Johansson A., Ahlberg E., et al. A mechanistic study of electrodeposition of bismuth telluride on stainless steel substrates. *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, No. 15. P. 4610–4617. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.03.018.
28. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for solid state chemistry. *Solid State Phenomena*. 2003. Vol. 90–91. P. 103–108. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.90-91.103.
29. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. *Progress in Chemometrics Research*. New York, 2005. P. 89–102.
30. Ragoisha G. A. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for underpotential deposition processes. *Electroanalysis*. 2015. Vol. 27, No. 4. P. 855–863. DOI: 10.1002/elan.201400648.
31. Chichagov A. V., Belonozhko A. B., Lopatin A. L., et al. The information processing system on crystal structures of minerals (Mincrust). *Kristallografiya*. 1990. Vol. 35, No. 3. P. 610–616.

Received by editorial board 13.02.2017.

РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ В ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Н. Е. БОБОРИКО¹⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

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

Композиты $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 1–50 мол. % были синтезированы золь-гель методом. С использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии установлен характер изменения структуры композита в зависимости от мольного соотношения оксидов и температуры прогрева. На основе синтезированных оксидных материалов сформированы полупроводниковые химические газовые сенсоры. Показана возможность низкотемпературного детектирования паров этилового спирта при потребляемой мощности сенсора 20 мВт. Выявлены корреляции между газочувствительными свойствами композитов в отношении паров этилового спирта и структурными характеристиками композитов: наибольшая величина выходного сигнала сенсора достигается для оксидного материала $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 50 мол. %, прогретого при температуре не выше 400 °С, характеризующегося присутствием в композите двух оксидных фаз – анатаза и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также наличием у оксидного материала развитой поверхности.

Ключевые слова: оксидный композит; полупроводниковый химический газовый сенсор; диоксид титана; оксид железа(III).

Благодарность. Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X15-078).

THE ROLE OF STRUCTURAL FACTORS IN THE FORMATION OF GAS SENSING PROPERTIES OF $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ NANOCOMPOSITES

N. Y. BABARYKA^a, D. V. SVIRIDOV^a

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

Corresponding author: N. Y. Babaryka (boboriko@bsu.by)

$\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ composites with iron oxide content in the range of 1–50 mol. % were synthesized by sol-gel method. By means of X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and IR spectroscopy the dependence of composite structure on the oxide molar ratio and annealing temperature was established. With the use of the synthesized oxide materials semiconductor gas sensors were fabricated. The possibility of low temperature detection of ethanol vapor with sensor

Образец цитирования:

Боборико Н. Е., Свиридов Д. В. Роль структурных факторов в формировании газочувствительных свойств нанокompозитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 14–20.

For citation:

Babaryka N. Y., Sviridov D. V. The role of structural factors in the formation of gas sensing properties of $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 14–20 (in Russ.).

Авторы:

Наталья Евгеньевна Боборико – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

Authors:

Natallia Babaryka, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

boboriko@bsu.by

Dmitriy Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.

sviridov@bsu.by

at power consumption of 20 mW was shown. Correlation between the gas sensing activity of the composites towards ethanol vapor and structural characteristics of the composites was revealed. The highest output signal value has been attained for $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ composite with 50 mol. % content of iron oxide heated below 400 °C. This material consists of two oxide phases (anatase and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and possesses a developed surface.

Key words: oxide composite; chemical gas sensor; titanium dioxide; iron(III) oxide.

Acknowledgements. The work was partially supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant number X15-078).

Введение

Полупроводниковые химические сенсоры находят широкое применение для детектирования низких концентраций горючих и взрывоопасных газов (метан, водород, этиловый спирт, кислород и др.) в целях контроля состояния окружающей среды, обеспечения безопасности промышленных производств, санитарных и жилых зон. Основные характеристики сенсора, такие как чувствительность и селективность, определяются материалом газочувствительного слоя (его химическим и фазовым составом), а также зависят от свойств всех составляющих элементов сенсора – материала подложки, материала и геометрии нагревателя и измерительных электродов, конструкции сенсора. При этом к ключевым факторам относятся термическая устойчивость газочувствительного материала и его высокая каталитическая активность в реакциях окисления молекул детектируемого газа. С этой точки зрения композиции $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, в которых диоксид титана обеспечивает высокую термическую стабильность материала [1–3], а оксид железа является эффективным катализатором многих реакций окисления [2–6], могут рассматриваться как перспективные газочувствительные материалы.

Цель настоящей работы – установить характер зависимости газочувствительных свойств композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ от их состава и структурных характеристик.

Методика эксперимента

Золь гидрата диоксида титана был синтезирован с использованием в качестве прекурсора тетрагидрата титана в соляной кислоте и водного раствора аммиака в качестве осадителя [7]. Синтез Fe_2O_3 проводился через стадию образования магнетита Fe_3O_4 как промежуточного продукта, поскольку при этом создаются условия для получения оксида железа(III) в высокодисперсном состоянии [4; 8]. Дальнейший прогрев полученного таким образом оксида на воздухе приводит к окислению Fe(II) до Fe(III) с образованием оксида железа(III), а сохраняющиеся при этом в незначительном количестве валентно- и координационно-ненасыщенные центры Fe(II) увеличивают каталитическую и газочувствительную активность материала. Для получения золя Fe_3O_4 использовали смесь 10 % растворов FeSO_4 и FeCl_3 , осадителем служил водный раствор аммиака. Для получения композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с заданным соотношением оксидов синтезированные золи смешивались в расчетном количестве, после чего подвергались ультразвуковому диспергированию. Синтезированные композиты высушивались при 80 °C на воздухе в течение 8 ч, затем прогревались при температуре 400–600 °C. Исследование структурных характеристик композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ проводилось методами рентгенофазового анализа (дифрактометр HZG-4M, Германия, CoK_α -излучение), ИК-спектроскопии (спектрометр SPECORD-75IR, Германия), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп LEO-1420, Германия).

Газочувствительные свойства композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ исследовались в газовой среде, содержащей пары этилового спирта (5 об. %). На основе указанных композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ были сформированы химические газовые сенсоры путем нанесения синтезированных золь на электроды из сплава Au – Ni в форме диска диаметром 1 мм и толщиной 0,5 мм с последующей термообработкой. Выходной сигнал сенсоров (ΔU) контролировался по изменению напряжения на сенсоре при наличии в воздушной среде детектируемого газа и рассчитывался следующим образом:

$$\Delta U = U_{\text{возд}} - U_{\text{газ}},$$

где ΔU – выходной сигнал; $U_{\text{возд}}$ – напряжение на сенсоре в отсутствие в окружающей атмосфере молекул детектируемого газа; $U_{\text{газ}}$ – напряжение на сенсоре при наличии в окружающей атмосфере молекул детектируемого газа. Потребляемая мощность сенсоров составляла 20 мВт.

При изучении газочувствительных свойств регистрировалось изменение выходного сигнала при варьировании силы тока (I) в цепи с шагом 10 мА. В присутствии паров этанола в воздушной среде наблюдалось падение напряжения на сенсоре при наличии газа, что соответствовало полупроводниковому режиму функционирования сенсора. Уменьшение напряжения на сенсоре в присутствии паров этилового спирта обусловлено изменением электрических свойств оксидного газочувствительного

материала как результата уменьшения концентрации носителей заряда, вызванного их захватом на адсорбированных молекулах газа, и снижения высоты потенциального барьера на межзеренной границе в оксидном материале.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Из представленных на рис. 1 данных следует, что прогрев индивидуального диоксида титана при 400 °С приводит к кристаллизации анатазной модификации TiO_2 с образованием незначительной примеси термодинамически неустойчивой фазы брукита. Прогрев индивидуального оксида железа Fe_2O_3 при той же температуре позволяет сформироваться хорошо закристаллизованной фазе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит).

Для композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, прогретых при 400 °С, во всем исследованном диапазоне концентраций оксида железа наблюдается сохранение анатазной модификации TiO_2 . Кристаллическая фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ формируется только при содержании Fe_2O_3 в композите 10 мол. % и выше; при меньших концентрациях оксида железа присутствие кристаллической фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не фиксируется.

Прогрев индивидуального диоксида титана при температуре 600 °С приводит к появлению наряду с кристаллическими фазами анатаза и брукита термодинамически устойчивой фазы рутила. В свою очередь, введение оксида железа в TiO_2 обуславливает подавление фазового перехода диоксида титана в рутил, причем снижение количества рутильной модификации наблюдается уже при наличии Fe_2O_3 в композите менее 1 мол. %.

Для композитов с содержанием Fe_2O_3 10 мол. % и более, как и для индивидуального оксида железа, после прогрева при 600 °С наблюдается фазовый переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т. е. переход фазы маггемита в фазу гематита. Проследить за эволюцией фазы маггемита в композиционных материалах после прогрева

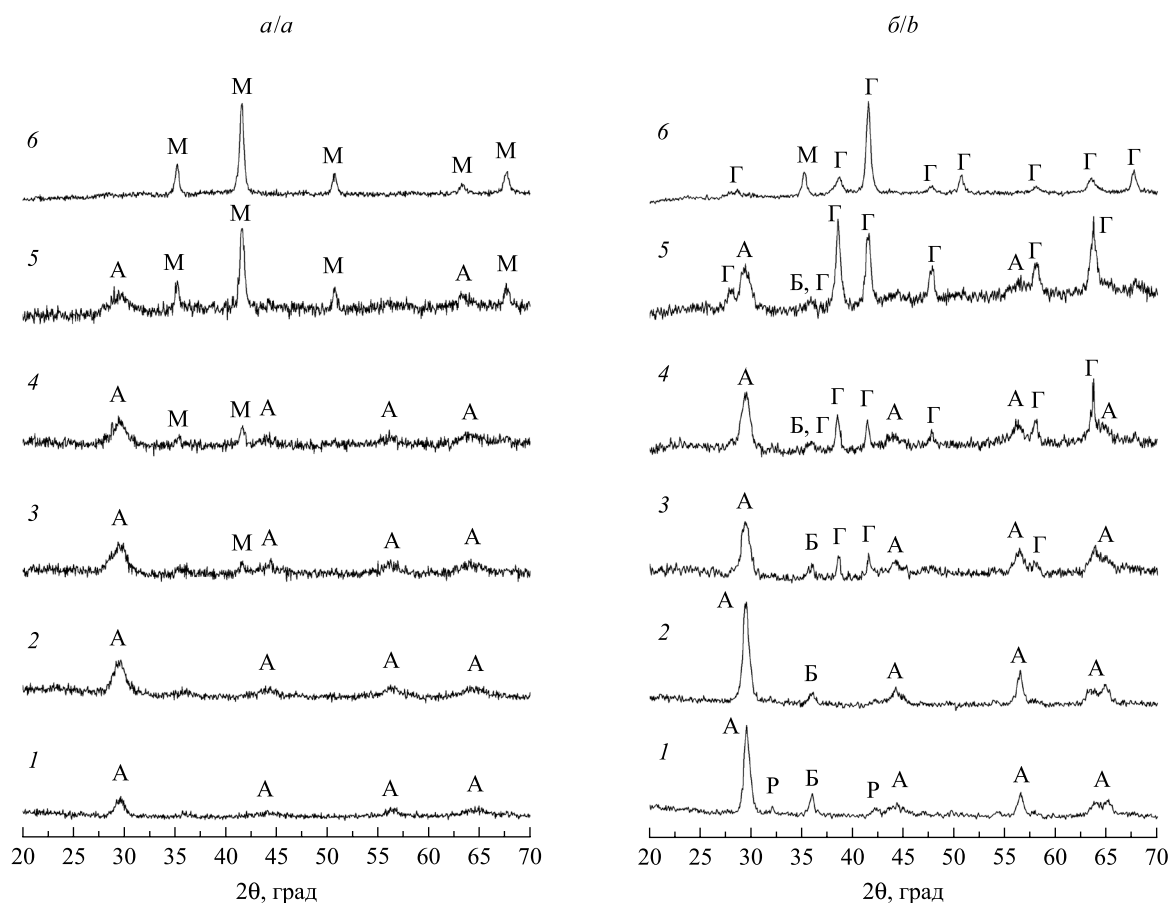


Рис. 1. Фазовый состав оксидных материалов, прогретых при 400 °С (а) и 600 °С (б):

TiO_2 (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (2); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 10 мол. % (3);
 $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 20 мол. % (4); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (5); Fe_2O_3 (6).

Обозначения на дифрактограммах: А – анатаз; Б – брукит; Р – рутил; Г – гематит; М – маггемит

Fig. 1. Phase composition of the oxide materials heated at 400 °С (a) and 600 °С (b):

TiO_2 (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (2); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 10 mol. % (3);
 $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 20 mol. % (4); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (5); Fe_2O_3 (6).

Designations at diffraction patterns: A – anatase; B – brookite; P – rutile; Г – hematite; M – maghemite

при 600 °C на основании данных рентгеновской дифракции затруднительно, поскольку возможно наложение дифракционных пиков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и анатаза ($2\theta = 29,5^\circ$), а также $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 41,5^\circ$). Отметим, что в случае индивидуального Fe_2O_3 , прогретого при температуре 400 и 600 °C, как следует из результатов рентгенофазового анализа, протекают рекристаллизационные процессы, соответствующие фазовому переходу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приводящие к формированию после прогрева оксида при 600 °C тригональной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом на рентгенограмме фиксируется также присутствие $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Представленные на рис. 2 и 3 данные, полученные методом ИК-спектроскопии, находятся в хорошем соответствии с результатами рентгенофазового анализа композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. После прогрева при 600 °C наблюдается переход фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в термодинамически стабильную фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ как в индивидуальном оксиде железа, так и в композиционных материалах. Кроме того, для композитов, в отличие от индивидуального оксида железа, характерно наличие в ИК-спектрах интенсивной линии, соответствующей колебаниям поверхностных ОН-групп (в интервале $3680\text{--}3695\text{ см}^{-1}$), что указывает на развитость поверхности композита.

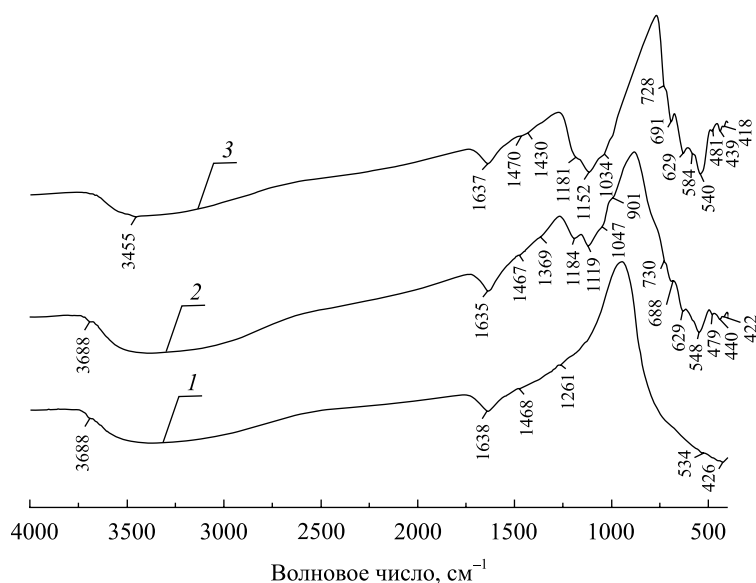


Рис. 2. ИК-спектры оксидных материалов, прогретых при 400 °C: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (2); Fe_2O_3 (3)

Fig. 2. IR spectra of the oxide materials heated at 400 °C: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (2); Fe_2O_3 (3)

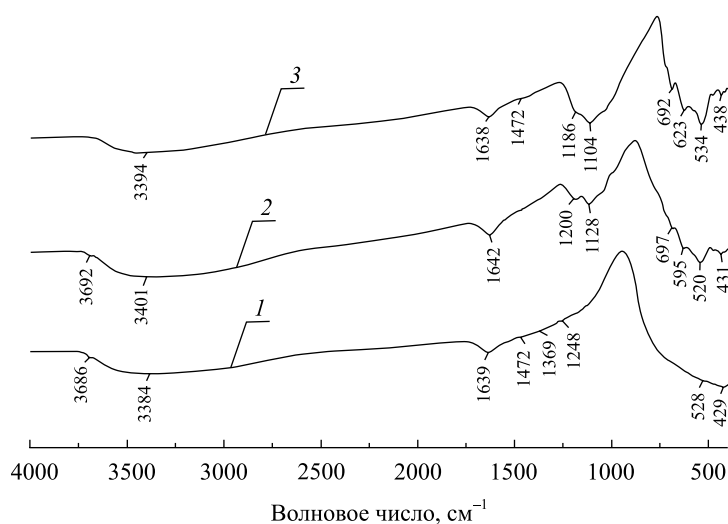


Рис. 3. ИК-спектры оксидных материалов, прогретых при 600 °C: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (2); Fe_2O_3 (3)

Fig. 3. IR spectra of the oxide materials heated at 600 °C: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (2); Fe_2O_3 (3)

Из представленных на рис. 4 электронно-микроскопических изображений чувствительных элементов химических газовых сенсоров на основе синтезированных композитов, прогретых при 400 °С, следует, что с увеличением содержания Fe_2O_3 в композите происходит образование крупных кристаллов оксида железа размером до 1 мкм, а также фиксируется присутствие фазы мелкокристаллического Fe_2O_3 с размером частиц 50 нм. В то же время в случае индивидуального оксида железа на поверхности подложки образуются неравномерно распределенные объемные агрегаты частиц размером до 1 мкм.

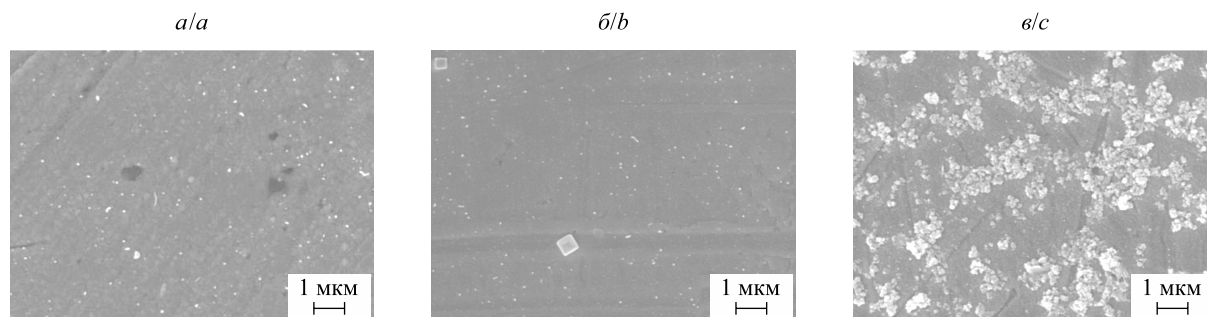


Рис. 4. СЭМ-изображения чувствительных элементов сенсоров, сформированных на основе оксидных материалов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (а), $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (б), Fe_2O_3 (в), прогретых при 400 °С

Fig. 4. SEM images of the sensing elements of sensors on the basis of the oxide materials $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (a), $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (b), Fe_2O_3 (c), heated at 400 °С

Газочувствительные свойства композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ исследовались в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{воздух}$ при содержании паров этилового спирта 5 об. %. Из представленной на рис. 5 зависимости относительной величины выходных сигналов сенсоров от силы тока, подаваемого на чувствительный элемент, следует, что введение оксида железа(III) в диоксид титана приводит к значительному увеличению выходного сигнала сенсора в сравнении с сенсором на основе индивидуального TiO_2 . Так, величина выходного сигнала сенсоров, сформированных на базе композитов с содержанием Fe_2O_3 1–20 мол. %, лежит в диапазоне 5–15 мВ, тогда как введение оксида железа в количестве 50 мол. % приводит к возрастанию выходного сигнала сенсора до 60 мВ. При этом сенсор, созданный на основе индивидуального Fe_2O_3 , характеризуется существенно меньшим выходным сигналом по сравнению

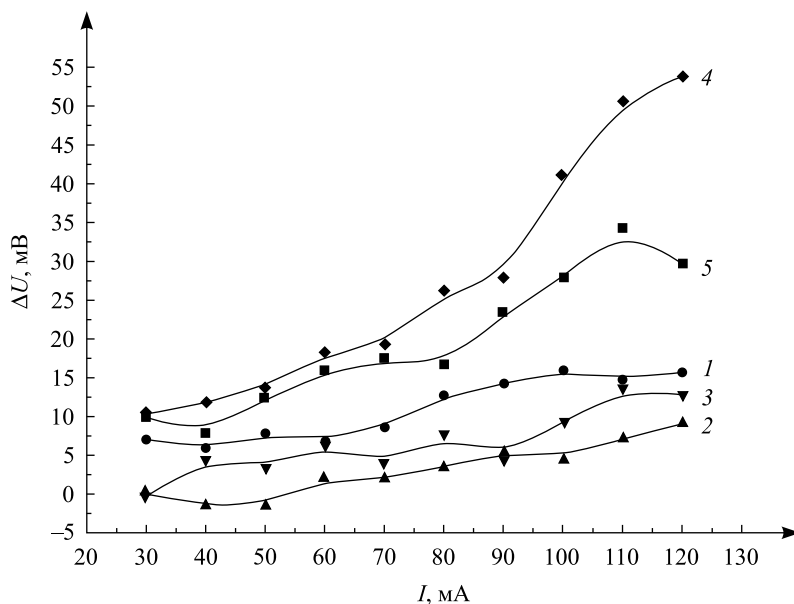


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики сенсоров, сформированных на основе синтезированных материалов: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 мол. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 10 мол. % (2); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 20 мол. % (3); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. % (4); Fe_2O_3 (5)

Fig. 5. Current-voltage characteristic of the sensors on the basis of the synthesized materials: $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1 mol. % (1); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 10 mol. % (2); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 20 mol. % (3); $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 mol. % (4); Fe_2O_3 (5)

с сенсором на базе композита $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 50 мол. %. В случае композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ наилучшие газочувствительные характеристики материала достигаются при наличии в композите диоксида титана в анатазной модификации и оксида железа в фазе маггемита в большом количестве и с высокой степенью кристалличности. Как следует из представленных на рис. 5 результатов, кристаллическая фаза маггемита обеспечивает появление чувствительности композита $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ к парам этилового спирта, поскольку при низком содержании оксида железа в композите материал практически не обладает газочувствительной активностью, что, по-видимому, связано с отсутствием в данных композитах кристаллической фазы маггемита в заметном количестве. Высокие значения выходного сигнала сенсоров, сформированных на основе композита $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 50 мол. %, по сравнению с сенсорами на базе индивидуального оксида железа, можно связать с разделением рецепторной и преобразовательной функций между несколькими оксидными фазами, входящими в состав материала сенсора.

Изменение фазового состава композита приводит к снижению газочувствительной активности материала после его прогрева при $600\text{ }^\circ\text{C}$, при этом газочувствительная активность оксидных материалов практически исчезает независимо от состава композита. Согласно результатам рентгенофазового анализа после прогрева при данной температуре происходит переход фазы анатаза в фазу рутила и фазы маггемита – в фазу гематита.

Заключение

Выявлена корреляция между газочувствительными свойствами в отношении паров этилового спирта для композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных золь-гель методом, и их структурными характеристиками. Показано, что фазовый состав композитов зависит от мольного соотношения оксидов в материале, а также от температуры его прогрева. Введение оксида железа в диоксид титана приводит к подавлению фазового перехода анатаз – рутил и стабилизации анатазной составляющей, что является важным условием достижения высокой газочувствительной активности. Увеличение температуры прогрева как индивидуального оксида железа, так и оксидных материалов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ до $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к переходу фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) в термодинамически устойчивую фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) и потере композитом газочувствительных свойств. Исследование газочувствительных характеристик сенсоров, сформированных на основе композитов $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – воздух показало, что наибольшая величина выходного сигнала сенсора достигается при наличии в композите двух оксидных фаз – анатаза и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом наилучшими газочувствительными свойствами обладает оксидный материал $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида железа 50 мол. %, прогретый при температуре не выше $400\text{ }^\circ\text{C}$, с преобладанием кристаллических фаз анатаза и маггемита, развитой поверхностью и высокой полидисперсностью.

Библиографические ссылки

1. Qiu J., Zhang S., Zhao H. Recent applications of TiO_2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media // *Sens. Actuators B*. 2011. Vol. 160, issue 1. P. 875–890.
2. Tanmay K., Chakrabortya M., Pramanik P. Ghorai Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO_2 and Fe_2O_3 by mechanochemical synthesis // *J. Alloy. Compd.* 2011. Vol. 509, issue 32. P. 8158–8164.
3. Chen S., Zhang Y., Han W., et al. Synthesis and magnetic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ nanocomposite particles using pulsed laser gas phase evaporation-liquid phase collecting method // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 283. P. 422–429.
4. Wang T., Yang G., Liu J., et al. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ heterostructured microspheres // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 311. P. 314–323.
5. Palanisamy B., Babu C. M., Sundaravel B., et al. Sol-gel synthesis of mesoporous mixed $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 252. P. 233–242.
6. Zhou W., Fu H., Pan K., et al. Mesoporous $\text{TiO}_2/\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$: bifunctional composites for effective elimination of arsenite contamination through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112, № 49. P. 19584–19589.
7. Бобориго Н. Е., Мычко Д. И. Термостимулированные превращения в композите $\text{TiO}_2/\text{MoO}_3$, полученном золь-гель методом // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 8. С. 853–859.
8. Kandori K., Aoki Y., Yasukawa A., et al. Effects of metal ions on the morphology and structure of haematite particles produced from forced hydrolysis reaction // *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 8. P. 2287–2292.

References

1. Qiu J., Zhang S., Zhao H. Recent applications of TiO_2 nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. *Sens. Actuators B*. 2011. Vol. 160, issue 1. P. 875–890. DOI: 10.1016/j.snb.2011.08.077.
2. Tanmay K., Chakrabortya M., Pramanik P. Ghorai Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO_2 and Fe_2O_3 by mechanochemical synthesis. *J. Alloy. Compd.* 2011. Vol. 509, issue 32. P. 8158–8164. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.05.069.

3. Chen S., Zhang Y., Han W., et al. Synthesis and magnetic properties of Fe₂O₃ – TiO₂ nanocomposite particles using pulsed laser gas phase evaporation-liquid phase collecting method. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 283. P. 422–429. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.06.125.
4. Wang T., Yang G., Liu J., et al. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃ – TiO₂ heterostructured microspheres. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 311. P. 314–323. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.060.
5. Palanisamy B., Babu C. M., Sundaravel B., et al. Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol. *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 252. P. 233–242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.02.060.
6. Zhou W., Fu H., Pan K., et al. Mesoporous TiO₂/α – Fe₂O₃: bifunctional composites for effective elimination of arsenite contamination through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption. *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, No. 49. P. 19584–19589. DOI: 10.1021/jp806594m.
7. Boboriko N. E., Mychko D. I. Thermally stimulated transformations of sol-gel derived TiO₂/MoO₃ composites. *Neorg. Materialy [Inorg. Mater.]*. 2013. Vol. 49, No. 8. P. 853–859. DOI: 10.7868/S0002337X13080022 (in Russ.).
8. Kandori K., Aoki Y., Yasukawa A., et al. Effects of metal ions on the morphology and structure of haematite particles produced from forced hydrolysis reaction. *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 8. P. 2287–2292. DOI: 10.1039/A802938E.

Статья поступила в редакцию 23.03.2017.
Received by editorial board 23.03.2017.

УДК 661.551.546.621

ПОДАВЛЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОНОХИМИЧЕСКИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОНТЕЙНЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. С. ЛОГВИНОВИЧ¹⁾, Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, В. Е. АГАБЕКОВ²⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

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

²⁾Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

Показано, что тонкие пленки гидратированного оксида молибдена, выращенные на поверхности никеля методом соноиндуцированной поликонденсации молибденовой кислоты, могут выступать в качестве контейнерных структур, окклюдирующих бензотриазол (ингибитор коррозии). Полученные пленки характеризуются хорошими защитными свойствами и обеспечивают повышение износостойкости поверхности никеля в пять раз, в том числе за счет предупреждения трибокоррозии.

Ключевые слова: оксид молибдена; соноиндуцированная полимеризация; никель; коррозия; бензотриазол.

SUPPRESSION OF CORROSION PROCESSES AT THE NICKEL SURFACE EMPLOYING IMMOBILIZED CONTAINER STRUCTURES BASED ON TRANSITION METAL OXIDES

A. S. LOGVINOVICH^a, T. V. SVIRIDOVA^a, V. E. AGABEKOV^b, D. V. SVIRIDOV^a

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

^bInstitute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,
F. Skaryny Street, 36, 220141, Minsk, Belarus

Corresponding author: A. S. Logvinovich (logvinovich2357@gmail.com)

It is shown that thin films of the hydrated molybdenum oxide grown at the nickel surface employing sonoinduced polycondensation of molybdic acid can behave as the container structures occluding benzotriazole (corrosion inhibitor). The resultant films demonstrate good corrosion protection properties and impart enhanced wear resistance of nickel surface reducing the wear rate 5-fold due to preventing the tribocorrosion.

Key words: molybdenum oxide; sonoinduced polymerization; nickel; corrosion; benzotriazole.

Образец цитирования:

Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Агабеков В. Е., Свиридов Д. В. Подавление коррозионных процессов на поверхности никеля с использованием сонохимически иммобилизованных контейнерных структур на основе оксидов переходных металлов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 21–27.

For citation:

Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Agabekov V. E., Sviridov D. V. Suppression of corrosion processes at the nickel surface employing immobilized container structures based on transition metal oxides. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 21–27 (in Russ.).

Авторы:

Александр Сергеевич Логвинович – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. В. Свиридова.

Татьяна Викторовна Свиридова – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Владимир Енокович Агабеков – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; директор.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

Authors:

Aliaksandr Logvinovich, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
logvinovich2357@gmail.com

Tatsiana Sviridova, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sviridova@bsu.by

Vladimir Agabekov, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); director.
miza@ichnm.basnet.by

Dmitri Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.
sviridov@bsu.by

Введение

Процессы поликонденсации оксокислот переходных металлов (в частности, оксокислот молибдена, ванадия, вольфрама), протекающие за счет оляции [1] (и, соответственно, через образование двумерных неорганических оксоструктур), приводят к формированию оксидных и оксидно-гидроксидных фаз слоистого строения [1; 2]. В [3] показано, что в условиях ультразвукового воздействия продукты поликонденсации оксокислот иммобилизуются на поверхности никеля с образованием прочносвязанного оксидно-гидроксидного поверхностного слоя. В свою очередь, ламеллярное строение продуктов поликонденсации оксокислот переходных металлов создает условия для интеркаляции молекул органических веществ в межслоевое пространство [1], а следовательно, открывает перспективы получения иммобилизованных контейнерных структур с широкими функциональными возможностями. Цель настоящего исследования – получение сонохимически иммобилизованных слоев оксидно-гидроксидных соединений молибдена, содержащих интеркалированный ингибитор коррозии (бензотриазол (БТА)), и создание на этой основе защитных покрытий, способных обеспечить эффективное подавление коррозии никеля в кислой среде.

Методика исследования

Пленки никеля толщиной 20 мкм были получены путем его электрохимического осаждения на медную подложку из стандартного электролита никелирования [4], содержащего NiSO_4 ($200 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), NiCl_2 ($50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), H_3BO_3 ($35 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), $\text{pH} = 4,5$ (условия осаждения: температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность катодного тока $2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$). Водный раствор полимолибденовой кислоты был получен в результате пропускания раствора Na_2MoO_4 с концентрацией 0,5 моль/л через ионообменную колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме. Модифицирование поверхности никеля продуктами поликонденсации молибденовой кислоты осуществлялось путем облучения ультразвуком (ультразвуковой генератор Bandelin Sonopuls HD 2070 (Германия), частота 22 кГц, электрическая мощность 80 Вт) в течение 5 мин в растворе полимолибденовой кислоты. Для введения в иммобилизованный оксидно-гидроксидный слой бензотриазола облучение проводилось в растворе полимолибденовой кислоты, содержащем 0,01 % БТА. После ультразвуковой обработки модифицированные никелевые подложки прогревались при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Поверхностная концентрация продуктов поликонденсации молибденовой кислоты составляла $0,9 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-2}$ (определение выполнялось фотометрически [5]).

Исследование микрорельефа поверхности образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (Германия) и атомно-силового микроскопа NT-206 (Беларусь). Микротрибологические измерения были также выполнены с использованием атомно-силового микроскопа (зонд CSC38/AIBS/50). Коэффициент трения определялся из данных о торсионном закручивании кантилевера в контакте с исследуемой поверхностью в режиме двухпроходного (обратноходового) сканирования изучаемого участка (размер области сканирования в микротрибологическом эксперименте составлял $1,5 \text{ мкм}^2$).

Износостойкость покрытий оценивалась по потере массы образцом в условиях сухого трения при нагрузке $1,1 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 15–180 мин (площадь дорожки трения составляла $1,8 \text{ см}^2$) и сравнивалась с соответствующим показателем для индивидуального металла.

Коррозионная устойчивость сонохимически модифицированных никелевых покрытий оценивалась по результатам ускоренных коррозионных испытаний в среде H_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$; показателем коррозионной устойчивости при этом служила потеря массы образца, нормированная на его площадь ($\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$). Электрохимическое исследование процессов коррозии было выполнено в потенциостатических условиях с использованием спектрометра электрохимического импеданса Autolab PGSTAT204 (Нидерланды).

Результаты исследования и их обсуждение

Выполненное исследование показало, что в контакте с поверхностью никеля в условиях ультразвукового воздействия наблюдается спонтанная поликонденсация молибденовой кислоты, приводящая к постепенному накоплению в электролите оксидно-гидроксидных частиц, проявляющемуся в увеличении светорассеяния раствора при одновременном снижении его кислотности (рис. 1). По данным электронно-микроскопического исследования, образующиеся на завершающих этапах поликонденсации частицы имеют размер $\sim 100 \text{ нм}$ и объединены в протяженные агрегаты (см. рис. 1, б). При ультразвуковом облучении полимеризующийся раствор вблизи никелевой поверхности окрашивается, что свидетельствует о частичном восстановлении молибденовой кислоты, протекающем параллельно с соноиндуцированным травлением поверхности никеля.

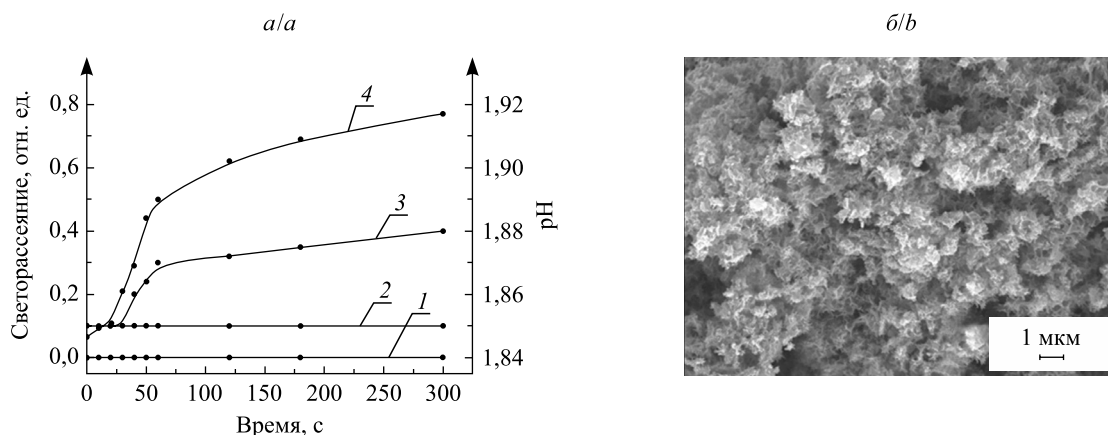


Рис. 1. Кинетические кривые изменения светорассеяния (2, 4) и кислотности раствора (1, 3) молибденовой кислоты при облучении ультразвуком в контакте с индифферентной поверхностью (1, 2), в контакте с поверхностью никеля (3, 4) (а); электронно-микроскопическое изображение частиц, образовавшихся в результате сонохимически стимулированной поликонденсации молибденовой кислоты на поверхности никеля (б)

Fig. 1. Kinetic curves of (2, 4) light scattering and (1, 3) acidity for molybdc acid solution exposed to ultrasound (1, 2) in contact with indifferent surface; (3, 4) in contact with nickel surface (a). SEM image of oxide-hydroxide particles formed due to sonochemically stimulated polycondensation of molybdc acid contacting with nickel surface (b)

В [3] показано, что ультразвуковое воздействие сопровождается иммобилизацией продуктов поликонденсации молибденовой кислоты на поверхности никеля. Из приведенных на рис. 2 атомно-силовых изображений видно, что осажденные в ультразвуковом поле оксидно-гидроксидные соединения молибдена декорируют элементы поверхности никелевой подложки, т. е. осаждение носит (во всяком случае, на его начальных этапах) преимущественно эпитаксиальный характер.

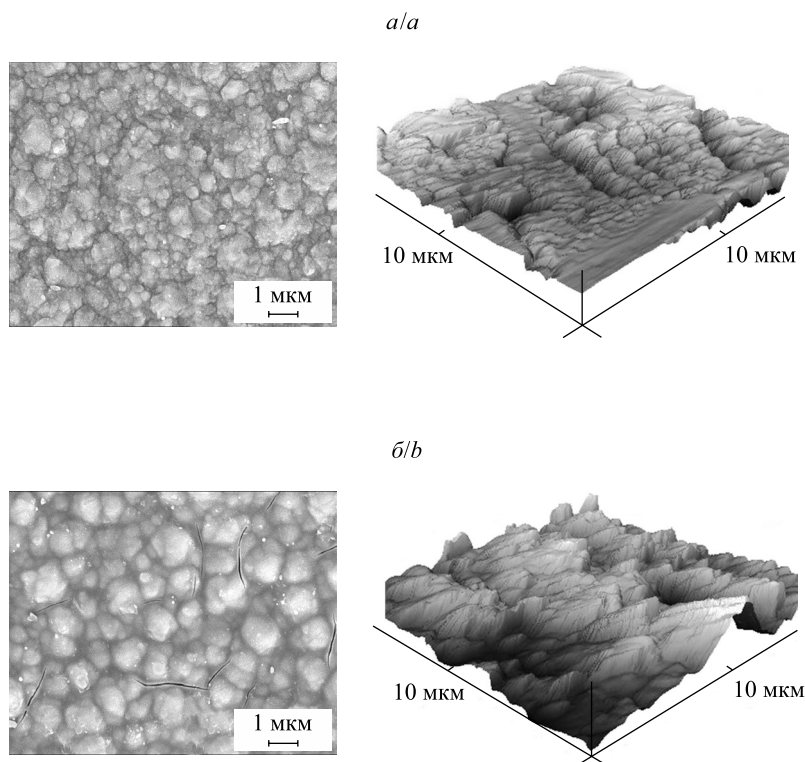


Рис. 2. Электронно-микроскопические и атомно-силовые изображения гальванического никеля до облучения (а) и после облучения (б) ультразвуком в водном растворе молибденовой кислоты

Fig. 2. SEM and AFM images of galvanic nickel surface (a) before and (b) after treatment with ultrasound in the molybdc acid solution

Осажденный таким образом слой гидратированного оксида молибдена химически пришит к никелевой поверхности, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектре колебаний, соответствующих химическим связям Ni—O—Mo (рис. 3). Данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о том, что добавка БТА к раствору полимолибденовой кислоты приводит к его эффективному включению в формирующуюся на поверхности никеля оксидно-гидроксидную пленку (см. рис. 3). При этом полосы поглощения, соответствующие характеристическим колебаниям в молекуле БТА, не претерпевают существенных сдвигов, и, следовательно, можно сделать вывод о том, что молекулы ингибитора входят в оксидную пленку по окклюзионному механизму.

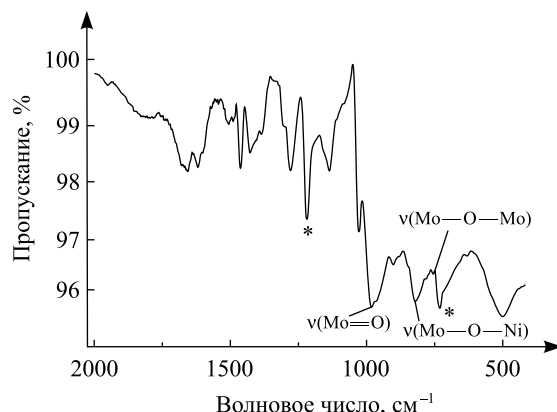


Рис. 3. ИК-спектры гальванического никеля, облученного ультразвуком в водном растворе молибденовой кислоты, содержащем БТА. На спектре знаком * отмечены наиболее интенсивные полосы поглощения бензотриазола

Fig. 3. IR spectra of galvanic nickel irradiated with ultrasound in BTA-containing aqueous solution of molybdic acid.

The mostly intense bands corresponding to benzotriazole are marked by asterisks

Приведенные в табл. 1 результаты ускоренных коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что скорость коррозии никеля, на поверхности которого были иммобилизованы продукты поликонденсации молибденовой кислоты, снижается в пять раз. При этом оценки скорости коррозии, полученные по данным гравиметрических измерений, дают существенно меньшие значения по сравнению с оценками, полученными из данных электрохимических измерений (т. е. исходя из величины коррозионного тока), и, следовательно, защитные свойства иммобилизованного оксидно-гидроксидного слоя на начальных стадиях коррозионного испытания даже несколько увеличиваются. Устойчивость по отношению к коррозионному воздействию сонохимически модифицированного никеля сохраняется в течение длительного времени: в то время как целостность индивидуального никелевого покрытия нарушалась после проведения коррозионных испытаний в течение полутора часов, модифицированное никелевое покрытие сохраняло устойчивость в агрессивной среде в течение трех и более часов. В целом высокие защитные свойства оксид-молибденовой пленки обусловлены ее плотной структурой, в результате чего она полностью декорирует поверхность никеля (см. рис. 2); при этом дефекты (сквозные поры, трещины), имеющиеся в иммобилизованной пленке MoO₃, способны на начальных этапах коррозионных испытаний частично залечиваться, заполняясь продуктами коррозии никелевого субстрата и обеспечивая на этой стадии некоторое повышение коррозионной устойчивости.

Таблица 1

Скорость коррозии немодифицированного и модифицированного никеля в растворе H₂SO₄ с концентрацией 0,5 моль · л⁻¹ при температуре 70 °С

Table 1

The corrosion rate for non-modified and modified nickel surface in 0.5 mol/L H₂SO₄ at 70 °С

Образец	Скорость коррозии (гравиметрическая), мг · см ⁻² · ч ⁻¹	Скорость коррозии (электрохимическая), мг · см ⁻² · ч ⁻¹
Никель	5,9	5,9
Никель, модифицированный осаждением MoO ₃	1,3	3,7
Никель, модифицированный осаждением MoO ₃ : БТА	1,1	4,0

Результаты измерений электрохимического импеданса в контакте с индифферентным электролитом (рис. 4) свидетельствуют о том, что тонкие пленки гидратированного триоксида молибдена, нанесенные на поверхность никеля в результате сонохимического модифицирования, являются электроактивными: наблюдающееся при переходе к модифицированной поверхности снижение поляризационного сопротивления указывает на появление дополнительной возможности для протекания поверхностной электрохимической реакции (в данном случае – редокс-превращения $\text{Mo(VI)} \leftrightarrow \text{Mo(V)}$).

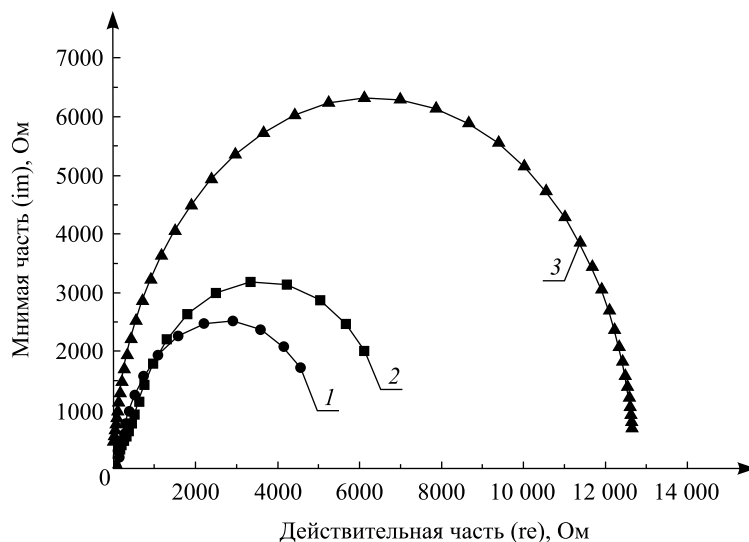


Рис. 4. Диаграммы Найквиста для никеля до (1) и после (2, 3) сонохимического модифицирования продуктами поликонденсации полимолибденовой кислоты, осажденными в отсутствие (2) и в присутствии (3) БТА. Электролит – раствор Na_2SO_4 с концентрацией $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Fig. 4. Nyquist plots for (1) bare nickel and nickel modified by the molybdenic acid polycondensation products containing no BTA (2); containing BTA (3). 0.5 mol/L solution of Na_2SO_4 was used as an electrolyte

Обратимые окислительно-восстановительные превращения в иммобилизованной оксидной пленке позволяют последней выполнять роль специфического редокс-буфера, что является одним из ключевых факторов, обеспечивающих защиту никеля от коррозии. Кроме того, к причинам снижения скорости коррозии никеля относится ингибирующий эффект молибдат-ионов [6; 7], которые могут быть окклюдированы в поверхностном слое либо могут выделяться в результате его подтравливания.

Ранее было показано, что сонохимически иммобилизованные слои гидратированного оксида молибдена способны обеспечить существенное повышение износостойкости поверхности никеля прежде всего за счет придания им антифрикционных свойств при осаждении триоксида молибдена в количестве, достаточном для образования на поверхности микрокристаллов слоистого гексагонального MoO_3 [3]. Выполненные микротрибологические измерения показали (табл. 2), что использованные в рамках настоящей работы тонкие пленки MoO_3 , способные обеспечить эффективную защиту никелевой подложки от коррозии, придают поверхности никеля выражено фрикционные свойства (коэффициент трения модифицированной поверхности увеличивается в два раза). В то же время их высокая адгезия к металлу подложки и механическая прочность обеспечивают повышение износостойкости поверхности в четыре-пять раз.

Таблица 2

Значения коэффициента трения для поверхности немодифицированного и модифицированного никеля

Table 2

Friction coefficient for the modified and non-modified nickel surface

Образец	Коэффициент трения
Поверхность никеля	1,04
Поверхность никеля, модифицированная MoO_3	1,91
Поверхность никеля, модифицированная MoO_3 : БТА	7,44

Допирование оксидно-гидроксидного слоя путем окклюдирования БТА приводит к повышению износостойкости поверхности никеля (рис. 5).

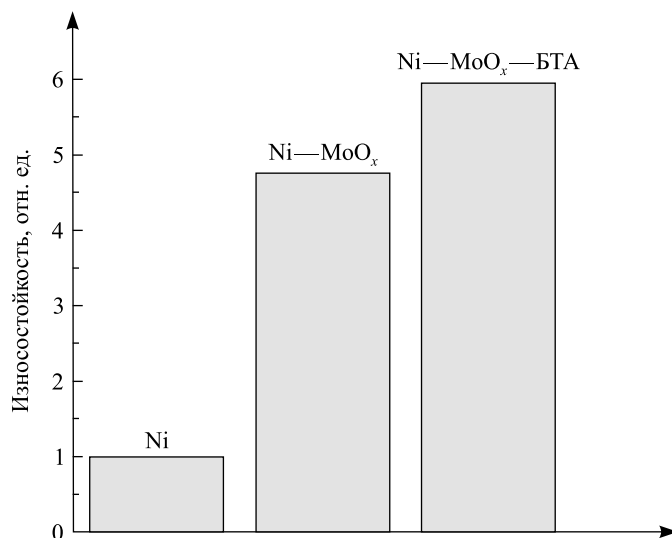


Рис. 5. Износостойкость поверхности никеля до модифицирования и после модифицирования пленкой гидратированного триоксида молибдена (как индивидуального, так и содержащего БТА)

Fig. 5. Wear resistance of nickel surface before and after modification by deposition of hydrated molybdenum oxide with and without BTA

Трибологические измерения свидетельствуют о том, что окклюдирование БТА обуславливает повышение коэффициента трения (последнее является следствием увеличения микрошероховатости поверхности: при переходе от пленки MoO_3 к пленке MoO_3 : БТА среднеквадратичное отклонение профиля поверхности увеличивается от 298 до 433 нм (см. рис. 2). Это позволяет заключить, что наблюдающееся повышение износостойкости связано не с изменением трибологических свойств никелевой поверхности в результате ее модифицирования, а с подавлением трибокоррозии в присутствии БТА. В пользу этого свидетельствуют и результаты электронно-микроскопического исследования: как видно из рис. 6, в случае индивидуального никеля в процессе трибологических испытаний наблюдается полное разрушение исходного микрорельефа поверхности с формированием как протяженных механических дефектов, так и скоплений оксидных продуктов трибокоррозии, в то время как в случае поверхности никеля, модифицированной пленкой MoO_3 : БТА, даже после трех часов трибологических испытаний имеются участки, сохраняющие исходную микрогеометрию.

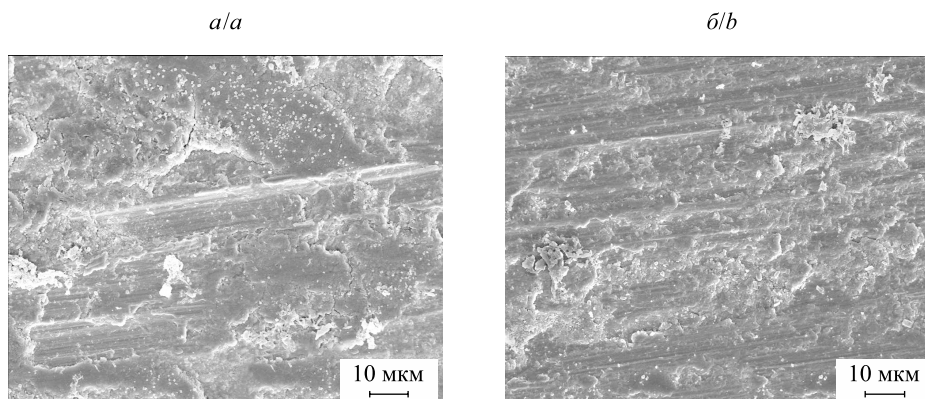


Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения немодифицированной поверхности никеля (а) и поверхности никеля, модифицированной за счет осаждения MoO_3 : БТА (б) после трибологических испытаний

Fig. 6. SEM images of (a) non-modified nickel surface and (b) nickel surface modified by deposition of MoO_3 : BTA. Images are obtained after tribological test

Заключение

Выполненное исследование свидетельствует о том, что тонкие оксидно-гидроксидные пленки, полученные за счет сонохимической иммобилизации на поверхности никеля продуктов поликонденсации молибденовой кислоты, способны формировать устойчивые к механическому износу защитно-коррозионные покрытия и выступать в качестве депо для окклюдированных ингибиторов коррозии.

Библиографические ссылки

1. Jolivet J.-P., Henry M., Livage J. Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Chichester, 2000.
2. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis // *Molybd.: Charact., Production Applications*. New York, 2012. P. 147–179.
3. Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Свиридов Д. В. Сонохимическое модифицирование поверхности никеля молибденовой кислотой и продуктами ее поликонденсации // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59. С. 81–85.
4. Modern electroplating / ed. by F. A. Lowenheim. New York, 1974. P. 287–341.
5. Методические указания на фотометрическое определение молибдена и его соединений. № 1617-77. Введ. 18.04.77 / М-во здравоохранения СССР. М., 1981.
6. Vukasovich M. S., Farr J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition : a review // *Polyhedron*. 1986. Vol. 5. P. 551–559.
7. Igual Muñoz A., García Antón J., Guiñón J. L. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 50. P. 957–966.

References

1. Jolivet J.-P., Henry M., Livage J. Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Chichester, 2000.
2. Sviridova T. V., Stepanova L. I., Sviridov D. V. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. *Molybd.: Charact., Production Applications*. New York, 2012. P. 147–179.
3. Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Sviridov D. V. [Sonochemical modification of the nickel surface by the molybdic acid and products of its polycondensation]. *Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2015. Vol. 59. P. 81–85 (in Russ.).
4. Lowenheim F. A. (ed.). Modern electroplating. New York, 1974. P. 287–341.
5. [Methodical instructions for the photometric determination of molybdenum and its compounds. No. 1617-77. Put into use 18.04.77. Minist. of Health of the USSR. Moscow, 1981 (in Russ.).
6. Vukasovich M. S., Farr J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition : a review. *Polyhedron*. 1986. Vol. 5. P. 551–559.
7. Igual Muñoz A., García Antón J., Guiñón J. L. Comparison of inorganic inhibitors of copper, nickel and copper-nickels in aqueous lithium bromide solution. *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 50. P. 957–966.

Статья поступила в редколлегию 27.03.2017.
Received by editorial board 27.03.2017.

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА, МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni – Sn ОТ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Т. Н. ВОРОБЬЕВА¹⁾, А. А. КУДАКО²⁾

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

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

На основе экспериментальных данных о влиянии pH электролита, плотности тока, концентрации и природы компонентов на состав, микроструктуру и свойства электрохимически осаждаемого сплава никель – олово обобщены состав и условия работы стабильного фторидно-хлоридного электролита с пониженным по сравнению с традиционными составами содержанием хлорида никеля. Указанный электролит в отсутствие модифицирующих добавок обеспечивает получение однородных, плотных, ненапряженных покрытий Ni – Sn с содержанием никеля ~35 ат. % и доминирующей фазой Ni₃Sn₄, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью и способностью к пайке в течение длительного срока хранения. Показано принципиальное влияние pH электролита (оптимальная величина составляет 4,0) на его стабильность и качество покрытий. Выявлено, что выделение никеля и олова в сплав происходит с эффектом деполяризации, обусловленным образованием интерметаллического соединения.

Ключевые слова: состав электролита; pH; сплав; элементный и фазовый состав; интерметаллид; свойства покрытий; деполяризация.

THE DEPENDENCE OF COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTROPLATED Ni – Sn COATINGS ON CONDITIONS OF DEPOSITION FROM FLUORIDE-CHLORIDE ELECTROLYTE

T. N. VOROBYOVA^a, A. A. KUDAKA^b

^aInstitute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

^bBelarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: T. N. Vorobyova (vorobyovatn@gmail.com)

Composition and working conditions of stable fluoride-chloride electrolyte with the diminished nickel chloride content have been found based on the experimental data on the effect of pH, current density, the nature and concentration of components on composition, microstructure and properties of the electrodeposited nickel – tin alloy. In the absence of

Образец цитирования:

Воробьева Т. Н., Кудако А. А. Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni – Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 28–35.

For citation:

Vorobyova T. N., Kudaka A. A. The dependence of composition, microstructure and properties of electroplated Ni – Sn coatings on conditions of deposition from fluoride-chloride electrolyte. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 28–35 (in Russ.).

Авторы:

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Антон Александрович Кудако – студент химического факультета. Научный руководитель – Т. Н. Воробьева.

Authors:

Tatsiana Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry. vorobyovatn@gmail.com

Anton Kudaka, student at the faculty of chemistry. anton1995@gmail.com

modifying additives this electrolyte provides plating of uniform, dense and unstressed Ni – Sn coatings which consist of dominating Ni_3Sn_4 phase and contain 35 at. % of nickel. These coatings have the raised corrosion stability and solderability for a long period of aging. The principal effect of the electrolyte's pH (optimal 4.0) on the stability of the solution and coatings quality has been shown. It is revealed that nickel and tin simultaneous reduction proceeds with the depolarization effect stipulated by the alloy formation.

Key words: electrolyte composition; pH; alloy; elemental and phase composition; intermetallic; properties of coatings; depolarization.

Введение

Электрохимически осажденные покрытия Ni – Sn с содержанием никеля около 35 ат. % нашли широкое применение в производстве металлической фурнитуры, трущихся деталей, печатных плат и электроконтактов, в процессах сборки приборов и изделий электронной техники. Это обусловлено, во-первых, их более высокой коррозионной устойчивостью по сравнению с никелевыми покрытиями, во-вторых, способностью к пайке даже после длительного срока хранения. Все эти качества связаны главным образом с фазовым составом сплава, в котором доминируют интерметаллиды Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 и NiSn [1–4].

Для электрохимического осаждения покрытий Ni – Sn наиболее часто используют слабощелочные пирофосфатные или слабокислые фторидно-хлоридные электролиты [5–7]. В результате образования комплексных соединений олова(II) с пирофосфат- или фторид-ионами электродный потенциал олова сдвигается в область более низких значений, что обеспечивает термодинамическую возможность совместного восстановления Sn(II) и Ni(II) [8; 9]. Негативными характеристиками пирофосфатных электролитов являются их небольшая стабильность и малая скорость роста покрытий. Недостаток фторидно-хлоридных электролитов – выделение HF в кислой среде при высокой температуре, но их достоинства по сравнению с пирофосфатными растворами несомненны. Преимущества заключаются в получении покрытий хорошего качества с постоянным элементным и фазовым составом, большей скорости их роста. К сожалению, несмотря на тот факт, что фторидно-хлоридные электролиты известны более полувека и нашли практическое применение [10], научных публикаций об их исследовании немного, и имеющаяся информация не позволяет дать четкую оценку влиянию различных факторов (рН, температура, концентрация компонентов в растворе, плотность тока, вводимые добавки) на фазовый и элементный состав покрытий Ni – Sn, их микроструктуру и свойства. Особенно важной и труднорешаемой задачей является получение покрытий с контролируемым содержанием олова, не превышающим 60–65 ат. %, поскольку оно, имея более высокий по сравнению с никелем потенциал, доминирует в сплаве. Не менее труднорешаемая проблема – стабилизация электролита по отношению к процессам гидролиза и окисления соединений олова(II). Дело в том, что при электрохимическом осаждении вследствие выделения водорода, особенно интенсифицирующемся при высокой плотности тока, происходят повышение рН электролита в прикатодной области, ускорение гидролиза соединений олова(II) и пассивация растущей поверхности. Добавки, вводимые в электролит в целях снижения характерных для сплава Ni – Sn внутренних напряжений и получения мелкозернистых плотных и твердых покрытий, влияют на кинетику катодного выделения металлов и, соответственно, состав сплава.

Цель настоящей работы – исследовать влияние рН фторидно-хлоридного электролита, плотности тока, концентрации компонентов и наличия добавки поверхностно-активного вещества (ПАВ) на состав, микроструктуру и свойства электрохимически осаждаемого сплава никель – олово и предложить условия получения из раствора однородных, плотных, ненапряженных покрытий Ni – Sn с содержанием никеля не менее 30 ат. %, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью и способностью к пайке. Постановка именно такой цели обусловлена актуальностью разработки метода осаждения мелкозернистых плотных покрытий на основе интерметаллида Ni_3Sn_4 , не имеющих внутренних напряжений и способных к пайке даже после длительного хранения.

Методика эксперимента

Покрытия Ni – Sn электрохимически осаждали на медную фольгу из фторидно-хлоридного электролита следующего состава (г/л): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 100 до 200; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 20; NaF (или NH_4F) – от 30 до 60; рН электролита изменяли от 2,5 до 4,5 путем добавления раствора HCl или NaOH; температуру поддерживали на уровне 60 ± 2 °С, плотность тока задавали в пределах 0,5–1,5 А/дм². В случае максимальной концентрации соли никеля указанный состав близок к рекомендуемому в [6; 11; 12]. В ряде опытов в электролит вводили небольшое количество (0,5 г/л) поверхностно-активного вещества ОС-20,

поскольку согласно рекомендациям [12] при наличии указанного ПАВ в электролите покрытия имеют повышенную способность к пайке и характеризуются меньшими внутренними напряжениями. В качестве анодов в соответствии с рекомендациями [10] использовали пластины из никеля. Перед началом осаждения сплава медную фольгу тщательно обезжиривали и активировали в концентрированной серной кислоте в течение 10 с.

Морфологию поверхности полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (прибор LEO-1420, Германия). Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием приставки Rontec к сканирующему электронному микроскопу (глубина зондирования – 2 мкм). Фазовый состав покрытий определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (Россия). Съемку рентгенограмм проводили со скоростью один градус в минуту с использованием CoK_{α} -излучения. Положение максимумов анализируемых линий измеряли с точностью до $\pm 0,05^{\circ}$.

Закономерности совместного электрохимического восстановления никеля(II) и олова(II) изучали методом вольтамперометрии (ВА). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке, включающей рабочий медный электрод, вспомогательный платиновый электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Электрохимические опыты проводили при температуре 25 °С, предварительно установив отсутствие влияния температуры электролита на скорость осаждения, состав и микроструктуру покрытий. Катодные ветви вольтамперограмм записывали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50-1 (Беларусь) и программатора ПР-8 (Беларусь). Скорость развертки потенциала, согласно рекомендациям [13], составляла 50 мВ/с. Изучение процесса выделения индивидуального компонента сплава проводили из электролитов того же состава, но в отсутствие в растворе ионов второго металла.

При изучении методом ВА процессов коррозии также использовали трехэлектродную ячейку, но рабочим электродом служила медная фольга с нанесенным на нее сплавом. Толщина покрытий составляла 3 мкм. С учетом отсутствия пор и микротрещин в покрытиях, установленного методом СЭМ, влияние медной подложки на анодное поведение сплава было минимальным. В качестве коррозионных сред были выбраны раствор H_2SO_4 в концентрации 0,5 моль/л и раствор NaCl в концентрации 1 моль/л по аналогии с рекомендациями [13]. Адгезию покрытий к подложке испытывали методами нанесения сетки царапин, изгиба и отслаивания липкой лентой. Способность к пайке определяли методом растекания капли припоя ПОС-61 при 200 °С на поверхности свежеполученных покрытий и этих же покрытий после хранения в течение трех месяцев [14].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Установлено, что осаждение равномерных полублестящих серых покрытий Ni – Sn без дендритов происходит из электролита с рН, равным $4,0 \pm 0,2$, в отсутствие ОС-20, причем наиболее качественные по внешнему виду покрытия осаждаются при плотности тока 0,5–1,0 А/дм² (оптимальная плотность составляет 0,5 А/дм²). При повышении плотности тока более 1,0 А/дм² в покрытиях появляются трещины и черные полосы на поверхности. Замена NaF на NH_4F в электролите приводит к осаждению напряженных покрытий с трещинами. В присутствии ОС-20 осаждаются серебристо-белые покрытия, напоминающие по виду чистое олово. Следует подчеркнуть, что варьирование концентрации соли никеля в предлагаемом растворе в указанных пределах практически не влияет на скорость осаждения, микроструктуру, элементный и фазовый состав покрытий, что позволяет рекомендовать для практического использования концентрацию хлорида никеля, вдвое более низкую, чем описано в [6; 11; 12].

Изучение роли рН электролита показало, что при его уменьшении до 2,5 покрытия практически перестают осаждаться, но интенсифицируются выделение водорода и рост дендритов на поверхности катода. При повышении рН до 4,5 электролит становится нестабильным по отношению к гидролизу хлорида олова(II) и ухудшается качество покрытий. Небольшое изменение рН электролита происходит как при его хранении в результате гидролиза хлорида олова(II), так и при его эксплуатации в результате выделения водорода на катоде, происходящего одновременно с никелем и оловом. Поддержание рН электролита на уровне 4,0 обеспечивает его длительную эксплуатацию без ухудшения качества покрытий.

Скорость роста покрытий, определенная гравиметрически с учетом соотношения металлов в сплаве, составляет $(10–20) \pm 0,5$ мкм/ч в зависимости от плотности тока в указанных пределах. При введении добавки ОС-20 в электролит скорость осаждения покрытий возрастает на 2–4 мкм/ч. Выход по току при осаждении сплава из электролита без ОС-20 постоянен и составляет 92 ± 2 %. Введение этой добавки приводит к незначительному (в среднем на 8 %) снижению выхода по току.

Данные о влиянии разных факторов на соотношение никеля и олова в сплаве приведены в таблице.

Влияние концентрации солей, добавки ПАВ
и плотности тока (j) на содержание металлов в сплаве никель – олово
The influence of salts concentration, surfactant additive
and current density (j) on the content of metals in nickel – tin alloy

Электролит	Содержание металлов в сплаве, ат. % (± 3 ат. %)		
	$j = 0,50$ А/дм ²	$j = 0,75$ А/дм ²	$j = 1,0$ А/дм ²
Без добавки ОС-20	Ni – 33,8 Sn – 66,2	Ni – 33,8 Sn – 66,2	Ni – 36,0 Sn – 64,0
С добавкой ОС-20	Ni – 0,2 Sn – 99,8	Ni – 0,5 Sn – 99,5	Ni – 0,4 Sn – 99,6
С увеличенной в два раза концентрацией Ni(II)	Ni – 35,4 Sn – 64,6	Ni – 36,0 Sn – 64,0	Ni – 35,4 Sn – 64,6
С увеличенной в два раза концентрацией NaF	Ni – 38,3 Sn – 61,7	Ni – 37,4 Sn – 62,6	Ni – 38,0 Sn – 62,0

Доля никеля в сплаве, осажденном в отсутствие добавки ОС-20, составляет примерно 34–38 ат. % и практически не зависит от плотности тока в исследуемом диапазоне 0,5–1,0 А/дм². Добавление в электролит ОС-20 приводит к резкому снижению доли никеля в сплаве, которая становится меньше 1 ат. %. Влияние концентрации хлорида никеля в растворе крайне незначительно: при ее увеличении вдвое содержание никеля в сплаве возрастает всего на 1,5–2,0 ат. %. Невелико также влияние содержания фторида натрия: его увеличение вдвое приводит к небольшому, на 2,0–4,5 ат. %, увеличению доли никеля в сплаве.

Данные РФА показывают (рис. 1), что покрытия, полученные из электролита в отсутствие ОС-20, содержат фазу интерметаллида Ni₃Sn₄. При добавлении в раствор ПАВ осаждаются покрытия, включающие фазу олова с ничтожно малой долей примеси интерметаллида Ni₃Sn₄. Фазовый состав покрытий практически не зависит от плотности тока и концентрации хлорида никеля или фторида натрия в растворе при их варьировании в указанных выше пределах. Обнаруженное влияние ПАВ на фазовый состав покрытий объясняет описанную в [12] повышенную способность к пайке покрытий, причина которой в литературных источниках не обсуждается.

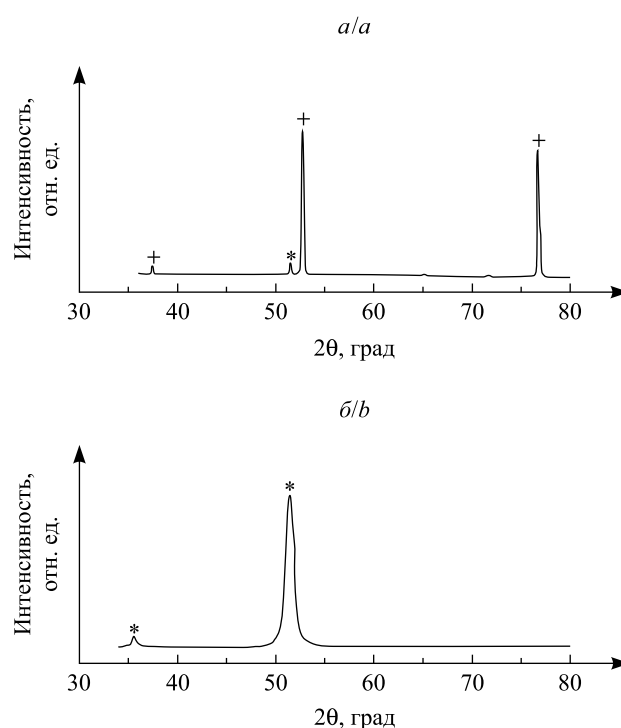


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов Ni – Sn с содержанием никеля (ат. %): a – 0,5; b – 36,0. Символами обозначены рефлексы фаз: Sn (+); Ni₃Sn₄ (*)

Fig. 1. XRD patterns for Ni – Sn alloys with nickel content (at. %): a – 0.5; b – 36.0. Phases are indicated by symbols: Sn (+); Ni₃Sn₄ (*)

Результаты СЭМ-исследования свидетельствуют о том, что покрытия, осаждаемые из электролита без ОС-20 при плотности тока $0,5\text{--}1,0\text{ А/дм}^2$, характеризуются мелкозернистой плотноупакованной структурой с зернами сферической формы и размером в пределах $0,5\text{--}1,5\text{ мкм}$ (рис. 2, *a*). В присутствии добавки ОС-20 зерна приобретают продолговатую форму, их размер существенно больше ($1,2\text{--}2,7\text{ мкм}$) и между ними имеются поры (см. рис. 2, *б*).

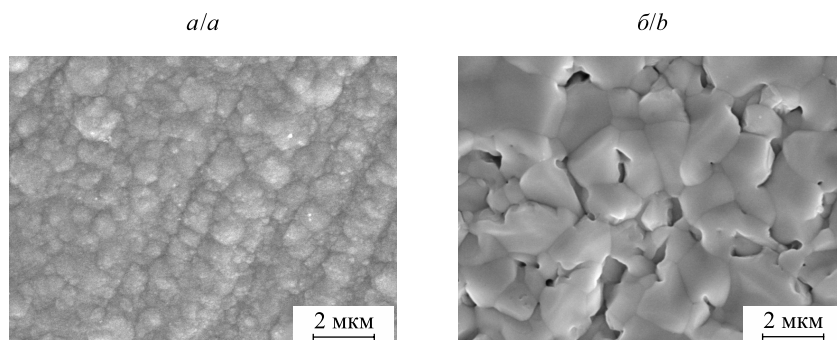


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии поверхности покрытий Ni – Sn толщиной 3 мкм, полученных из электролита: *a* – без добавки ОС-20; *б* – с добавкой ОС-20

Fig. 2. SEM images of the surface of Ni – Sn coatings 3 μm thick obtained from electrolyte in the absence of OS-20 (*a*) and in its presence (*b*)

Результаты вольтамперометрического исследования поведения медного электрода в растворах в отсутствие ОС-20 (рис. 3, *a*) показывают, что восстановление олова (см. рис. 3, *a*, кривая 2) начинается при потенциале (E) -580 мВ , а в области от -700 до -1000 мВ оно характеризуется широкой площадкой предельного тока диффузии ($j_{\text{пред}} = -6\text{ А/см}^2$). Восстановление никеля (см. рис. 3, *a*, кривая 3) протекает при потенциалах ниже -700 мВ , т. е. с большим перенапряжением, чем выделение олова. При потенциалах ниже -800 мВ наблюдается интенсивное выделение водорода (см. рис. 3, *a*, кривая 1).

Сплав Ni – Sn (см. рис. 3, *a*, кривая 4) осаждается начиная с потенциала -580 мВ , как и олово, однако в области от -600 до -680 мВ наклон катодной ветви поляризационной кривой больше, чем в случае выделения индивидуальных олова и никеля. Это свидетельствует об эффекте деполяризации при восстановлении обоих металлов, который, судя по данным РФА, обусловлен образованием интерметаллического соединения. При потенциалах от -680 до -780 мВ сплав выделяется при предельном токе диффузии, равном -8 А/см^2 . Площадка диффузионного тока в случае выделения сплава значительно более узкая, чем на кривой восстановления олова, и она заканчивается резким увеличением плотности тока в области более низких значений потенциалов вследствие выделения водорода.

Отметим, что при записи второго цикла вольтамперограммы плотность катодного тока совместного выделения металлов возрастает и предельный ток диффузии увеличивается почти в три раза, что свидетельствует о меньшем перенапряжении совместного выделения металлов на сплаве, чем на меди.

При наличии в растворе ОС-20 (см. рис. 3, *б*) заметное выделение на катоде олова и никеля наблюдается лишь при потенциалах ниже -700 мВ , причем плотность катодного тока существенно меньше, чем в отсутствие ПАВ. ВА-кривые выделения олова, никеля и сплава практически совпадают при развертке потенциала вплоть до -800 мВ , когда начинается выделение водорода. Предельного диффузионного тока восстановления олова или совместного восстановления Sn(II) и Ni(II) в этих условиях не достигается. Отсутствие эффекта деполяризации, обусловленное адсорбцией ПАВ на катоде, объясняет тот факт, что образования сплава при наличии ОС-20 в электролите почти не происходит, а осаждается преимущественно олово. Уменьшение плотности катодного тока при введении ОС-20 в электролит, по-видимому, является кажущимся, поскольку осаждение металлов в этом случае протекает на катоде с более развитой поверхностью и, следовательно, значения j , определяемые как отношение силы тока к площади катода, занижены (см. рис. 3, *б*).

ВА-анализ коррозионного поведения покрытий Ni – Sn, содержащих около 65 ат. % олова, в растворе серной кислоты (рис. 4, *a*) показывает, что окисления сплава не происходит вплоть до потенциала 1600 мВ , когда выделяется кислород. Поведение сплава с повышенным содержанием олова в серной кислоте существенно отличается. Так, при потенциалах -24 и $+826\text{ мВ}$ наблюдаются пики анодного окисления с высокой плотностью тока -155 и 199 А/см^2 соответственно. Пористая микроструктура оловянного покрытия обуславливает его полное растворение, хорошо заметное визуально. Второй пик анодного окисления при более высоком значении потенциала обусловлен окислением обнажившейся меди, о чем свидетельствует кривая поляризации медного электрода в этом же растворе (см. рис. 4, *a*).

Анализ поведения сплава на основе Ni_3Sn_4 в растворе хлорида натрия (см. рис. 4, б, кривая 2) показывает, что в области, начиная от потенциала погружения и до 500 мВ, окисления сплава не происходит. В области потенциалов 500–1350 мВ наблюдается незначительное повышение плотности анодного тока, возможно обусловленное медленным окислением меди сквозь поры в покрытии, протекание которого подтверждается кривой 1 на рис. 4, б. При более высоких значениях потенциала начинается окисление кислорода. Совершенно иным образом ведет себя сплав с повышенным содержанием олова: наблюдаются два анодных пика с максимумами при потенциалах 68 и 592 мВ с высокими значениями тока ($j_{\text{max}} = 31 \text{ mA/cm}^2$ и $j_{\text{max}} = 29 \text{ mA/cm}^2$ соответственно), между которыми имеется область меньшего анодного тока ($j_{\text{max}} = 26 \text{ mA/cm}^2$). Появление этих пиков, по всей видимости, обусловлено двухступенчатым окислением олова до Sn(II) , а затем до Sn(IV) по аналогии с описанным в работе [15].

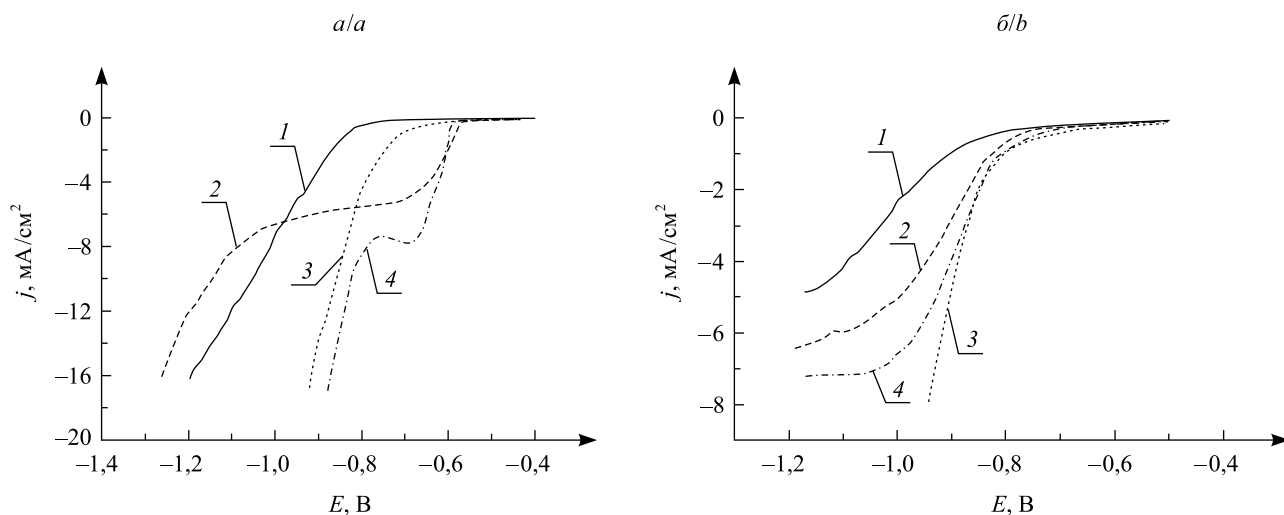


Рис. 3. Катодные ветви вольтамперограмм, характеризующие поведение медного электрода в растворах в отсутствие ОС-20 (а) и в присутствии ОС-20 (б). Используемые растворы (г/л): $\text{NaF} - 30$ (1); $\text{NaF} - 30, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 20$ (2); $\text{NaF} - 30, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100$ (3); $\text{NaF} - 30, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 20, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100$ (4)

Fig. 3. Cathode branches of voltammograms characterizing copper electrode behavior in solutions in the absence of OS-20 (a) and its presence (b). Used solutions (g/L): $\text{NaF} - 30$ (1); $\text{NaF} - 30, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 20$ (2); $\text{NaF} - 30, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100$ (3); $\text{NaF} - 30, \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 20, \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 100$ (4)

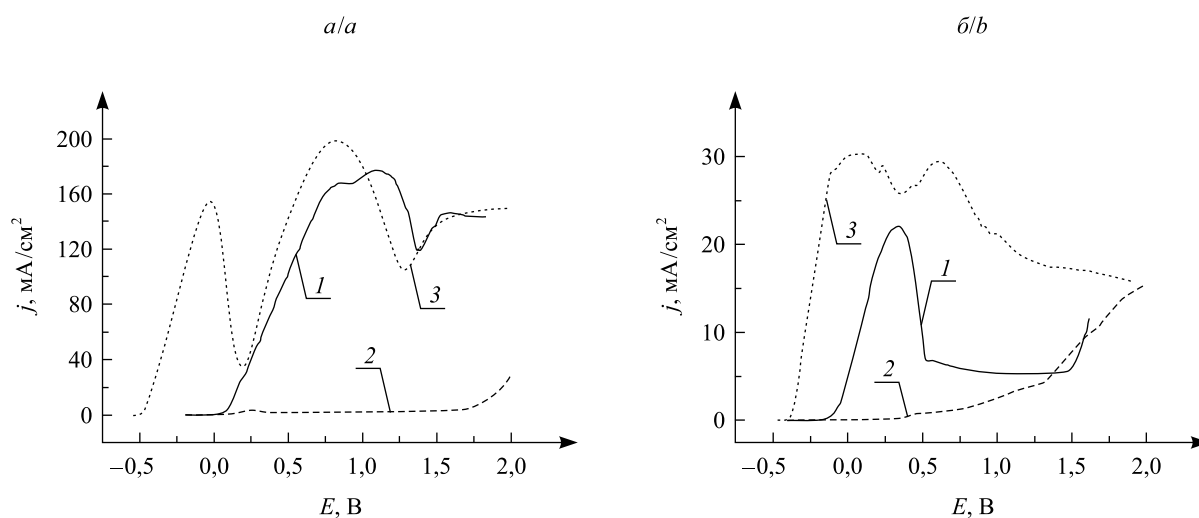


Рис. 4. Анодные ветви вольтамперограмм, характеризующие поведение электродов в растворе H_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/л (а) и в растворе NaCl с концентрацией 1,0 моль/л (б); медь (1), $\text{Ni} - \text{Sn}$ (~35 ат. % Ni) (2), $\text{Ni} - \text{Sn}$ (~0,5 ат. % Ni) (3)

Fig. 4. Anode branches of voltammograms characterizing electrodes behavior in 0.5 mol/L solution H_2SO_4 (a) and 1.0 mol/L solution NaCl (b); copper (1), $\text{Ni} - \text{Sn}$ (~35 at. % Ni) (2), $\text{Ni} - \text{Sn}$ (~0.5 at. % Ni) (3)

Механические испытания показали, что все покрытия характеризуются хорошей адгезией к исходной подложке: не отслаиваются и не отшелушиваются при нанесении сетки царапин и изгибах до излома, а также при отрыве липкой ленты. Этот факт и отсутствие в них трещин и изгибов подложки – медной фольги – свидетельствуют о том, что внутренние напряжения в покрытиях крайне малы.

Все покрытия Ni – Sn толщиной 1–3 мкм, полученные из электролита в отсутствие ПАВ, хорошо смачиваются припоем олово – свинец (ПОС) даже после хранения в течение года. Способность к пайке покрытий, осажденных из электролита в присутствии ОС-20, резко ухудшается уже после месяца их хранения в результате окисления олова.

Заключение

Таким образом, на основе экспериментальных данных о влиянии рН электролита, плотности тока, концентрации и природы компонентов на состав, микроструктуру и свойства электрохимически осаждаемого сплава никель – олово определены состав и условия работы стабильного фторидно-хлоридного электролита с пониженным по сравнению с традиционными составами содержанием хлорида никеля. Этот электролит, в отсутствие модифицирующих добавок, обеспечивает получение однородных, плотных, ненапряженных покрытий Ni – Sn с содержанием никеля ~35 ат. % и доминирующей фазой Ni₃Sn₄, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью и способностью к пайке в течение длительного срока хранения. Показано принципиальное влияние рН электролита (оптимальная величина составляет 4,0) на его стабильность и качество покрытий. Выявлено, что выделение никеля и олова в сплав происходит с эффектом деполяризации, обусловленным образованием интерметаллического соединения.

Библиографические ссылки

1. Воробьева Т. Н., Кузнецов Б. В., Телеи Е. С. Сходство и различия в коррозионном поведении электролитических и металлургических сплавов никель – олово, медь – олово // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 3. С. 104–117.
2. Kuznetsov B. V., Vorobyova T. N., Glibin V. P. A comparative study of tin – nickel alloys obtained by electroplating and by casting // J. Metal Finishing. 2013. Vol. 111, issue 3. P. 38–41.
3. Glibin V. P., Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V. New thermodynamic assessment of nickel – tin solid and liquid alloys // *Thermochimica Acta*. 2010. Vol. 507. P. 35–44.
4. Nash P., Nash A. The Ni – Sn (nickel – tin) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1985. Vol. 6, № 4. P. 350–359.
5. Jalota S. K. Tin – nickel alloy plating // *Metal Finish.* 1999. Vol. 97, issue 1. P. 319–322.
6. Cuthbertson J. W., Parkinson N., Rooksby H. P. Electrodeposition of tin – nickel alloy plate from chloride-fluoride electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1953. Vol. 100, issue 3. P. 107–119.
7. Enomoto H., Nacagawa A. Tin – nickel alloy deposition from pyrophosphate bath // *J. Metal. Finish. Soc. Jap.* 1976. Vol. 27, № 11. P. 569–573.
8. Rau R. L., Bailar J. C. Bridged complexes and deposition of tin – nickel alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1960. Vol. 107, issue 9. P. 745–748.
9. Lačnjevac U., Jović M. B., Jović V. D. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni – Sn alloy coatings from pyrophosphate-glycine bath // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, issue 5. P. D310–D318.
10. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий : ГОСТ 9.305–84. Введ. 01.01.86. М., 2003.
11. Электролитическое осаждение сплавов / под ред. В. А. Аверкина. М., 1961.
12. Зенин В., Спиридонов В., Березина Н. и др. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово – никель // Технологии в электрон. пром-сти. 2007. № 7. С. 32–34.
13. Кузнецов Б. В., Воробьева Т. Н. Вольтамперометрическое исследование коррозионной устойчивости электроосажденных сплавов медь – никель и никель – олово // Свирид. чтения : сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 98–104.
14. Ланин В. Л. Оценка паяемости электронных компонентов // Компоненты и технологии. 2008. № 2. С. 150–154.
15. El-Sherif R. M., Badawy W. A. Mechanism of corrosion and corrosion inhibition of tin in aqueous solutions containing tartaric acid // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Vol. 6, issue 12. P. 6469–6482.

References

1. Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V., Tselesh A. S. [Similarity and distinctions in corrosion behavior of the electrolytic and metallurgical nickel – tin, copper – tin alloys]. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii* : sb. statei. Minsk, 2008. Issue 3. P. 104–117 (in Russ.).
2. Kuznetsov B. V., Vorobyova T. N., Glibin V. P. A comparative study of tin – nickel alloys obtained by electroplating and by casting. *J. Metal Finishing*. 2013. Vol. 111, issue 3. P. 38–41. DOI: 10.1016/S0026-0576(13)70233-2.
3. Glibin V. P., Vorobyova T. N., Kuznetsov B. V. New thermodynamic assessment of nickel – tin solid and liquid alloys. *Thermochimica Acta*. 2010. Vol. 507. P. 35–44. DOI: 10.1016/j.tca.2010.04.026.
4. Nash P., Nash A. The Ni – Sn (nickel – tin) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1985. Vol. 6, No. 4. P. 350–359.

5. Jalota S. K. Tin – nickel alloy plating. *Metal Finish*. 1999. Vol. 97, issue 1. P. 319–322. DOI: 10.1016/S0026-0576(00)83092-5.
6. Cuthbertson J. W., Parkinson N., Rooksby H. P. Electrodeposition of tin – nickel alloy plate from chloride-fluoride electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1953. Vol. 100, issue 3. P. 107–119. DOI: 10.1149/1.2781091.
7. Enomoto H., Nacagawa A. Tin – nickel alloy deposition from pyrophosphate bath. *J. Metal. Finish. Soc. Jap.* 1976. Vol. 27, No. 11. P. 569–573.
8. Rau R. L., Bailar J. C. Bridged complexes and deposition of tin – nickel alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1960. Vol. 107, issue 9. P. 745–748. DOI: 10.1149/1.2427844.
9. Lačnjevac U., Jović M. B., Jović V. D. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni – Sn alloy coatings from pyrophosphate-glycine bath. *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, issue 5. P. D310–D318. DOI: 10.1149/2.042205jes.
10. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production : GOST 9.305–84. Introd. 01.01.86. Moscow, 2003 (in Russ.).
11. Averkin V. A. (ed.). [Alloys electrolytic deposition]. Moscow, 1961 (in Russ.).
12. Zenin V., Spiridonov V., Berezina N., et al. [The investigation of electrodeposition process and structure of coatings by tin – nickel alloy]. *Tekhnol. elektronnoi prom.* 2007. No. 7. P. 32–34 (in Russ.).
13. Kuznetsov B. V., Vorobyova T. N. [Electrochemical investigation of the electrodeposited copper – nickel and nickel – tin alloy corrosion resistance]. *Sviridovskie chten.* : sb. statei. Minsk, 2004. Issue 1. P. 98–104 (in Russ.).
14. Lanin V. L. [The evaluation of electronic components solderability]. *Kompon. tekhnol.* 2008. No. 2. P. 150–154 (in Russ.).
15. El-Sherif R. M., Badawy W. A. Mechanism of corrosion and corrosion inhibition of tin in aqueous solutions containing tartaric acid. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Vol. 6, issue 12. P. 6469–6482.

Статья поступила в редакцию 28.03.2017.
Received by editorial board 28.03.2017.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА СТАЛЬ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ ЖЕЛЕЗА(II) И ЗОЛЬ ДИОКСИДА ОЛОВА

Т. Н. ВОРОБЬЕВА¹⁾, А. О. КОНАКОВ²⁾

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

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

Показано, что при осаждении меди из пирофосфатного электролита на электрохимически полированную сталь происходит растворение оксидной пленки железа, а затем восстановление железа(II) вместе с медью. Исследовано влияние ионов Fe^{2+} на свойства медных покрытий, полученных из пирофосфатного электролита меднения с добавкой и без добавки наночастиц золя SnO_2 в электролите. Введение добавки золя SnO_2 в электролит позволяет на порядок повысить защитную способность покрытий в случае осаждения их при плотности тока 1 A/dm^2 , однако для достижения подобного эффекта в электролите, в котором произошло накопление ионов железа, необходимо снижать плотность тока до $0,5 \text{ A/dm}^2$. Медные покрытия, осажденные в присутствии добавки золя SnO_2 и накопленного в электролите железа(II), имеют мелкозернистую плотноупакованную микроструктуру и обладают микротвердостью на 20 % больше, чем осажденные без добавок.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение меди; пирофосфатный электролит; золь диоксида олова; ионы железа(II); сталь; коррозия.

ELECTROCHEMICAL COPPER PLATING ON STEEL FROM THE ELECTROLYTE CONTAINING IRON(II) IONS AND TIN DIOXIDE SOL

T. N. VOROBYOVA^a, A. O. KONAKOV^b

^aInstitute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

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

Corresponding author: T. N. Vorobyova (vorobyovatn@gmail.com)

It is shown that copper plating on the polished steel from diphosphate electrolyte is accompanied by iron oxide film dissolution followed by iron(II) reduction together with copper. The effect of Fe^{2+} ions on the properties of copper coatings obtained from diphosphate electrolyte containing SnO_2 sol and in its absence has been studied. The addition of SnO_2 sol into the electrolyte provides ten times increase in the protective ability of coatings deposited at current density of 1 A/dm^2 . To achieve the same effect in case of the electrolyte containing accumulated iron ions it is necessary to diminish current density up to 0.5 A/dm^2 . Copper coatings deposited in the presence of SnO_2 sol and accumulated Fe(II) have fine-grained dense microstructure and a microhardness 20 % higher than coatings plated in the absence of the additives.

Key words: copper plating; diphosphate electrolyte; tin dioxide sol; iron(II) ions; steel; corrosion.

Образец цитирования:

Воробьева Т. Н., Конаков А. О. Электрохимическое осаждение меди на сталь из электролита, содержащего ионы железа(II) и золь диоксида олова // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 36–42.

For citation:

Vorobyova T. N., Konakov A. O. Electrochemical copper plating on steel from the electrolyte containing iron(II) ions and tin dioxide sol. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 36–42 (in Russ.).

Авторы:

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Артем Олегович Конаков – студент химического факультета. Научный руководитель – Т. Н. Воробьева.

Authors:

Tatsiana Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry. vorobyovatn@gmail.com

Artjom Konakov, student at the faculty of chemistry. artjom7777@rambler.ru

Введение

Электрохимическое осаждение медных покрытий на изделия из стали и чугуна востребовано в производстве деталей тракторов, автомобилей, велосипедов, для восстановления изношенных частей, создания уплотняющих покрытий в резьбовых соединениях, нанесения покрытий в трубо- и маслопроводах, создания защитно-декоративных покрытий на изделиях из низкосортных сталей [1; 2]. Несмотря на широкий выбор электролитов меднения, различающихся природой используемых лигандов, pH растворов, наличием добавок, модифицирующих функциональные свойства покрытий, проблема бесподслоного меднения углеродистых сталей и чугуна остается открытой [2–4]. Трудности электрохимического осаждения меди обусловлены нестойкостью железа в кислых средах, а также интенсивным протеканием реакции контактного вытеснения меди(II) железом. В результате на начальных стадиях осаждения меди подложка из стали, чугуна подвергается коррозии, что резко снижает адгезию покрытий и ухудшает их структуру. Формируются рыхлые покрытия с пониженной защитной способностью.

Значительно медленнее нежелательные процессы контактного вытеснения и коррозии железа протекают в слабощелочных электролитах меднения (пирофосфатных, этилендиаминовых, аммиачных), но даже в этих случаях приходится вводить ингибиторы контактного вытеснения, наносить промежуточные подслои. Отметим, что пирофосфатные электролиты, в отличие от этилендиаминовых и аммиачных, нетоксичны, но могут работать лишь при невысокой плотности тока ($0,5\text{--}2,0\text{ А/дм}^2$) и, соответственно, обеспечивают невысокую скорость осаждения [4].

В последние годы обнаружен перспективный путь модификации свойств покрытий, осаждаемых из пирофосфатного электролита меднения, заключающийся во введении в электролит ультрадисперсного порошка или золя SnO_2 [5]. Покрытия, получаемые из таких электролитов, более плотные и мелкозернистые и, как следствие, лучше защищают металл-подложку от коррозии.

Промышленное использование пирофосфатных электролитов (как с указанными добавками, так и без них) в процессах меднения изделий из стали (чугуна) сдерживается по причине нестабильности свойств покрытий, ухудшающихся в процессе эксплуатации электролита. Считается, что основная причина этого явления – постепенное накопление ионов железа в электролите [3; 4]. Как конкретно это накопление влияет на структуру и свойства таких покрытий и тем более покрытий, осаждаемых из электролита в присутствии золя диоксида олова, неизвестно.

Цель настоящей работы – исследование влияния накопления ионов железа(II) в пирофосфатном электролите меднения с добавкой золя SnO_2 на закономерности осаждения, защитные свойства и микротвердость медных покрытий на стали.

Материалы и методы исследования

Медь наносили на листовую сталь марки 08кп из пирофосфатного электролита, включающего (г/л): медный купорос – 40, пирофосфат калия – 200 и сульфосалицилат натрия – 20, pH = $8,2 \pm 0,1$. Золь SnO_2 , синтезированный по методике [6], вводили в электролит меднения в количестве 0,5 г/л в соответствии с рекомендациями. Ионы железа(II) в составе FeSO_4 вводили в электролит меднения в количестве $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Примерно такое количество ионов железа накапливается в электролите через две недели его эксплуатации, при этом окраска электролита меняется от ярко-синей до зеленоватой.

Образцы стали обезжировали в растворе, содержащем (г/л): Na_3PO_4 – 30, Na_2CO_3 – 30, ОС-20 – 2, при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 с [7]. Далее, образцы подвергали электрохимической полировке в смеси концентрированных серной и фосфорной кислот [8] в объемном соотношении 1 : 3 при плотности тока $0,5\text{ А/см}^2$. После стадии электрохимической полировки образцы промывали проточной дистиллированной водой и помещали в ванну для электрохимического осаждения. Процесс электроосаждения проводили при плотности тока $0,5\text{--}1,0\text{ А/дм}^2$ в гальваностатическом режиме, обеспечивающем получение однородных плотных покрытий. Толщина покрытий составляла $\sim 6\text{--}8\text{ мкм}$ (определяли по изменению массы образцов).

Вольтамперограммы снимали на потенциостате-гальваностате Autolab 302N (Нидерланды) в фоновом электролите, содержащем только пирофосфат калия и сульфосалицилат натрия, и в пирофосфатном электролите меднения со скоростью развертки 20 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (+0,201 В относительно нормального водородного электрода). Коррозионные испытания проводили, записывая анодные ветви вольтамперограмм, иллюстрирующие окисление образцов стали с медным покрытием толщиной $6\text{--}8\text{ мкм}$ в коррозионной среде – растворе H_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/л. Метод записи – ступенчатая развертка потенциала в анодную область от потенциала погружения с выдержкой 45 с.

Морфологию покрытий толщиной $6\text{--}8\text{ мкм}$ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra-25-30-34 (Германия). Измерение микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 (Россия) путем вдавливания правильной четырехгранной алмазной пирамиды по гостированной методике [9].

Результаты исследования и их обсуждение

Катодные ветви вольтамперограмм, записанные при развертке потенциала начиная от потенциала погружения в катодную область и отражающие поведение стального электрода в электролитах с добавками ионов железа(II) и/или золя и без них, представлены на рис. 1. В случае фонового электролита в присутствии золя и без него на кривых имеется пик анодного окисления в области потенциалов (E) от $-0,5$ до $-0,7$ В (см. рис. 1, кривые 1, 2). Этот пик характеризует растворение железа в электролите, протекающее при развертке потенциала начиная от потенциала разомкнутой цепи полированной стали $-0,3$ В в катодную область. Следует подчеркнуть, что золь SnO_2 в электролите меднения в значительной мере ингибирует растворение оксидной пленки на стали. Об этом свидетельствуют данные по скорости уменьшения потенциала разомкнутой цепи от $-0,25$ до $-0,71$ В при погружении стального электрода в фоновый электролит меднения, которое происходит в результате растворения оксидной пленки, сформированной при электрохимической полировке стали. В фоновом электролите с золем это уменьшение происходит примерно в пять раз дольше, чем в отсутствие золя.

Отметим, что толщина пленки оксида железа, образующейся при электрополировке стали, влияет на величину потенциала разомкнутой цепи и длительность его установления при погружении в электролит. В настоящей работе эксперимент проводили в контролируемых одинаковых условиях.

Аналогичный пик с вершиной около $-0,55$ В имеется на всех вольтамперограммах, отражающих поведение стального электрода в электролите меднения независимо от наличия или отсутствия добавок, однако вершина пика сдвинута в область более высоких потенциалов и величина анодного тока меньше (см. рис. 1, кривые 3–6), чем в случае фонового электролита.

Выделение меди на катоде из пирофосфатного электролита начинается при $-0,58$ В, и катодный ток ее восстановления (j) возрастает до 10 mA/cm^2 при $-1,1$ В. Далее, заметным становится выделение водорода (см. рис. 1, кривые 1, 2), а пик при $-1,25$ В характеризует восстановление ионов железа, наблюдавшееся в работе [10], в которой методом вольтамперометрии изучали поведение стального электрода в пирофосфатном растворе железнения. Судя по сопоставлению наших вольтамперограмм и данных работы [10], в области потенциалов от $-0,6$ до $-1,4$ В протекает совместное восстановление ионов железа и ионов меди на стальном электроде. В катодной области при потенциалах меньше $-1,4$ В происходит интенсивное выделение водорода, что иллюстрируют кривые 1 и 2 на рис. 1, отражающие поведение электрода в фоновом электролите. Следует отметить, что восстановление Fe^{2+} происходит во всех электролитах, даже там, где ионы железа в составе FeSO_4 в электролит не вводили, что объясняется растворением стального электрода в начале записи катодной ветви вольтамперограмм.

Введение в пирофосфатный электролит добавки золя SnO_2 обеспечивает увеличение катодного тока восстановления в случае отсутствия ионов железа в исходном растворе (см. рис. 1, кривые 3, 4). Введение ионов железа(II) в электролит приводит к увеличению катодного тока совместного выделения меди и железа (по-видимому, за счет увеличения доли железа в образующемся покрытии (см. рис. 1, кривая 5)). В этом случае влияние золя на плотность катодного тока отсутствует (см. рис. 1, кривая 6).

Сопоставление защитных свойств медных покрытий на стали в зависимости от состава пирофосфатного электролита и плотности тока при их осаждении проведено на основании анализа анодных ветвей вольтамперограмм. Появление токов анодного окисления обусловлено растворением стальной основы сквозь поры в медном покрытии (рис. 2). Данные свидетельствуют о том, что в отсутствие ионов железа(II) в пирофосфатном электролите меднения добавка золя диоксида олова оказывает положительное влияние на защитную способность, что ярко проявляется в случае осаждения покрытий при плотности тока 1 mA/cm^2 . Так, в присутствии добавки SnO_2 ток анодного окисления уменьшается на порядок (см. рис. 2, а, кривые 1, 4). При меньшей плотности тока осаждаются покрытия, обладающие пониженной защитной способностью, и золь положительного влияния не оказывает (см. рис. 2, а, кривые 1, 2).

В присутствии ионов Fe^{2+} в электролите меднения в определенных режимах электроосаждения формируются покрытия, обладающие повышенной защитной способностью, о чем свидетельствует факт уменьшения максимальных токов анодного растворения стали ($0,43$ – $0,58 \text{ mA/dm}^2$ против $0,65$ – $0,80 \text{ mA/dm}^2$ в отсутствие ионов железа) (см. рис. 2, б, кривые 1, 4). Наилучшей защитной способностью в этом случае обладают покрытия, осажденные в присутствии добавки золя диоксида олова, однако плотность тока электрохимического осаждения меди при этом для достижения положительного эффекта должна быть понижена до $0,5 \text{ A/dm}^2$. Полученные данные показывают, что наличие золя диоксида олова в электролите меднения обеспечивает повышение защитной способности покрытий, но при длительной эксплуатации электролита необходимо понижать плотность тока электроосаждения меди.

Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) приведены на рис. 3 и 4. Покрытия получены из электролита меднения в присутствии добавок золя диоксида олова

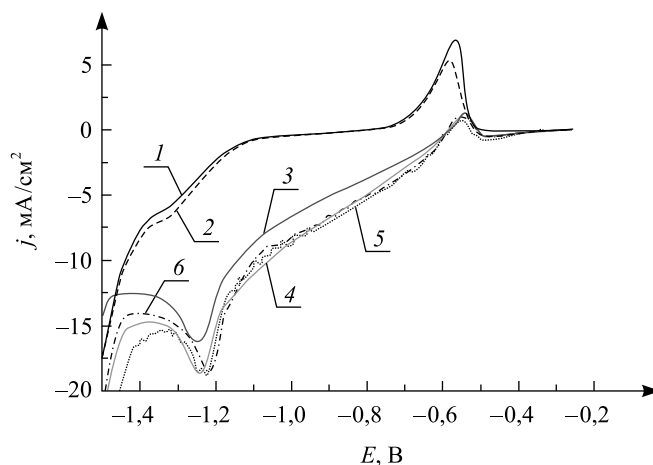


Рис. 1. Катодные ветви вольтамперограмм, отражающие поведение полированного стального электрода в растворах: фоновый электролит в отсутствие золя SnO_2 (1) и в присутствии золя SnO_2 (2); пирофосфатный электролит меднения в отсутствие золя SnO_2 (3) и в присутствии золя SnO_2 (4); пирофосфатный электролит меднения с добавкой FeSO_4 в отсутствие золя SnO_2 (5) и в присутствии золя SnO_2 (6)

Fig. 1. Cathodic branches of voltammograms demonstrating the behavior of polished steel electrode in solutions: background electrolyte in the absence (1) and in the presence of SnO_2 sol (2); copper plating pyrophosphate electrolyte in the absence (3) and in the presence of SnO_2 sol (4); copper plating pyrophosphate electrolyte containing FeSO_4 in the absence (5) and in the presence of SnO_2 sol (6)

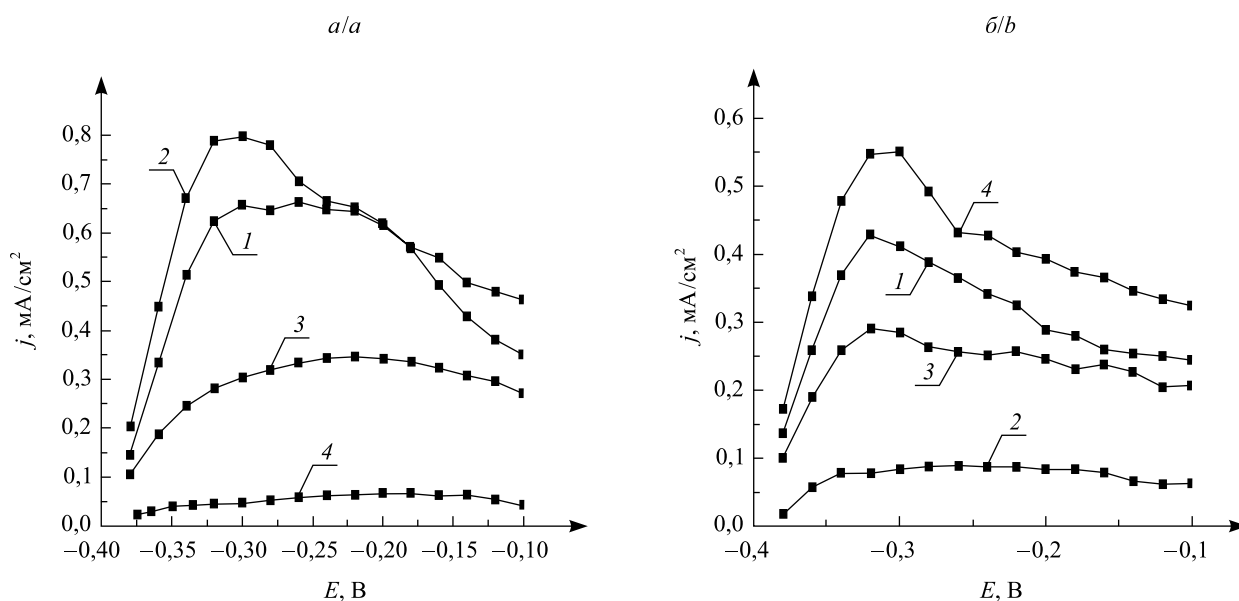


Рис. 2. Анодные ветви вольтамперограмм, демонстрирующие поведение стального электрода с медным покрытием толщиной 6 мкм в растворе H_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/л: покрытие получено из пирофосфатного электролита в отсутствие FeSO_4 (а), в присутствии FeSO_4 (б); 1 и 2 – плотность тока при осаждении покрытий 0,5 А/дм², 3 и 4 – плотность тока при осаждении покрытий 1 А/дм², 1 и 3 – без добавки SnO_2 , 2 и 4 – с добавкой SnO_2

Fig. 2. Anodic branches of voltammograms demonstrating the behavior of a steel electrode with a copper coating 6 μm thick in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution: coating obtained from pyrophosphate electrolyte in the absence (a) and in the presence of FeSO_4 (b); 1 and 2 – current density at electrodeposition 0.5 A/dm², 3 and 4 – current density at electrodeposition 1 A/dm², 1 and 3 – in the absence of SnO_2 , 2 and 4 – in the presence of SnO_2

и ионов железа(II) и без них. Медные покрытия, осажденные при плотности тока $0,5 \text{ A/dm}^2$ в отсутствие добавок (см. рис. 3, *a*), состоят из компактных агломератов зерен размером $1\text{--}3 \text{ мкм}$ (средний диаметр – $1,5 \text{ мкм}$). Покрытия, полученные при этой же плотности тока в присутствии золя в электролите, сформированы компактными агломератами зерен размером в пределах $0,5\text{--}2,0 \text{ мкм}$ (средний диаметр – $1,0 \text{ мкм}$) (см. рис. 3, *б*). На обоих рисунках четко видны границы между агломератами. На поверхности покрытий, полученных при плотности тока $0,5 \text{ A/dm}^2$ с добавлением в электролит FeSO_4 и золя SnO_2 , отчетливо различимы зерна размером $0,2\text{--}1,0 \text{ мкм}$ (средний размер – $0,5 \text{ мкм}$). Покрытия более мелкозернисты, зерна плотно упакованы, поверхность образцов более гладкая, чем в предыдущих двух случаях. Такая микроструктура покрытий объясняет их повышенную защитную способность (см. рис. 2, *б*).

СЭМ-фотографии поверхности медных покрытий, осажденных при плотности тока 1 A/dm^2 , допустимой в отсутствие ионов железа(II) в электролите, представлены на рис. 4.

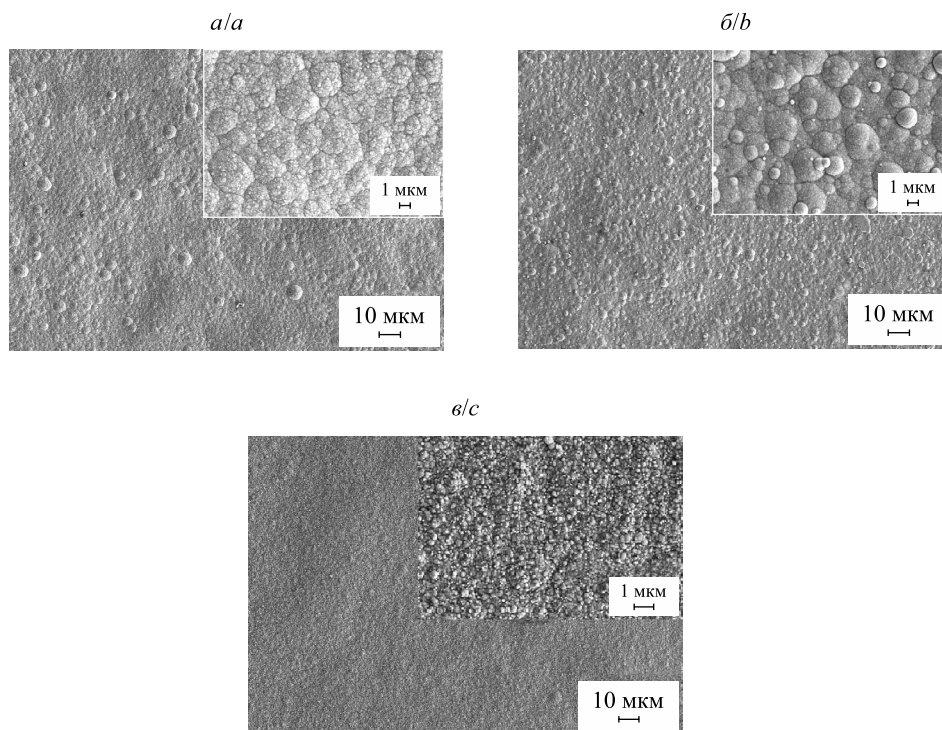


Рис. 3. СЭМ-фотографии медных покрытий, осажденных при плотности тока $0,5 \text{ A/dm}^2$:
из пирофосфатного электролита без добавок (*a*); из электролита с добавкой золя диоксида олова (*б*);
из электролита с добавками золя диоксида олова и ионов железа(II) (*в*)

Fig. 3. SEM images of copper coatings deposited at current density 0.5 A/dm^2 :
from pyrophosphate electrolyte without additives (*a*); from the electrolyte with tin dioxide sol (*b*);
from the electrolyte containing tin dioxide sol and iron(II) ions (*c*)

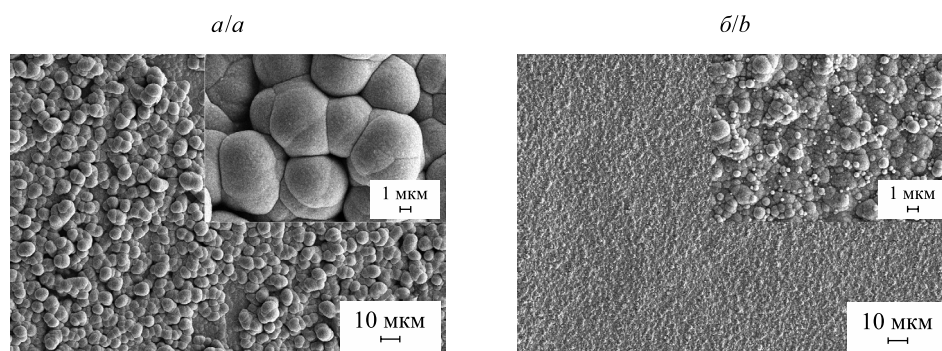


Рис. 4. СЭМ-фотографии медных покрытий, осажденных при плотности тока 1 A/dm^2
из пирофосфатного электролита без добавок (*a*); из электролита с добавкой золя диоксида олова (*б*)

Fig. 4. SEM images of copper coatings deposited at current density 1 A/dm^2
from pyrophosphate electrolyte without additives (*a*) and from the electrolyte containing tin dioxide sol (*b*)

Без добавки в электролите золя диоксида олова осаждаются значительно более крупнозернистые покрытия, чем при ее наличии (размер зерен 3–4 мкм против 0,7–1,0 мкм). Крупные зерна значительно менее плотно упакованы, что объясняет меньшую защитную способность медных покрытий, осажденных в отсутствие золя (см. рис. 4, а).

Следует отметить, что наличие золя диоксида олова и ионов железа(II) в пирофосфатном электролите меднения сказывается не только на микроструктуре и защитных свойствах покрытий, но и на их микротвердости (таблица).

Микротвердость покрытий, осажденных из электролита меднения
Microhardness of coatings deposited from copper plating electrolyte

Образец	Микротвердость, ГПа
0,5 А/дм ² в отсутствие SnO ₂ с добавкой 2 · 10 ⁻² моль/л Fe ²⁺	1,60
0,5 А/дм ² в присутствии SnO ₂ с добавкой 2 · 10 ⁻² моль/л Fe ²⁺	1,84
0,5 А/дм ² в отсутствие SnO ₂ и добавки Fe ²⁺	1,47

Среднее значение микротвердости покрытий, осажденных из электролита меднения с добавлением золя SnO₂ и ионов Fe²⁺, на 20 % выше, чем среднее значение микротвердости покрытий, полученных без добавок SnO₂ и ионов Fe²⁺, и на 8 % выше микротвердости покрытий, полученных из электролита меднения, содержащего ионы Fe²⁺, но в отсутствие золя SnO₂.

Заключение

Таким образом, на основе экспериментальных данных показано, что при осаждении меди из пирофосфатного электролита на электрохимически полированную сталь происходит растворение оксидной пленки железа, а затем восстановление железа(II) вместе с медью. Исследовано влияние ионов Fe²⁺ на свойства медных покрытий, полученных из пирофосфатного электролита меднения с добавкой и без добавки наночастиц золя SnO₂ в электролите. Введение добавки золя SnO₂ в электролит позволяет на порядок повысить защитную способность покрытий в случае осаждения их при плотности тока 1 А/дм², однако для достижения подобного эффекта в электролите, в котором произошло накопление ионов железа, необходимо снижать плотность тока до 0,5 А/дм². Медные покрытия, осажденные в присутствии добавки золя SnO₂ и накопленного в электролите железа(II), имеют мелкозернистую плотноупакованную микроструктуру и обладают микротвердостью на 20 % больше, чем осажденные без добавок.

Библиографические ссылки

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. 2-е изд. М., 2002.
2. Гамбург Ю. Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М., 2015.
3. Елинек Т. В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2014–2015 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24, № 4. С. 12–23.
4. Справочник по электрохимии / под ред. А. Сухотина. М. ; Л., 1981.
5. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н. Осаждение на алюминий покрытий из пирофосфатного электролита меднения, содержащего наночастицы оксида олова(IV) // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20, № 2. С. 22–31.
6. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н., Позняк С. К. Электрохимическое осаждение покрытий Cu – SnO₂ на алюминий // Свирид. чтения : сб. ст. Минск, 2013. Вып. 9. С. 121–131.
7. Конаков А. О., Воробьева Т. Н., Насонова Д. И. Влияние золя диоксида олова на процесс электрохимического осаждения и свойства медных покрытий на стали, цинке, алюминии и их сплаве // Свирид. чтения : сб. ст. Минск, 2016. Вып. 12. С. 76–88.
8. Hocheng H., Kao P. S., Chen Y. F. Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation // JMEPEG. 2001. Vol. 10. P. 414–418.
9. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников : ГОСТ ЕН 9450–76. Введ. 17.12.92. Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1992.
10. Федоров Ф. С. Электрохимическое получение сверхтонких покрытий железа и их сплавов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05. Саратов, 2010.

References

1. Vinogradov S. S. [Ecologically safe galvanic production]. 2nd ed. Moscow, 2002 (in Russ.).
2. Gamburg Y. D., Zangari Dzh. Teoriya i praktika elektroosazhdeniya metallov. Moscow, 2015 (in Russ.).
3. Jelinek T. V. Advances in metal finishing – an assessment of the international literature 2014–2015. *Electroplat. Surf. Treat.* 2016. Vol. 24, No. 4. P. 12–23 (in Russ.).
4. Sukhotin A. (ed.). [Handbook on electrochemistry]. Moscow ; Leningrad, 1981 (in Russ.).

5. Nasonova D. I., Vorobyova T. N. Copper electroplating on aluminium from pyrophosphate electrolyte containing SnO₂ nanoparticles. *Electroplat. Surf. Treat.* 2012. Vol. 20, No. 2. P. 22–31 (in Russ.).
6. Nasonova D. I., Vorobyova T. N., Poznyak S. K. [Electrochemical deposition of Cu – SnO₂ coatings on aluminium]. *Sviridovskie chten.* : sb. statei. Minsk, 2013. Issue 9. P. 121–131 (in Russ.).
7. Konakov A. O., Vorobyova T. N., Nasonova D. I. The effect of tin dioxide sol on the process of copper electrochemical plating and the properties of copper coating on steel, zinc, aluminium and their alloy. *Sviridovskie chten.* : sb. statei. Minsk, 2016. Issue 12. P. 76–88 (in Russ.).
8. Hocheng H., Kao P. S., Chen Y. F. Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation. *JMEPEG*. 2001. Vol. 10. P. 414–418.
9. [Measurement of microhardness by indenting diamond tips] : GOST EN 9450–76. Introd. 17.12.92. Minsk : Interstate Council on Standardization, Metrology and Certification : Belarusian State Institute of Standardization and Certification, 1992 (in Russ.).
10. Fedorov F. S. [Electrochemical production of ultrathin coatings of iron and their alloys] : diss. ... kandidata khim. nauk : 02.00.05. Saratov, 2010 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 03.04.2017.
Received by editorial board 03.04.2017.

УДК 621.762.244;628.9.03;628.955.9

СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ И СТЕКЛОКЕРАМИКИ $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$

Т. А. СОЛОМАХА¹⁾, Е. В. ТРЕТЬЯК¹⁾, Е. Е. ТРУСОВА²⁾

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

²⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13А, 220006, г. Минск, Беларусь

Предложен оригинальный метод синтеза порошков $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, исследованы их морфологические, структурные и спектрально-люминесцентные свойства. Получены легкоплавкие стекла $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$, и на их основе рассмотрен метод формирования стеклокерамики $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, которая может стать перспективной для использования в качестве трансформаторов УФ-составляющей солнечного спектра в синюю и красную области спектра при пассивной досветке растений.

Ключевые слова: люминесценция европия; иодид бария; стеклокерамика.

STRUCTURAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ POWDERS AND $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ GLASS-CERAMICS

T. A. SALAMAKHA^a, Y. V. TRATSIK^a, E. E. TRUSOVA^b

^aInstitute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

^bBelarusian State Technological University, Sviardlova Street, 13A, 220006, Minsk, Belarus
Corresponding author: T. A. Salamakha (tanja_313@mail.ru)

An original method of $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ powders synthesis has been developed in this work. The structural, morphological and spectral-luminescence properties of these powders has been researched. Low-melted glasses $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ and method of $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ glass-ceramics formation based on this glasses have been proposed. This glass-ceramics may be promising for use as a transformer of the solar spectrum UV component in the blue and red region of the spectrum in passive supplementary plants lighting.

Key words: europium luminescence; barium iodide; glass-ceramics.

Образец цитирования:

Соломаха Т. А., Третьяк Е. В., Трусова Е. Е. Структурные и люминесцентные свойства порошков $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ и стеклокерамики $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 43–49.

For citation:

Salamakha T. A., Tratsiak Y. V., Trusova E. E. Structural and luminescence properties $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ powders and $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ glass-ceramics. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 43–49 (in Russ.).

Авторы:

Татьяна Александровна Соломаха – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Евгений Владимирович Третьяк – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Екатерина Евгеньевна Трусова – кандидат технических наук; доцент кафедры технологии стекла и керамики факультета химической технологии и техники.

Authors:

Tatsiana Salamakha, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.
tanja_313@mail.ru
Yauhen Tratsiak, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.
slon.zhenya@gmail.com
Ekaterina Trusova, PhD (engineering); associate professor at the department of glass and ceramics technology, faculty of chemical technology and technique.
trusovakaterina@mail.ru

Введение

В настоящее время люминофоры находят применение в научно-технической деятельности: в системах освещения, приборостроении, физике высоких энергий, медицине, в сфере обеспечения национальной безопасности, геологоразведке, сельском хозяйстве и др. [1–3]. Одна из перспективных областей применения люминофоров – их использование в качестве люминесцентных трансформаторов, что прежде всего обусловлено возможностью модификации спектра в зависимости от поставленной цели. Важной задачей, где потенциал люминесцентных трансформаторов может быть раскрыт в полной мере, является досветка растений [4–7]. Известно, что в растениях присутствуют несколько типов пигментов (хлорофиллы, каротиноиды, фитохромы и т. д.), характеризующихся поглощением в двух различных областях спектра с максимумами 450 и 650 нм [4; 8]. В связи с этим для обеспечения роста растений и увеличения скорости вызревания плодов, как правило, используется активная досветка растений, основанная на использовании светодиодов, излучающих в синей и красной областях спектра. Однако помимо активной может применяться и пассивная досветка, которая заключается в преобразовании солнечного спектра за счет люминофоров, модифицирующих солнечный спектр в сторону увеличения интенсивностей в синей или красной области спектра. В качестве активатора для таких люминофоров могут быть использованы ионы Eu^{2+} и Eu^{3+} , полосы люминесценции которых приходятся на синюю и красную области спектра соответственно и относительные интенсивности которых могут быть скорректированы различным соотношением $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ в люминофоре. Ранее нами была показана возможность получения порошков иодида бария с различным соотношением ионов $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ при использовании $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ в качестве прекурсора и NH_4I – в качестве иодирующего агента [9]. Однако высокая гигроскопичность порошков иодидов накладывает определенные ограничения на их применение, особенно при высокой влажности. Указанный недостаток может быть нивелирован путем использования стеклокерамики на основе иодида бария с различным соотношением $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ для пассивной досветки растений.

Цель настоящей работы – исследование влияния концентрации иона-активатора на спектрально-люминесцентные свойства $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, разработка метода получения стеклокерамики на его основе, исследование структурных и люминесцентных свойств полученной стеклокерамики.

Методика эксперимента

В качестве исходных реагентов использовали $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 , NH_4I , H_3BO_3 , BaCO_3 квалификации «ч. д. а.».

Синтез прекурсора. $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ получали методом обратного осаждения. К подкисленному раствору $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ добавляли раствор $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ из расчета замещения 1; 3; 5 и 7 ат. % ионов Ba^{2+} на ионы Eu^{3+} . Полученную смесь нитратов при постоянном перемешивании прикапывали к осадителю – раствору NH_4HCO_3 (10 г/100 г H_2O). Полученный осадок $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ выделяли центрифугированием, промывали два раза дистиллированной водой, переносили в чашку Петри и сушили на воздухе при 80 °С.

Синтез $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$. В качестве базового способа получения $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ использовали двухстадийный метод, описанный в [9]. $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ получали термообработкой смеси порошков $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ и NH_4I в трубчатой печи в течение 30 мин при температуре 380 °С с предварительной продувкой этих порошков аргоном. Основное отличие от метода, приведенного в [9], заключалось в том, что смесь порошков $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ и NH_4I спекали при температуре 400 °С, а продувку аргоном осуществляли в течение всего синтеза.

Синтез легкоплавких стекол. Для получения стеклянной матрицы, в состав которой входит $31\text{BaO} - 69\text{B}_2\text{O}_3$ (мас. %), в качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 и H_3BO_3 . Чтобы компенсировать улетучивание борной кислоты, ее брали с 15 % избытком. Синтез стекол проводили в фарфоровых тиглях в электрической печи при 1000 °С, с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Выработку стекол осуществляли путем отливки расплава на металлическую плиту. Полученные стекла были прозрачными и бесцветными, температура их размягчения составляла ~530 °С.

Получение стеклокерамики $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$. Смесь $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ с тонко измельченным стеклом $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ в соотношении 10 мас. % $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ (образец I) и 13 мас. % $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ (образец II) помещали в кварцевую трубку, через которую в течение 15 мин продували аргон. После этого трубку укладывали в трубчатую печь, нагретую до 200 °С, и выдерживали в течение 15 мин для удаления кристаллизационной воды, затем прогревали еще 30 мин при температуре 900 °С. Оба образца стеклокерамики извлекали из трубки и быстро охлаждали на воздухе.

Методы исследования

Рентгенограммы исследуемых порошков и стеклокерамики записывали на рентгеновском дифрактометре Empyrean (Нидерланды) с использованием CuK_α -излучения. Для предотвращения контакта

образцов $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ с парами воды из воздуха их помещали в держатель между двумя полиэтиленовыми пленками, которые на рентгенограмме проявляются рефлексами с максимумами при 2θ , равном $21,5^\circ$ и $23,6^\circ$.

Морфологию порошков и размер частиц в них изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 (Германия).

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции порошков и стеклокерамики регистрировали на спектрофлуориметрах СДЛ-2 (Россия) и FluoroMax-2 (Япония), исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Все спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции записывали при температуре 298 К.

Результаты исследования и их обсуждение

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1, а), порошки $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$, независимо от концентрации иона-активатора, состоят преимущественно из сферических, близких по размеру агрегатов плотноупакованных тонких палочкообразных частиц длиной $\sim 0,5$ мкм. Средний размер агрегатов составляет 1,8 мкм. Строение агрегатов позволяет предположить, что их формирование протекает по механизму коллоидной агрегации [10–12].

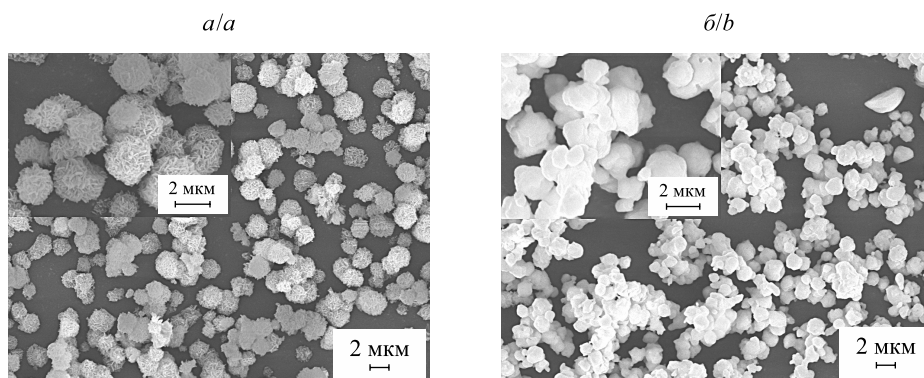


Рис. 1. СЭМ-снимки образцов $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (а) и $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ (б)
Fig. 1. SEM images of $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (a) and $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ (b) samples

На основании данных СЭМ, из рис. 1, б, видно, что в процессе синтеза формируемые порошки $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ наследуют морфологию порошков прекурсоров. Так, порошки $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ состоят преимущественно из сферических частиц со средним размером 1,4 мкм. Наблюдаемое различие в размерах агрегатов $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ и $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ и морфологии их поверхности обусловлено формированием последних.

Рентгенограмма образца $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, выполненная через 24 ч после его получения, приведена на рис. 2. Установлено, что данный образец представляет собой смесь кристаллогидратов иодида бария с преобладанием $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [PDF 31–0145]. Рефлексы для $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [PDF 39–1300] и BaCO_3 [PDF 45–1471] характеризуются слабой интенсивностью, что указывает на их незначительное содержание. Добавка ионов Eu^{3+} не оказывает существенного влияния на фазовый состав образца.

Получение образца BaI_2 в виде кристаллогидрата, вероятно, обусловлено взаимодействием формирующегося иодида с парами H_2O , выделяющимися в процессе синтеза $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$.

Присутствие на рентгенограмме рефлексов для BaCO_3 определяется как неполным взаимодействием прекурсора в процессе синтеза, так и возможной карбонизацией уже образовавшегося иодида выделяющимся в процессе синтеза углекислым газом.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции полученных образцов $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ с различной концентрацией ионов активатора представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, а, спектры возбуждения люминесценции образцов $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, независимо от концентрации иона-активатора, носят сложный характер и обусловлены переходами, характерными как для ионов Eu^{2+} (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow 4\text{f}^65\text{d}$, 320 нм (длина волны перехода λ)), так и для Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, 305 нм; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$, 355 нм; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, 380 нм; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, 395 нм). Смещение результирующего максимума полосы возбуждения люминесценции, по-видимому, обусловлено изменением относительных интенсивностей (I) полос возбуждения для ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} вследствие изменения их относительных концентраций с увеличением концентрации иона-активатора.

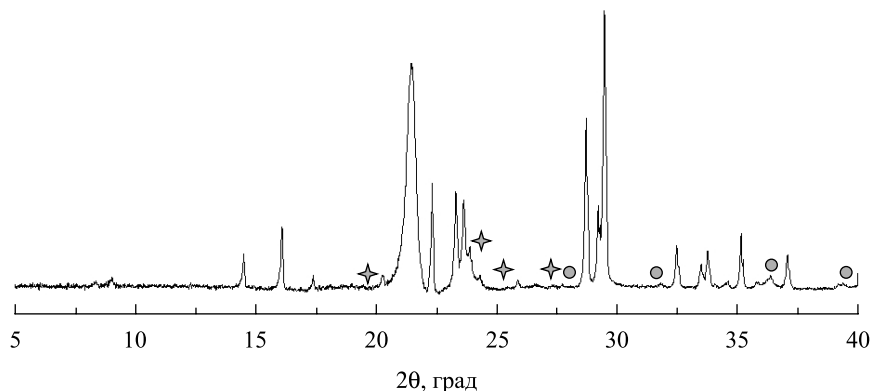


Рис. 2. Рентгенограмма порошка $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$.
Не относящиеся к $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ [PDF 31-0145] рефлексы обозначены:
◆ – $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [PDF 39-1300]; ○ – BaCO_3 [PDF 45-1471].
Рефлексы при 2θ , равном $21,5^\circ$ и $23,6^\circ$, относятся к полиэтилену

Fig. 2. X-ray pattern of $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ powders.
Non – $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ [PDF 31-0145] reflexes are designated as:
◆ – $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [PDF 39-1300], ○ – BaCO_3 [PDF 45-1471].
Reflexes at 2θ equal 21.5° and 23.6° , refer to polyethylene

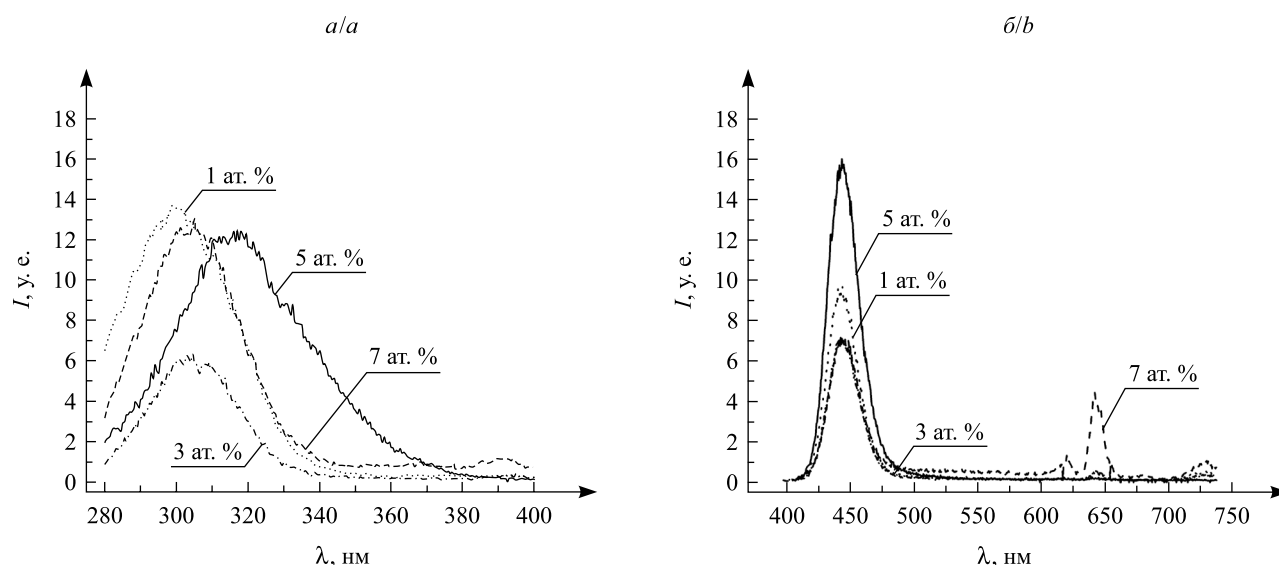


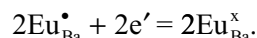
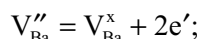
Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}} \sim 425 \text{ нм}$) (а) и спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} \sim 316 \text{ нм}$) (б) образцов $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, полученных при $t = 400^\circ \text{C}$, соотношении компонентов 1:1 и различной концентрации ионов активатора Eu^{3+} (ат. %) по замещенному иону Ba^{2+}

Fig. 3. Luminescence excitation spectra ($\lambda_{\text{reg}} \sim 425 \text{ nm}$) (a) and luminescence ($\lambda_{\text{ex}} \sim 316 \text{ nm}$) (b) of $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ samples obtained at $t = 400^\circ \text{C}$, component ratio 1:1 and different concentration of the activator ion Eu^{3+} on the substituted Ba^{2+} ion

На спектрах люминесценции порошков $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ с различной концентрацией ионов Eu^{3+} наблюдается набор полос, характерных для ионов как Eu^{2+} , так и Eu^{3+} . Интенсивность указанных полос определяется концентрацией иона активатора: с возрастанием концентрации ионов Eu^{3+} от 1 до 5 ат. % сначала наблюдается относительное увеличение интенсивности полосы, характерной для ионов Eu^{2+} ($\lambda_{\text{макс}} = 425 \text{ нм}$, соответствует переходу $4f - 5d$ для иона Eu^{2+}), которая достигает максимума для образца BaI_2 с 5 ат. % ионов Eu^{3+} . Дальнейшее увеличение концентрации ионов Eu^{3+} до 7 ат. % приводит к росту интенсивности полос люминесценции при 600; 625; 665 и 710 нм, соответствующих ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_3$ и ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ излучательным переходам ионов Eu^{3+} .

Наличие на спектрах люминесценции полос, характерных для ионов Eu^{2+} , по-видимому, обусловлено образованием Eu^{2+} в процессе синтеза $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{3+}$. Причинами образования Eu^{2+} могут быть как разложение EuI_3 , образующегося в процессе термообработки на EuI_2 и I_2 , так и вхождение ионов Eu^{3+}

в кристаллическую структуру BaI_2 на позиции ионов Ba^{2+} [13; 14]. Вероятный механизм такого вхождения, сопровождаемого изменением степени окисления ионов Eu^{3+} , может быть представлен следующим образом:



В целом эффект перехода Eu^{3+} в Eu^{2+} требует дальнейшего изучения и может представлять интерес для практического использования таких материалов при генерации свечения псевдобелого цвета.

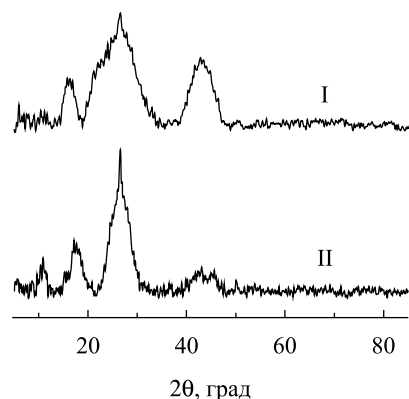


Рис. 4. Рентгенограммы образцов стеклокерамики I и II

Fig. 4. X-ray patterns of glass ceramic samples I and II

Для защиты получаемых порошков $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ от контакта с парами воды из окружающей среды была предпринята попытка получения стеклокерамики $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ на их основе. На рентгенограммах образцов стеклокерамики I и II (рис. 4) наблюдаются уширенные рефлексы, характерные только для кристаллогидратов иодида бария – $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [PDF 39–1300].

Присутствие на рентгенограмме рефлексов, характерных для кристаллогидрата BaI_2 , обусловлено процессом гидратации образцов парами воды из воздуха, а большая ширина дифракционных пиков – уменьшением размера частиц $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ вследствие их растворения стеклянной матрицей.

Спектры люминесценции образцов стеклокерамики I и II представлены на рис. 5. Спектры люминесценции регистрировали при длине волны ($\lambda_{\text{возб}}$), равной 320; 350 и 390 нм, соответствующим характерным для ионов Eu^{2+} ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow 4\text{f}^65\text{d}$, 320 нм) и Eu^{3+} ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$, 355 нм; $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, 395 нм) переходам. Полоса возбуждения при 390 нм также соответствует полосе высвечивания УФ-светодиодов.

На спектрах люминесценции образцов I и II (см. рис. 5) наблюдается набор полос, соответствующих переходам $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (420 нм) ионов Eu^{2+} и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (580–585 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (650 нм), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (700 нм) ионов Eu^{3+} . Синий сдвиг полосы люминесценции, характерной для ионов Eu^{2+} , с уменьшением количества $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ в стеклокерамике, по-видимому, обусловлен изменением силы кристаллического поля ионов Eu^{2+} , происходящим в результате перехода ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} из BaI_2 в стеклянную матрицу в процессе формирования стеклокерамики.

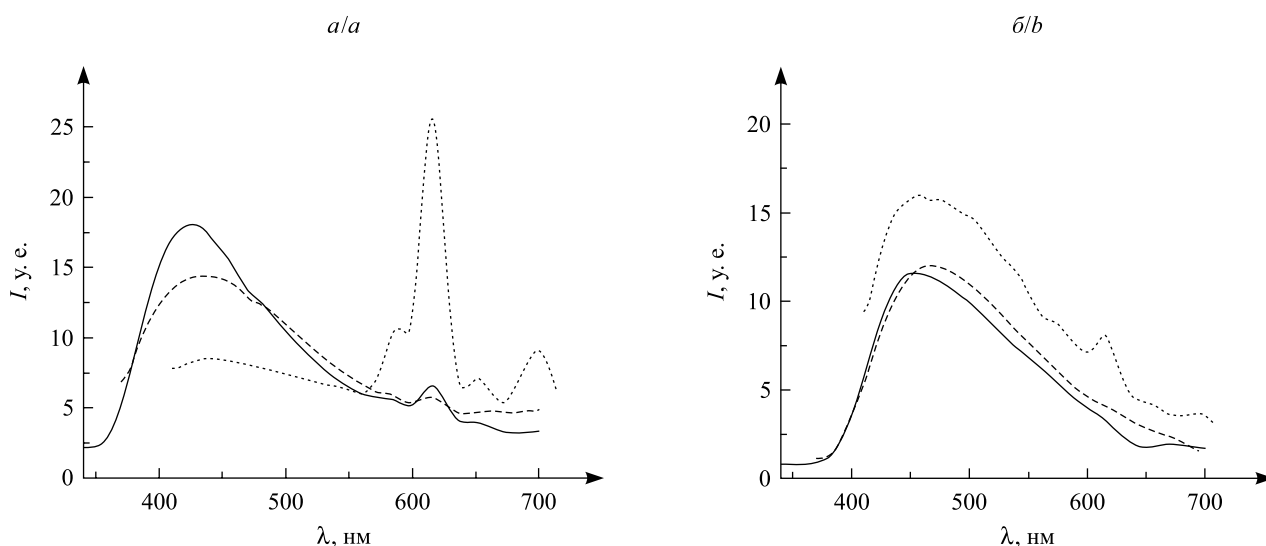


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов стеклокерамики I (а) и II (б):
1 – $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм; 2 – $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм; 3 – $\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм

Fig. 5. Luminescence spectra of glass ceramic samples I (a) and II (b):
1 – $\lambda_{\text{ex}} = 320$ нм; 2 – $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм; 3 – $\lambda_{\text{ex}} = 390$ нм

Заклучение

Таким образом, при использовании двухстадийного синтеза получены порошки $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ с различной концентрацией иона-активатора и исследованы их морфологические, структурные и спектрально-люминесцентные свойства. Было установлено, что получаемые порошки представляют собой сферические агрегаты, в состав которых входит $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с незначительным содержанием $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и BaCO_3 . На спектрах люминесценции получаемых образцов $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ наблюдаются полосы, характерные для ионов как Eu^{2+} , так и Eu^{3+} , соотношение между которыми определяется концентрацией иона-активатора, – доля ионов Eu^{3+} возрастает с увеличением концентрации иона-активатора. Максимальная интегральная интенсивность полосы люминесценции, свойственная для ионов Eu^{2+} , достигается при использовании 5 ат. % ионов Eu^{3+} по замещенному иону Ba^{2+} .

На основе синтезированных порошков $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ и легкоплавкого стекла, состоящего из $31\text{BaO} - 69\text{V}_2\text{O}_3$ (мас. %), получена стеклокерамика $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, исследованы ее структурные и спектрально-люминесцентные свойства. Данными рентгенофазового анализа подтверждено сохранение иодида бария в стеклокерамике. На спектрах люминесценции образцов стеклокерамики присутствуют полосы, характерные для ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} . Полученные образцы стеклокерамики могут оказаться перспективными для использования в качестве трансформаторов УФ-составляющей солнечного спектра в синюю и красную области спектра при пассивной досветке растений.

Библиографические ссылки

1. Faoite D., Hanlon L., Roberts O., et al. Development of glass-ceramic scintillators for gamma-ray astronomy // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 620, № 1. P. 012002.
2. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D Trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection // *Adv. Opt. Mater.* 2015. Vol. 3, issue 4. P. 463–481.
3. Moses W. W. Current trends in scintillator detectors and materials // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section A: Accelerators, Spectrom., Detect. Associated Equip.* 2002. Vol. 487, issues 1–2. P. 123–128.
4. Протасова Н. Н. Светокультура как способ выявления потенциальной продуктивности растений // *Физиология растений.* 1987. Т. 34, № 4. С. 812–822.
5. Apparatus for promoting plant growth with artificial light : пат. 4078169 США, US 05/716,763 / J. D. Armstrong ; заявитель J. D. Armstrong ; заявл. 23.08.1976 ; опубл. 07.03.1978 / Бюро по патентам и товарным знакам США. 1978.
6. Бахарев И., Прокофьев А., Туркин А. и др. Применение светодиодных светильников для освещения теплиц: реальность и перспективы // *Совр. технологии автоматизации.* 2010. № 2. С. 76–82.
7. Корепанов И. В., Омирова Н. И., Омархан А. III. Светодиодный облучатель для теплиц // *Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении : сб. тр. междунар. конф. (Томск, 9–11 июня 2016 г.).* Томск, 2016. С. 372–377.
8. Naichia Y., Chung J.-P. High-brightness LEDs – Energy efficient lighting sources and their potential in indoor plant cultivation // *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2009. Vol. 13, issue 8. P. 2175–2180.
9. Третьяк Е. В., Шевченко Г. П., Соломаха Т. А. и др. Влияние морфологии прекурсора на структурные и спектрально-люминесцентные свойства $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53, № 3. С. 296–301.
10. Antipov A. A., Shchukin D. G., Fedutik Y., et al. Carbonate microparticles for hollow polyelectrolyte capsules fabrication // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003. Vol. 224, issues 1–3. P. 175–183.
11. Geng X., Liu L., Jiang J., et al. Crystallization of CaCO_3 Mesocrystals and complex aggregates in a mixed solvent media using polystyrene sulfonate as a crystal growth modifier // *Cryst. Growth & Des.* 2010. Vol. 10, issue 8. P. 3448–3453.
12. Yu S.-H., Colfen H., Hu A.-W., et al. Complex spherical BaCO_3 superstructures self-assembled by a facile mineralization process under control of simple polyelectrolytes // *Cryst. Growth & Des.* 2004. Vol. 4, issue 1. P. 33–37.
13. Luo Q., Qiao X., Fan X., et al. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals // *J. Non-Crystalline Solids.* 2008. Vol. 354, issues 40–41. P. 4691–4694.
14. Lian Z., Wang J., Lv Y., et al. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ glasses // *J. Alloys and Compounds.* 2007. Vol. 430, issues 1–2. P. 257–261.

References

1. Faoite D., Hanlon L., Roberts O., et al. Development of glass-ceramic scintillators for gamma-ray astronomy. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 620, No. 1. P. 012002.
2. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D Trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. *Adv. Opt. Mater.* 2015. Vol. 3, issue 4. P. 463–481. DOI: 10.1002/adom.201400571.
3. Moses W. W. Current trends in scintillator detectors and materials. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section A: Accelerators, Spectrom., Detect. Associated Equip.* 2002. Vol. 487, issues 1–2. P. 123–128. DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00955-5.
4. Protasova N. N. [Light culture as a way to identify the potential productivity of plants]. *Fiziol. rast.* 1987. Vol. 34, No. 4. P. 812–822 (in Russ.).
5. Apparatus for promoting plant growth with artificial light : пат. 4078169 U. S., US 05/716,763. J. D. Armstrong ; declarer J. D. Armstrong ; decl. 23.08.1976 ; publ. 07.03.1978. U. S. Patent and Trademark Office. 1978.
6. Bakharev I., Prokof'ev A., Tyrkin A., et al. [Application of LED lighting for greenhouse lighting: reality and prospects]. *Sovrem. tekhnol. avtom.* 2010. No. 2. P. 76–82 (in Russ.).

7. Korepanov I. V., Omirova N. I., Omarkhan A. Sh. [LED irradiator for greenhouses]. *Materialy i tekhnologii novykh pokolenii v sovremennom materialovedenii* : sb. tr. mezhdunar. konf. (Tomsk, 9–11 June, 2016). Tomsk, 2016. P. 372–377 (in Russ.).
8. Naichia Y., Chung J.-P. High-brightness LEDs – Energy efficient lighting sources and their potential in indoor plant cultivation. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2009. Vol. 13, issue 8. P. 2175–2180.
9. Tret'yak E. V., Shevchenko G. P., Solomakha T. A., et al. [Effect of precursor morphology on the structural properties, optical absorption and luminescence of $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$]. *Neorg. Materialy [Inorg. Mater.]*. 2017. Vol. 53, No. 3. P. 296–301 (in Russ.).
10. Antipov A. A., Shchukin D. G., Fedutik Y., et al. Carbonate microparticles for hollow polyelectrolyte capsules fabrication. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. Vol. 224, issues 1–3. P. 175–183. DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00195-X.
11. Geng X., Liu L., Jiang J., et al. Crystallization of CaCO_3 Mesocrystals and complex aggregates in a mixed solvent media using polystyrene sulfonate as a crystal growth modifier. *Cryst. Growth & Des.* 2010. Vol. 10, issue 8. P. 3448–3453. DOI: 10.1021/cg100206y.
12. Yu S.-H., Colfen H., Hu A.-W., et al. Complex spherical BaCO_3 superstructures self-assembled by a facile mineralization process under control of simple polyelectrolytes. *Cryst. Growth & Des.* 2004. Vol. 4, issue 1. P. 33–37. DOI: 10.1021/cg0340906.
13. Luo Q., Qiao X., Fan X., et al. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals. *J. Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, issues 40–41. P. 4691–4694. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.
14. Lian Z., Wang J., Lv Y., et al. The reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} in air and luminescence properties of Eu^{2+} activated $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *J. Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 430, issues 1–2. P. 257–261. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.05.002.

Статья поступила в редколлегию 27.03.2017.
Received by editorial board 27.03.2017.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В МЕЗОПОРИСТОМ ДИОКСИДЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОМ ОКИСЛЕНИЕМ КАРБИДА ТИТАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ, МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Е. А. ОВОДОК*¹⁾, *М. И. ИВАНОВСКАЯ*¹⁾,
*С. К. ПОЗНЯК*¹⁾, *Т. В. ГАЕВСКАЯ*¹⁾, *И. И. АЗАРКО*²⁾

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

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

Методом электронного парамагнитного резонанса исследована природа парамагнитных центров и радикальных форм примесей в диоксиде титана (TiO_2), полученном путем окисления карбида титана азотной кислотой и последующего прогрева в различных условиях. Установлено наличие в TiO_2 после прогрева на воздухе парамагнитных форм NO_2 , NO_2^- , NO , O_3^- и в небольшом количестве $\cdot\text{C}\equiv$. Прогрев в аргоне приводит к появлению Ti^{3+} и большого количества C-содержащих радикалов, характерных для аморфного углерода. Рассмотрены процессы формирования парамагнитных центров и радикалов в TiO_2 .

Ключевые слова: мезопористый TiO_2 ; электронный парамагнитный резонанс; C- и N-содержащие парамагнитные центры.

Образец цитирования:

Оводок Е. А., Ивановская М. И., Позняк С. К., Гаевская Т. В., Азарко И. И. Исследование парамагнитных центров в мезопористом диоксиде титана, полученном окислением карбида титана азотной кислотой, методом электронного парамагнитного резонанса // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 50–58.

For citation:

Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Poznyak S. K., Gaevskaya T. V., Azarko I. I. EPR study of paramagnetic centers in mesoporous titanium dioxide prepared by nitric acid oxidation of titanium carbide. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 50–58 (in Russ.).

Авторы:

Евгений Андреевич Оводок – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

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

Сергей Кондратьевич Позняк – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Игорь Иосифович Азарко – кандидат физико-математических наук; заведующий научно-исследовательской лабораторией физики и техники полупроводников при кафедре физики полупроводников и нанoeлектроники физического факультета.

Authors:

Evgeni Ovodok, researcher at the laboratory of thin films chemistry.

ovodokea@gmail.com

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

ivanovskaya@bsu.by

Sergey Poznyak, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

poznyak@bsu.by

Tatiana Gaevskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

gaevskayav@bsu.by

Igor Azarko, PhD (physics and mathematics); head of the research laboratory of semiconductor physics and technology at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

azarko@bsu.by

EPR STUDY OF PARAMAGNETIC CENTERS IN MESOPOROUS TITANIUM DIOXIDE PREPARED BY NITRIC ACID OXIDATION OF TITANIUM CARBIDE

*E. A. OVODOK^a, M. I. IVANOVSKAYA^a,
S. K. POZNYAK^a, T. V. GAEVSKAYA^a, I. I. AZARKO^b*

^a*Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus*

^b*Belarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus*

Corresponding author: E. A. Ovodok (ovodokea@gmail.com)

Paramagnetic defects and radical forms of impurities in titanium dioxide, prepared from TiC by nitric acid oxidation and subsequent calcination in different conditions, have been studied by EPR. The presence of NO₂, NO₂⁻, NO, O₃ and •C≡ paramagnetic species in the TiO₂ powder annealed in air was found. Heat treatment of the as-prepared TiO₂ in argon leads to the formation of Ti³⁺ ions and large amount of C-containing radicals, which are characteristic of amorphous carbon. Processes responsible for appearance of paramagnetic centers and radicals in the TiO₂ samples during synthesis were considered.

Key words: mesoporous TiO₂; EPR; C- and N-containing paramagnetic centers.

Введение

Диоксид титана с высокой адсорбционной емкостью, активный в обесцвечивании красителя, был получен путем окисления карбида титана азотной кислотой [1]. Методами инфракрасной (ИК) и рамановской спектроскопии было установлено, что в формировании наночастиц диоксида титана и мезопористой структуры порошка существенную роль играют азот- и углеродсодержащие примеси, включаемые в состав продукта в процессе синтеза и термообработки [2]. Результаты рамановской спектроскопии указывают на несовершенство структуры анатаза, искажение симметрии октаэдров [TiO₆] и наличие графитоподобных циклических структур и кластеров углерода с *sp*²- и *sp*³-связями. Из данных ИК-спектроскопии следует наличие в координационном окружении Ti⁴⁺ ионных состояний – групп OH⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, COO⁻, а также комплексов Ti – CO с разной координацией лигандов. Из указанных ионных группировок при термообработке могут возникать те или иные радикальные формы N- и C-содержащих парамагнитных центров (ПЦ). Кроме того, в восстановительных условиях возможно появление парамагнитного состояния Ti³⁺ и анион-радикальных форм кислорода.

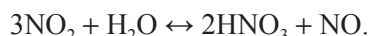
Цель настоящей работы – установить природу парамагнитных дефектов и радикальных форм примесей в диоксиде титана, полученном путем окисления карбида титана азотной кислотой и прогрева в заданных условиях.

Материал и методика исследования

Диоксид титана получали окислением карбида титана азотной кислотой при нагревании до 70 °С по методике [3]. Процесс получения диоксида титана по данной методике может быть представлен формальным уравнением



В качестве промежуточных реагентов в процессе синтеза появляются CO и NO:



Полученный продукт TiO₂·H₂O с адсорбированными примесями тщательно промывали в этаноле, высушивали на воздухе, прогревали на воздухе при 200 °С (образец Т-200), при 400 °С (образец Т-400) и в аргоне (образец Т-400-Ar).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) записывали при 77 и 298 К на спектрометре VARIAN (США) на частоте 9,35 ГГц (X-диапазон). Мощность СВЧ-излучения изменяли в диапазоне 5–15 мВт, амплитуду модуляции от 1 до 2 Гц – при частоте модуляции 25 кГц. Значения g-факторов и концентрацию ПЦ определяли относительно эталонов: g-факторы – относительно

положения линий сверхтонкой структуры (СТС) центров Mn^{2+} в MgO ; концентрацию ПЦ (N_x) – относительного угольного эталона – при одинаковых условиях записи спектров образца и эталона по формуле $N_x = N_{эт} \cdot I_x \cdot (\Delta B_x)^2 / I_{эт} \cdot (\Delta B_{эт})^2$, где I – высота сигнала; ΔB – полуширина сигнала. Образцы являются ультрадисперсными и занимают большой объем при небольшой массе. Поэтому спектры записывали от небольшого количества вещества (20 или 40 мг), которое не превышало рабочего объема резонатора, что существенно снижало пороговую чувствительность и разрешение всех линий спектра, прежде всего малой интенсивности линий СТС.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты анализа спектров ЭПР исследованных образцов приведены в табл. 1, где указаны параметры сигналов и предположительная природа ПЦ.

Таблица 1

Данные ЭПР образцов TiO_2 , полученных из TiC и прогретых в разных условиях

Table 1

The EPR data for TiO_2 samples, which were obtained from TiC and heated under different conditions

Образец	Условия получения	Параметры спектра		Природа сигнала
		298 К	77 К	
T-200	$TiC + HNO_3$, 200 °C, воздух	$g = 2,002$; $^N A = 5,6$ мТл $g = 2,002$; $^N A = 2,5$ мТл $g_{iso} = 2,002$	$g_{iso} = 2,002$ $g_{\perp} = 2,002$; $g_{\parallel} = 1,94$ $^N A_{\perp} = 1,5$ мТл	$\cdot NO_2$ $\cdot C \equiv$ $NO_2^{2-} (\cdot NO)$
T-400	$TiC + HNO_3$, 400 °C, воздух	$g = 2,002$; $^N A = 3,7$ мТл $g = 2,002$; $^N A = 1,6$ мТл $^N a = 1,6$ мТл	$g = 2,002$; $^N A = 3,7$ мТл $^1 g_{\perp} = 2,002$; $^1 g_{\parallel} = 1,94$ $^2 g_{\parallel} = 2,009$; $^2 g_{\perp} = 2,002$	$\cdot NO_2$ NO_2^{2-} $NO \cdot$ O_3^-
T-400-Ar	$TiC + HNO_3$, 400 °C, аргон	$g = 2,002$; $\Delta B = 0,5$ мТл	$g = 2,002$; $\Delta B = 0,6$ мТл $g = 1,93$; $\Delta B = 2,7$ мТл	$\cdot C \equiv$ Ti^{3+}

Спектры ЭПР, записанные при 298 К. В спектре образца T-200 наблюдали сигнал с центральной линией при $g = 2,002$, полушириной $\Delta B = 0,5$ мТл и слабовыраженными боковыми уширенными линиями (рис. 1).

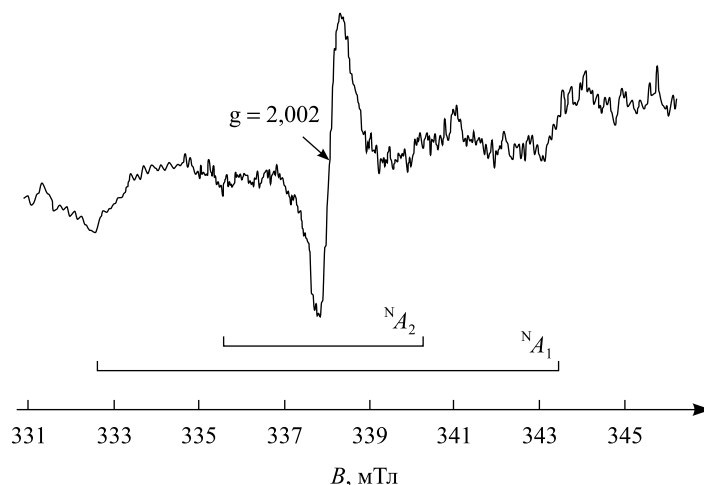


Рис. 1. ЭПР-спектр образца T-200, записанный при 298 К

Fig. 1. EPR spectrum of T-200 sample. The spectrum was recorded at 298 K

Спектр такой формы можно рассматривать как два сигнала триплетной формы с центральной линией при $g = g_e$ и двойным набором СТС. Такие сигналы могут быть отнесены к азотсодержащим радикалам с одним неспаренным электроном ($s = 1/2$) и СТС от ^{14}N (ядерный спин $I = 1$, количество линий в спектре $n = 2I + 1$, содержание ^{14}N составляет 99,635 %) [4]. Одна из констант СТС $^N A_1 = 2,5 \pm 0,1$ мТл, вторая (более интенсивная) – $^N A_2 = 5,6 \pm 0,1$ мТл. Общая концентрация ПЦ с учетом линий СТС составляет $4 \cdot 10^{16}$ спин/г.

Интенсивность центральной линии сигнала в спектре Т-200 значительно превышает интенсивность боковых компонент СТС относительно теоретически ожидаемой для ПЦ, содержащих один неспаренный электрон на атоме ^{14}N . Ввиду этого нельзя исключить наличие в центральной части спектра дополнительного сигнала, относящегося к ПЦ иной химической природы. Это может быть углеродный радикал $\cdot\text{C}\equiv$, поскольку из данных рамановской спектроскопии следует наличие в образце малого количества углерода с sp^2 - и sp^3 -связями [2]. В явном виде сигнал таких ПЦ регистрируется в спектре образца Т-400-Аг, прогретого в аргоне (рис. 2).

В спектре образца Т-400 наблюдали сигнал примерно такой же формы, что и в спектре образца Т-200, но меньшей почти в два раза интенсивности. Сигнал также имеет двойной набор компонент СТС, но с меньшим расщеплением: $^N A_1 = 1,6 \pm 0,1$ мТл, $^N A_2 = 3,7 \pm 0,1$ мТл.

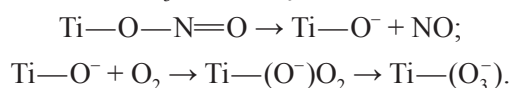
После прогрева в аргоне в спектре образца Т-400-Аг регистрировали высокоинтенсивный одиночный сигнал симметричной формы с $g = 2,002$ и $\Delta B = 0,5$ мТл (см. рис. 2). Концентрация ПЦ составляет $(5\text{--}10) \cdot 10^{17}$ спин/г. Несомненно, сигнал такой формы без СТС и с указанными параметрами g и ΔB относится к углеродсодержащим радикалам $\cdot\text{C}\equiv$, появления которых следует ожидать при прогреве в восстановительной атмосфере из углеродсодержащих продуктов химического превращения карбида. Такой же одиночный сигнал при $g = g_e$ дают и F -центры (или S -центры), которые в TiO_2 могут возникать при прогреве в отсутствие кислорода. Однако их резонанс не регистрируется в спектрах ЭПР при комнатной температуре, что позволяет относить этот сигнал к радикалам $\cdot\text{C}\equiv$.

Спектры ЭПР, записанные при 77 К. Интенсивность наблюдаемых сигналов при понижении температуры записи спектров возрастает, что вполне ожидаемо, поэтому при 77 К становятся разрешимыми дополнительно некоторые линии СТС, не наблюдаемые при комнатной температуре.

В спектре образца Т-200 отмечается сигнал такой же формы – с $g = 2,002$ и слабыми линиями СТС, что и при комнатной температуре, линии СТС разрешаются хуже, величина расщепления уменьшается и появляется сигнал малой интенсивности при $g = 1,94$; интенсивность центральной линии при этом немного возрастает. Линия при $g = 1,94$ не может быть компонентой СТС, так как величина $^N A$ при этом была бы слишком велика (10,5–11,0 мТл), что значительно превышает теоретически возможную величину $^N A = 6,7$ мТл для радикалов с неспаренным электроном на ^{14}N [4]. По этой причине следует предположить наличие дополнительного, аксиальной формы сигнала с $g_{\perp} = 2,002$, $^N A_{\perp} = 1,5$ мТл, $g_{\parallel} = 1,942$. Сигнал аксиальной формы с указанными параметрами относят к радикалам $\text{NO}_2^{\cdot-}$ или $\cdot\text{NO}$ [5].

Центральная линия в спектре образца Т-400 по интенсивности значительно (в три раза) выше в сравнении со слабыми линиями СТС (рис. 3). Такое изменение интенсивности и формы триплетного сигнала может указывать на появление в области $g = g_e$ дополнительных линий резонанса, не имеющих линий СТС от ^{14}N и не регистрируемых при 298 К. Эти факторы, а также наблюдаемое уширение спектра в области $g > g_e$ позволяют предположить, что в спектре образца Т-400 регистрируются сигналы, компоненты которых накладываются на центральную линию первого сигнала.

Из наблюдаемого спектра можно выделить два сигнала: рассмотренный выше сигнал (№ 1) с $g = 2,002$ и константой СТС $^N A = 3,7$ мТл и с $^1 g_{\perp} = 2,002$, $^N A_{\perp} = 1,5$ мТл, $^2 g_{\parallel} = 1,94$, а также дополнительный сигнал (№ 2) аксиальной формы со слабовыраженной компонентой $^1 g_{\parallel} = 2,009$ и интенсивной компонентой $^2 g_{\perp} = 2,002$. Первый сигнал, как отмечено выше, обусловлен радикалами NO_2 , второй сигнал, согласно [6], может быть отнесен к радикалу $\text{O}_3^{\cdot-}$, который возникает при адсорбции молекулярного кислорода на центре O^- . Центры O^- формируются в нестехиометрических оксидах металлов, в том числе и в диоксиде титана [7]. Образование ПЦ $\text{O}_3^{\cdot-}$ в исследуемой системе можно представить в виде схемы



Главным продуктом десорбции газов с поверхности оксида, покрытого хемосорбированным NO , является N_2 . По данным термического анализа, наиболее быстрый выход азота в газовую фазу наблюдается при 210–280 °С. С учетом этого можно ожидать наличия адсорбированного в порах NO в образце Т-200 и его отсутствия в образце Т-400, так как после разложения NO и удаления N_2 на поверхности TiO_2 регистрируются сигналы $\text{O}_3^{\cdot-}$:



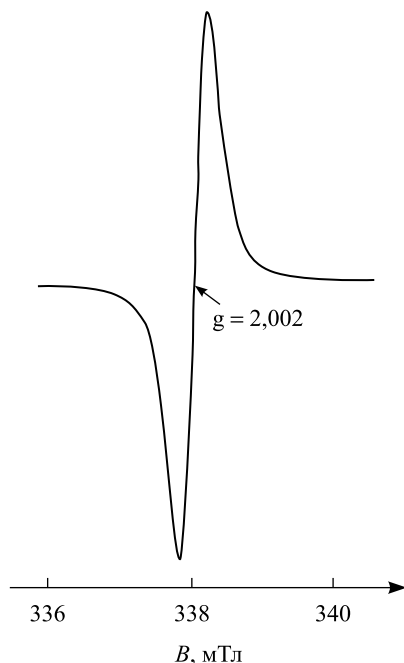


Рис. 2. ЭПР-спектр образца Т-400-Аг, записанный при 298 К

Fig. 2. EPR spectrum of T-400-Ar sample. The spectrum was recorded at 298 K

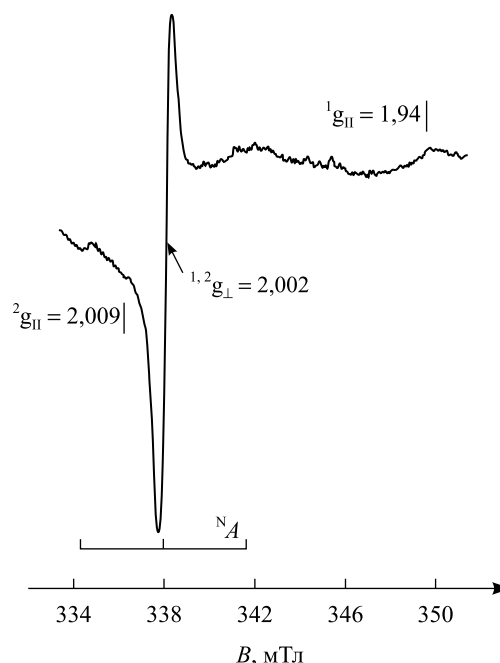


Рис. 3. ЭПР-спектр образца Т-400, записанный при 77 К

Fig. 3. EPR spectrum of T-400 sample. The spectrum was recorded at 77 K

Только адсорбция кислорода позволяет зарегистрировать резонанс этого центра O^- в спектрах ЭПР. Как известно из литературы [6], сигнал центров (O_3^-) может быть зарегистрирован в спектрах ЭПР только при пониженной температуре.

Спектр образца Т-400-Аг при 77 К отличается от спектра этого образца при 298 К только амплитудой сигнала, которая возрастает при снижении температуры записи. При этом отмечается небольшое уширение сигнала. Он имеет симметричную форму с $g = 2,002$ и $\Delta B = 0,6$ мТл. Как сказано выше, этот сигнал обусловлен наличием углеродсодержащих радикалов.

Природа азотсодержащих радикалов. Как известно, ионы NO_2^- и NO_3^- не обладают парамагнетизмом. Парамагнитными частицами являются NO_2^{2-} , NO_2 , NO^{2-} , NO и N . Они имеют один неспаренный электрон ($S = 1/2$) и ядро со спином $I = 1$ (^{14}N), содержание ^{14}N составляет 99,635 %. В спектре ЭПР ПЦ, содержащего один неспаренный электрон и один атом ^{14}N , должен наблюдаться сигнал из трех линий примерно равной интенсивности на расстоянии, равном величине расщепления сверхтонкого взаимодействия A^N . Величина A^N сверхтонкого взаимодействия спина электрона со спином ядра зависит от степени делокализации неспаренной электронной плотности на ядре азота [4; 8]. Этот параметр является важнейшим для установления по спектрам ЭПР природы ПЦ NO_x . Среди описанных в литературе радикалов и ион-радикалов типа NO_x большая величина параметра A^N характерна лишь для конденсированных радикалов $\cdot NO_2$. Только у этого радикала имеет место сильное взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядра атома ^{14}N , поскольку электрон находится преимущественно на $2s$ -орбитали азота, а отношение $2p/2s$ мало. В газовой фазе $\cdot NO_2$ величина $A^N = 4,7$ мТл. Радикал $\cdot NO_2$ является основным промежуточным продуктом разложения нитратов, поэтому его образование по уравнению (1) и стабилизация в TiO_2 вполне ожидаемы в условиях эксперимента. Стабилизацию $\cdot NO_2$ в недостаточно закристаллизованных оксидах металлов (In_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , SnO_2) при термическом разложении нитратов или гидроксидов с примесью NO_3^- или NH_4OH наблюдали многие исследователи [9–14]. Наличие таких азотсодержащих радикалов способствует сохранению аморфной структуры оксида, затрудняет его кристаллизацию при нагревании. Как правило, только после их полного термического удаления, которое завершается при 500–600 °С, происходит совершенствование кристаллической структуры оксида и укрупнение частиц.

Уменьшение A^N при увеличении температуры прогрева может быть вызвано более сильным электронным взаимодействием NO_2 с оксидом со смещением неспаренной электронной плотности от ядра азота на d -орбитали Ti^{4+} . По-видимому, после 400 °С в системе сохраняются только прочносвязанные комплексы $Ti-NO_2$, поскольку они являются термически наиболее стабильными.

В случае других ПЦ ($\text{NO}_2^{\cdot-}$, $\text{NO}^{\cdot-}$ и NO) неспаренный электрон должен находиться на π - или p -уровне, СТС будет отсутствовать или константа расщепления $^N A$ будет мала, если имеет место поляризация электронной плотности под воздействием окружения. Так, в случае ион-радикалов $\text{NO}_2^{\cdot-}$ ($g = 2,007$) неспаренный электрон находится на орбитали b_1 (π^*), изотропное расщепление, обусловленное ^{14}N , должно быть мало (около 1,4 мТл) [4]. С учетом этих данных наличие в спектрах линий СТС с малой величиной расщепления (1,5 и 1,6 мТл) может указывать на стабилизацию ион-радикалов $\text{NO}_2^{\cdot-}$ в TiO_2 . Радикалы такого типа, как известно, также могут образоваться при термическом разложении нитрат-ионов. Его возникновение в оксидах можно рассматривать и как адсорбцию NO на кислороде O^{2-} решетки TiO_2 :



Существуют противоречивые данные о возможности стабилизации радикалов NO в конденсированных средах. В работе [4] высказано мнение о том, что в конденсированном состоянии радикал NO не существует. А в тех случаях, когда сигнал ЭПР относили к NO , он принадлежал скорее $\text{NO}_2^{\cdot-}$. В ранних публикациях [13; 14] на диоксиде титана предполагали стабилизацию только NO_2 и $\text{NO}_2^{\cdot-}$. Однако в более поздних работах [15; 16] появились данные о стабилизации на диоксиде титана радикалов NO . Нельзя исключить стабилизацию радикалов NO на ионах металла. Имеются данные о том, что NO легко входит в качестве лиганда в комплексы с ионами переходных металлов в низших степенях окисления (подобно CO) [17; 18]. В таких комплексах неспаренный электрон в значительной степени локализован на d -орбитали переходного металла, взаимодействие с магнитным моментом ядра азота будет ослаблено, величина расщепления $^N A$ будет мала. Между ионом металла и NO возможно образование разного типа связей с переносом электронной плотности. В зависимости от относительного расположения π^* орбитали NO , на которой находится неспаренный электрон, и d -орбитали титана возможны разные типы связи в комплексах $\text{Ti}^{4+} \text{---} \text{NO}$: ковалентная, координационная, ионная, ионокоординационная [19]. При образовании ионных связей NO перестает быть парамагнитным (NO^- , NO^+). В случае образования комплексов с металлами неспаренный электрон обычно в значительной степени локализован на d -орбитали переходного металла, оксид NO , как лиганд, может стать непарамагнитным.

Согласно методу молекулярных орбиталей в молекуле NO атом азота имеет изолированную пару электронов на (5σ) -орбитали, характеризующуюся более высокой энергией связи по сравнению с атомом кислорода [20]. Поэтому адсорбция и координация наблюдаются со стороны атома азота. И только при координационной связи за счет пары (5σ) -электронов один неспаренный электрон сохраняется на азоте.

Имеются сведения о том, что радикалы NO могут быть представлены с неспаренной электронной плотностью на кислороде NO^{\cdot} , а не на азоте $\cdot\text{NO}$. Для таких радикалов (NO^{\cdot}) будет характерна малая величина расщепления a^N ($1,3 \text{ мТл} \leq a^N \leq 1,6 \text{ мТл}$) [8]. Структура NO^{\cdot} с неспаренным электроном на кислороде более соответствует его химическим свойствам, чем классическое представление об электронной структуре $\cdot\text{NO}$ с неспаренным электроном на азоте.

Появление сигнала аксиальной симметрии с $g_{\perp} = 2,002$, $g_{\parallel} = 1,94$ с небольшой величиной расщепления $^N A_{\perp} = 1,5 \text{ мТл}$ и заметное отрицательное отклонение g -фактора от g_e являются признаком принадлежности сигнала к NO [5; 8]. Полученные спектры ЭПР позволяют предположить возможность стабилизации NO на ионах титана и на кислороде кристаллической решетки TiO_2 . Искажение формы сигналов, которое наблюдается в спектрах исследованных образцов, можно объяснить заторможенностью процесса вращения радикалов NO при их нахождении в аморфной структуре TiO_2 . Соотношение ширины, интенсивности линий в спектре и расстояние между ними зависят от интенсивности вращательного движения радикалов.

Из рассмотренных данных следует вывод о том, что в образце Т-200, обладающем высокой удельной поверхностью ($350 \text{ м}^2/\text{г}$) и мезопористой структурой [1; 2], стабилизируются ПЦ на основе NO_x , различающиеся характером взаимодействия с оксидом. Наличие разных типов радикалов говорит о неоднородности структуры TiO_2 . Известно, что $\cdot\text{NO}_2$ может стабилизироваться в оксидах на ионах металла [$\text{Ti} \text{---} (\text{NO}_2)$] и на кислороде [$\text{Ti} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{NO}_2)$]. Разные способы стабилизации NO_2 приведут к появлению разной величины расщепления в спектрах линий СТС, так как электронная плотность на ядре азота в таких структурах будет неодинаковой. Однако возможны и другие несовершенства структуры TiO_x , которые приведут к появлению линейной и угловой форм адсорбции NO_x , различающихся энергетически [21]. После прогрева при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет место удаление большей части азотсодержащих продуктов, сигнал радикалов NO_x становится мал, но появляется сигнал O_3^- в результате адсорбции O_2 на центрах O^- , возникающих по реакции (2). После термообработки в аргоне NO_x -радикалов и O_3^- в образце TiO_2 нет.

Радикальная форма углерода. Интенсивный сигнал одиночной формы, наблюдаемый в спектре ЭПР образца Т-400-Аг, несомненно, принадлежит радикальной форме углерода $\cdot\text{C}\equiv$, образование которого следует ожидать при прогреве в восстановительной атмосфере углеродсодержащих примесей [22]. Форма линии поглощения, ширина и величина g -фактора позволяют делать некоторое заключение о свойствах и строении С-радикалов [23; 24]. Параметр $g = 2,0025 \pm 0,0002$ типичен для углерода, находящегося на поверхности оксидов, и может относиться к радикалам слабоконденсированного кокса с малой величиной отношения С/Н. Полная ширина на половине высоты сигналов в зависимости от температуры регистрации изменяется незначительно: $\Delta B = 0,4\text{--}0,5$ мТл при 298 К и $\Delta B = 0,5\text{--}0,6$ мТл при 77 К. Наблюдаемое небольшое уширение сигнала при 77 К может быть вызвано влиянием адсорбции кислорода, что также свидетельствует в пользу его принадлежности к поликонденсированным ароматическим радикалам [23; 24].

Амплитуда сигнала практически не зависит от температуры записи спектров, что объясняется близостью резонанса к области насыщения. Поскольку насыщение достигается при небольшом значении мощности СВЧ-поля (15–20 мВт), то это означает длительное время спин-решеточной релаксации (T_1), что может свидетельствовать в нашем случае об отсутствии взаимодействия и обмена электронами между углеродом и решеткой диоксида титана и об отсутствии проводимости в углеродном продукте, обусловленной его неупорядоченностью.

Основным продуктом термического разложения углеродсодержащих веществ в неконтролируемых условиях является сажа, а также наночастицы углерода [25]. Образование аморфного углерода с графитоподобной циклической структурой имеет место при недостатке кислорода или разложении в инертной атмосфере, что мы наблюдаем при прогреве в аргоне. Восстановительные условия способствуют полимеризации и образованию циклических структур С/Н разной протяженности и упорядоченности. В окислительной среде циклизации и упорядочения углерода не происходит, поэтому следует ожидать, что в образце Т-200 примесь углерода присутствует в основном в виде наноразмерных сферических структур, для которых характерен углерод преимущественно в sp^3 -состоянии с полностью насыщенными связями и сорбированными функциональными группами, характерными для кислой среды ($-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, OH) [25].

Парамагнитный центр Ti^{3+} . В спектре образца, прогретого в аргоне, наблюдали при большом усилении и 77 К слабый широкий ($\Delta B = 2,7$ мТл) сигнал с $g = 1,93$, который, возможно, обусловлен стабилизацией в кристаллической решетке центров Ti^{3+} , образование которых может происходить при нагревании в атмосфере аргона [26]. Для центров Ti^{3+} в d^1 -состоянии в поле октаэдрической симметрии характерно короткое время спин-решеточной релаксации, что ведет к большой ширине линии поглощения [27]. Наблюдаемый нами широкий сигнал с указанным значением g -фактора в соответствии с [28] может быть отнесен к центрам Ti^{3+} в Т-координации, возникающим при химическом восстановлении диоксида титана.

Заключение

Результаты исследований свидетельствуют о том, что при прогреве на воздухе (200 °С) газообразные продукты окисления карбида титана азотной кислотой, адсорбированные на TiO_2 , формируют радикальные формы NO_2 , NO_2^- , NO , их образованием можно объяснить сохранение рентгеноаморфной фазы в образце Т-200 и высокую дисперсность частиц (4 нм). Регистрация ПЦ Ti^{3+} и O_3^- в спектрах образцов, прогретых при 400 °С в аргоне и на воздухе соответственно, свидетельствует о нестехиометрии диоксида титана, сформированного из $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при этой температуре прогрева. Наличие радикальных форм $\cdot\text{C}\equiv$, наряду с другими углеродсодержащими продуктами (CO , COO^-), регистрируемыми инфракрасной спектроскопией [1; 2], может сказываться как на формировании кристаллической структуры образцов TiO_2 , так и их фотохимической активности.

Библиографические ссылки

1. *Poznyak S., Ovodok E., Maltanova A., et al.* Synthesis and characterization of efficient TiO_2 mesoporous photocatalysts // ANM-2016 : proc. of VII Intern. conf. on advanced nanomaterials (Aveiro, 25–27 July, 2016). Aveiro, 2016. P. 31.
2. *Оводок Е. А., Ивановская М. И., Позняк С. К. и др.* Синтез и структурная характеристика мезопористого диоксида титана // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина (Нано-2016) : материалы V Междунар. науч. конф. (Минск, 22–25 нояб. 2016 г.). Минск, 2016. С. 181–183.
3. *Shieh D. L., Li J. S., Shieh M. J., et al.* A novel approach to mesoporous anatase TiO_2 : Oxidation of TiC by nitric acid // Micro-porous mesoporous mater. 2007. Vol. 98, issues 1–3. P. 339–343.
4. *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., 1970.
5. *Mizokawa Y., Nakamura S.* ESR study of the oxygen, hydrogen and nitrogen oxide on tin dioxide // Jpn. J. Appl. Phys. 1974. Vol. 13, suppl. 2-2. P. 253–256.

6. Lunsford J. H. ESR of adsorbed oxygen species // *Catal. Rev.* 1973. Vol. 8, № 1. P. 135–157.
7. Hoff J. Formation of paramagnetic surface species during the oxidation of nonstoichiometric TiO₂(A), SnO₂, and ZnO // *J. Catal.* 1968. Vol. 11, issues 1–3. P. 277–279.
8. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М., 1975.
9. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G. The features of thin film and ceramic sensors for the detection of CO and NO₂ // *Sens. Actuators B.* 2000. Vol. 68. P. 344–350.
10. Кравчук Л. С., Уголев И. И., Козлов Н. С. и др. Текстурные и парамагнитные свойства аморфного оксида алюминия // *React. Kinet., Mech. Catal.* 1984. Vol. 25, issues 1–2. P. 55–58.
11. Исмаилов Э. Г., Максимов Н. Г., Ануфриенко В. Ф. Изучение методом ЭПР окислов азота, стабилизированных в TiO₂ // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1976. № 5. С. 272–276.
12. Iyengar R. D., Rao V. V. S. Electron spin resonance of nitrogen dioxide (NO₂) adsorbed on zinc oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. Vol. 90, issue 12. P. 3267–3269.
13. Iyengar R. D., Kellerman R. ESR studies on the role of ammonia in promoting radical species in precipitated titanium dioxide // *J. Colloid Interface Sci.* 1971. Vol. 35, issue 3. P. 424–433.
14. Szabo Z. G., Stone F. S., Klier K., et al. General discussions // *J. Discussions Faraday Soc.* 1966. Vol. 41. P. 305–327.
15. Valentin C., Pacchioni G., Selloni A., et al. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, issue 23. P. 11414–11419.
16. Mei P., Henderson M., Kassiba A., et al. EPR study of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ powders // *J. Phys. Chem. Solids.* 2010. Vol. 71, issue 1. P. 1–6.
17. Ларионов С. В. Некоторые новые тенденции в химии координационных соединений металлов с нитроксильными радикалами // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1990. № 3. С. 34–39.
18. Швец В. А. Применение ЭПР и УФ-спектроскопии к исследованию координационно ненасыщенных ионов переходных элементов на поверхности катализаторов // *Успехи химии.* 1986. Т. 55, № 3. С. 427–449.
19. Ильичев А. Н., Ухарский А. А., Мартышак В. А. Взаимодействие смеси NO + O₂ с цеолитом Cu/ZSM-5 по данным ЭПР и ИК-спектроскопии in situ // *Кинетика и катализ.* 1997. Т. 38, № 3. С. 425–431.
20. Грей Г. Электроны и химическая связь. М., 1967.
21. Davydov A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces.* Chichester, 2003.
22. Буянов Р. Л. Закоксование катализаторов. Новосибирск, 1983.
23. Полубояров В. А., Андриюшкова О. В., Авакумов Е. Г. и др. Изменение структуры и состава углей и керогенов под воздействием механической активации по данным ЭПР и пиролиза // *Сиб. хим. журн.* 1991. № 6. С. 136–141.
24. Полубояров В. А., Андриюшкова О. В., Булынникова М. Ю. и др. Изменение структуры и состава органических веществ под действием электронного облучения // *Сиб. хим. журн.* 1992. № 2. С. 118–124.
25. Кричко А. А., Навалихина М. Д. Катализаторы на основе активированных углей, технология органических веществ // *Итоги науки и техники.* М., 1977. Т. 4. С. 95–111.
26. Diebold U. The Surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Rep.* 2003. Vol. 48. P. 53–229.
27. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970.
28. Авакумов Е. Г., Ануфриенко В. Ф., Восель С. В. и др. Исследование структурных изменений в механически активированных оксидах титана и ванадия методом ЭПР // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1987. Вып. 1, № 2. С. 41–48.

References

1. Poznyak S., Ovodok E., Maltanova A., et al. Synthesis and characterization of efficient TiO₂ mesoporous photocatalysts. *ANM-2016* : proc. of VII Intern. conf. on advanced nanomaterials (Aveiro, 25–27 July, 2016). Aveiro, 2016. P. 31.
2. Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Poznyak S. K., et al. [Synthesis and structural characterization of mesoporous titanium dioxide]. *Nanostrukturnye materialy – 2016: Belarus' – Rossiya – Ukraina (Nano-2016)* : materialy V Mezhdunar. nauchn. konf. (Minsk, 22–25 Novemb., 2016). Minsk, 2016. P. 181–183 (in Russ.).
3. Shieh D. L., Li J. S., Shieh M. J., et al. A novel approach to mesoporous anatase TiO₂: Oxidation of TiC by nitric acid. *Micro-porous mesoporous mater.* 2007. Vol. 98, issues 1–3. P. 339–343. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.09.039.
4. Etkins P., Saimons M. [EPR spectra and structure of inorganic radicals]. Moscow, 1970 (in Russ.).
5. Mizokawa Y., Nakamura S. ESR study of the oxygen, hydrogen and nitrogen oxide on tin dioxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1974. Vol. 13, suppl. 2-2. P. 253–256.
6. Lunsford J. H. ESR of adsorbed oxygen species. *Catal. Rev.* 1973. Vol. 8, No. 1. P. 135–157.
7. Hoff J. Formation of paramagnetic surface species during the oxidation of nonstoichiometric TiO₂(A), SnO₂, and ZnO. *J. Catal.* 1968. Vol. 11, issues 1–3. P. 277–279. DOI: 10.1016/0021-9517(68)90047-X.
8. Vertts J., Bolton J. [The theory and practical applications of EPR]. Moscow, 1975 (in Russ.).
9. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G. The features of thin film and ceramic sensors for the detection of CO and NO₂. *Sens. Actuators B.* 2000. Vol. 68. P. 344–350. DOI: 10.1016/S0925-4005(00)00455-X.
10. Kravchuk L. S., Ugolev I. I., Kozlov N. S., et al. [Textural and paramagnetic properties of amorphous alumina]. *React. Kinet., Mech. Catal.* 1984. Vol. 25, issues 1–2. P. 55–58. DOI: 10.1007/BF02076539 (in Russ.).
11. Ismailov E. G., Maksimov N. G., Anufrienko V. F. [Study of nitrogen oxides, stabilized in TiO₂, by EPR method]. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. khim.* 1976. No. 5. P. 272–276 (in Russ.).
12. Iyengar R. D., Rao V. V. S. Electron spin resonance of nitrogen dioxide (NO₂) adsorbed on zinc oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1968. Vol. 90, issue 12. P. 3267–3269. DOI: 10.1021/ja01014a068.
13. Iyengar R. D., Kellerman R. ESR studies on the role of ammonia in promoting radical species in precipitated titanium dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* 1971. Vol. 35, issue 3. P. 424–433. DOI: 10.1016/0021-9797(71)90142-1.
14. Szabo Z. G., Stone F. S., Klier K., et al. General discussions. *J. Discussions Faraday Soc.* 1966. Vol. 41. P. 305–327. DOI: 10.1039/DF9664100305.
15. Valentin C., Pacchioni G., Selloni A., et al. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, issue 23. P. 11414–11419. DOI: 10.1021/jp051756t.

16. Mei P., Henderson M., Kassiba A., et al. EPR study of nitrogen-doped mesoporous TiO₂ powders. *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. Vol. 71, issue 1. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.08.002.
17. Larionov S. V. [Some new trends in the chemistry of coordination compounds of metals with nitroxyl radicals]. *Izv. SO Akad. Nauk SSSR. Ser. khim. nauk*. 1990. No. 3. P. 34–39 (in Russ.).
18. Shvets V. A. [Application of Electron Paramagnetic Resonance and Ultraviolet Spectroscopy to the Study of Coordination-unsaturated Transition Metal Ions on the Surfaces of Catalysts]. *Usp. Khim.* 1986. Vol. 55, No. 3. P. 427–449. DOI: 10.1070/RC1986v055n03ABEH003182 (in Russ.).
19. Ilichev A. N., Uharskiy A. A., Martyshak V. A. Interaction of NO + O₂ mixture with a Cu/ZSM-5 zeolite according to the ESR and IR spectroscopy data in situ. *Kinet. katal.* 1997. Vol. 38, No. 3. P. 425–431 (in Russ.).
20. Grey G. [Electrons and chemical bonding]. Moscow, 1967 (in Russ.).
21. Davydov A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Chichester, 2003.
22. Buyanov R. L. [Coking of catalysts]. Novosibirsk, 1983 (in Russ.).
23. Polubojarov V. A., Andrjushkova O. V., Avvakumov E. G., et al. [ESR and pyrolysis studies of the coals and kerogens composition and structure changes under the action of mechanochemical activation]. *Sib. khim. zh.* 1991. No. 6. P. 136–141 (in Russ.).
24. Polubojarov V. A., Andrjushkova O. V., Bulynnikova M. Y., et al. [ESR and pyrolysis studies of the organic-substance composition and structure changes after electron-irradiation]. *Sib. khim. zh.* 1992. No. 2. P. 118–124 (in Russ.).
25. Krichko A. A., Navalikhina M. D. [Catalysts based on activated carbons]. *Itogi nauki tekhn.* Moscow, 1977. Vol. 4. P. 95–111 (in Russ.).
26. Diebold U. The Surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.* 2003. Vol. 48. P. 53–229. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
27. Kerrington A., Mak-Lechlan E. [Magnetic resonance and its application in chemistry]. Moscow, 1970 (in Russ.).
28. Avvakumov E. G., Anufrienko V. F., Vaucelles S. V., et al. [Study structural changes in the mechanically activated oxide of titanium and vanadium by ESR method]. *Izv. SO Akad. Nauk SSSR. Ser. khim. nauk*. 1987. Issue 1, No. 2. P. 41–48 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 27.03.2017.
Received by editorial board 27.03.2017.

УДК 615.454.1:[54-386:547.565.2]

СТАБИЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА(I) С 2-(4,6-ДИ-*т*-БУТИЛ-2,3-ДИГИДРОКСИФЕНИЛСУЛЬФАНИЛ)УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В АНТИМИКРОБНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЕ

Г. И. ГОРБАЦЕВИЧ¹⁾, С. И. СТАХЕВИЧ²⁾, Н. В. ЛОГИНОВА¹⁾,
Н. П. ОСИПОВИЧ³⁾, И. Н. СЛАБКО⁴⁾, Г. А. КСЕНДЗОВА³⁾

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

²⁾Белорусский государственный медицинский университет,
пр. Дзержинского, 83, 220116, г. Минск, Беларусь

³⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

⁴⁾Центральная научно-исследовательская лаборатория Белорусского государственного
медицинского университета, пр. Дзержинского, 83, 220116, г. Минск, Беларусь

Изучено влияние физико-химических факторов на стабильность комплекса серебра(I) с 2-(4,6-ди-*т*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой в составе мази на основе гидрогеля метилцеллюлозы. Показано, что устойчивость субстанции обеспечивается при выполнении двух условий – использовании пропиленгликоля в качестве растворителя и введении в мазевую основу лимонной кислоты (до pH = 4–5) и добавлении поливинилпирролидона в концентрации 5 %. Получены образцы стабильных при хранении мазей с антимикробной активностью, превышающей эффект используемого в медицинской практике крема «Дермазин».

Ключевые слова: комплекс серебра(I); гидрогель; метилцеллюлоза; антимикробная активность.

Образец цитирования:

Горбачевич Г. И., Стахевич С. И., Логинова Н. В., Осипович Н. П., Слабко И. Н., Ксендзова Г. А. Стабилизация комплекса серебра(I) с 2-(4,6-ди-*т*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой в антимикробной лекарственной форме // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 59–67.

For citation:

Harbatsevich H. I., Stakhevich S. I., Loginova N. V., Osipovich N. P., Slabko I. N., Ksendzova G. A. Stabilization of the silver(I) complex with 2-(4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl)acetic acid in the antimicrobial dosage form. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 59–67 (in Russ.).

Авторы:

Глеб Иванович Горбачевич – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета.

Сергей Игоревич Стахевич – студент фармацевтического факультета. Научный руководитель – Н. В. Логинова.

Наталья Васильевна Логинова – доктор химических наук; профессор кафедры неорганической химии химического факультета.

Николай Павлович Осипович – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории свободнорадикальных процессов.

Ирина Николаевна Слабко – старший научный сотрудник лаборатории внутрибольничных инфекций.

Галина Анатольевна Ксендзова – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории свободнорадикальных процессов.

Authors:

Hleb Harbatsevich, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

hleb.harbatsevich@gmail.com

Siarhei Stakhevich, student at the faculty of pharmacy.

sergeu19_95@mail.ru

Natalia Loginova, doctor of science (chemistry); professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

loginonv@gmail.com

Nikolai Osipovich, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes.

loginonv@gmail.com

Irina Slabko, senior researcher at the laboratory of nosocomial infections.

labsuper@yandex.ru

Galina Ksendzova, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes.

ksja-bn@tut.by

STABILIZATION OF THE SILVER(I) COMPLEX WITH 2-(4,6-DI-*tert*-BUTYL-2,3-DIHYDROXYPHENYLSULFANYL)ACETIC ACID IN THE ANTIMICROBIAL DOSAGE FORM

H. I. HARBATSEVICH^a, S. I. STAKHEVICH^b, N. V. LOGINOVA^a,
N. P. OSIPOVICH^c, I. N. SLABKO^d, G. A. KSENDZOVA^c

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

^bBelarusian State Medical University, Džiaržynskaha Avenue, 83, 220116, Minsk, Belarus

^cInstitute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

^dCentral Research Laboratory of Belarusian State Medical University,
Džiaržynskaha Avenue, 83, 220116, Minsk, Belarus

Corresponding author: H. I. Harbatsevich (hlebarbatsevich@gmail.com)

The influence of physico-chemical factors on the stability of the silver(I) complex with 2-(4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl)acetic acid in the ointment composition based on methylcellulose hydrogel has been studied. The substance is shown to be stable provided the following conditions are fulfilled: 1) propylene glycol is used as a solvent; 2) citric acid is introduced into the ointment base of (down to pH = 4–5) and polyvinylpyrrolidone (PVP) is added at a concentration of 5 %. The samples of ointments stable in storage are prepared, their antimicrobial activity exceeding that of «Dermazin» cream used in medical practice.

Key words: silver(I) complex; hydrogel; methylcellulose; antimicrobial activity.

Введение

Одним из актуальных направлений фармации на современном этапе являются поиск и синтез новых субстанций и разработка на их основе эффективных и безопасных лекарственных средств для борьбы с бактериальными, вирусными и грибковыми заболеваниями, которые выступают причиной более 20 % общего числа летальных исходов [1]. Рост частоты внутрибольничных инфекций, вызванных штаммами микроорганизмов, устойчивых к действию используемых в медицине антибиотиков, представляет серьезную угрозу для системы здравоохранения. В связи с этим возникает необходимость в разработке антимикробных агентов, воздействующих одновременно на несколько ферментативных мишеней, что снижает вероятность одновременной мутации микроорганизмов по нескольким признакам и препятствует развитию их резистентности. Большой интерес представляют соединения Ag(I), к которым, как известно, крайне редко развивается устойчивость микроорганизмов [2].

В настоящее время в медицине успешно применяются неорганические соли серебра – нитрат серебра, его комплексные соединения (сульфадиазин серебра, сульфатиазол серебра) и коллоидное серебро (колларгол, протаргол) [3]. Однако к основным недостаткам этих лекарственных средств относятся способность вызывать ожоги и почернение кожи (нитрат серебра), развитие аллергических реакций и нарушение кроветворения (комплексы серебра с сульфаниламидами), низкая стабильность при хранении (средства на основе коллоидного серебра). Вышеперечисленные недостатки можно преодолеть путем создания новых соединений за счет комплексообразования биоактивных органических соединений с ионами Ag(I), что способствует расширению спектра антимикробной активности и снижению токсичности исходных веществ [4].

Одно из перспективных направлений фармацевтического поиска – создание комплексов Ag(I) с пространственно экранированными *o*-дифенолами. Ранее был получен ряд комплексов этого класса, в которых наблюдается валентный таутомеризм, или частичный перенос заряда между лигандом и ионом металла [5; 6]. Характерной особенностью таких комплексов является реализация в растворителях с высокой сольватирующей способностью внутримолекулярного редокс-процесса, в результате которого происходит восстановление серебра с образованием наночастиц. Известно, что наночастицы серебра проявляют бактерицидный эффект, в связи с чем представляет интерес использование их прекурсоров в медицине. В частности, к ним относится комплекс серебра(I) с 2-(4,6-ди-*т*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой (AgL₂). Было показано, что он проявляет высокую антимикробную активность (минимальная ингибирующая концентрация (МИК) <1,5 мкг/мл) в отношении грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), грамположительных (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*) бактерий, дрожжевых (*Saccharomyces cerevisiae*, *Cryptococcus laurentiive*, *Candida spp.*) и плесневых (*Aspergillus niger*, *Fusarium spp.*, *Penicillium lividum*) грибов и имеет низкую

токсичность ($LD_{50} > 1000$ мг/кг) [7; 8]. В связи с этим соединение является перспективной субстанцией при создании лекарственного средства в форме мази для лечения ожогов, инфицированных ран и пролежней. Важным этапом разработки состава мази является выбор основы и вспомогательных веществ, обеспечивающих оптимальный фармакологический эффект субстанции и ее стабильность. Часто предпочтение отдается гидрофильным основам (в частности, гидрогелям производных целлюлозы), что связано с более высокой степенью высвобождения действующего вещества, способностью легко удаляться с поверхности кожи и экономичностью при производстве [9]. Среди факторов, определяющих стабильность комплекса AgL_2 в составе мази, следует выделить выбор растворителя, регулятора pH среды, а также концентрации стабилизатора наночастиц серебра [10; 11].

В учреждении БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» научной группой под руководством кандидата химических наук, доцента Т. Л. Юркштович была получена серия антимикробных гидрогелей, содержащих комплекс AgL_2 в качестве действующего вещества [12]. Однако их существенным недостатком, ограничивающим возможность дальнейшей разработки для медицинского применения, была низкая устойчивость при хранении за счет разложения комплекса $Ag(I)$ в гидрофильных средах.

Цель настоящей работы – изучение физико-химических факторов, влияющих на стабильность $Ag(I)$ с 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензилсульфанил)уксусной кислотой в составе мази с высокой антимикробной активностью.

Материалы и методы эксперимента

Синтез комплекса серебра(I) (AgL_2) проводили согласно методике, описанной в работе [13]. Для создания мазевой основы использовали метилцеллюлозу (МЦ) или натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), обладающую высокой биосовместимостью и адсорбирующей способностью и широко используемую при производстве гелей. В качестве регулятора pH мазевой композиции в нее вводили лимонную кислоту (или соответствующий цитратный буфер) [10], а растворителем для AgL_2 был пропиленгликоль (ПГ). Для подавления агрегации наночастиц серебра, которые могут формироваться при применении мази на раневой поверхности, использовали поливинилпирролидон (ПВП) (молекулярная масса 25–350 кДа) [14].

Раствор комплекса $Ag(I)$ в органическом растворителе готовили по следующей методике: навеску AgL_2 массой 1,0 мг растворяли в 4,9 мл диметилсульфоксида (ДМСО) или пропиленгликоля с добавлением 0,1 мл воды или 0,1 моль/л раствора лимонной кислоты. После полного растворения образцы помещали в термостатируемую кювету (37 °С) и регистрировали изменение оптической плотности раствора при длине волны 500 нм во времени. В процессе разложения металлокомплекса образуются окрашенный продукт окисления лиганда и нанодисперсное серебро, которое со временем выделяется в виде грубодисперсного осадка и вызывает помутнение раствора.

Изучение влияния регуляторов pH среды на стабильность комплекса осуществляли по следующей методике: навески AgL_2 массой 1,0 мг растворяли в 1,0 мл пропиленгликоля; к растворам добавляли 4,0 мл буферных растворов в концентрации 0,01 моль/л (ацетатного или цитратного – с pH = 4–6) или воды; оптическую плотность растворов регистрировали на длине волны 500 нм при 37 °С.

Влияние концентрации поливинилпирролидона на стабильность комплекса устанавливали по следующей методике: навески комплекса массой 1,0 мг растворяли в 1,0 мл пропиленгликоля; к растворам добавляли 4,0 мл водного раствора ПВП с различной концентрацией; оптическую плотность растворов определяли на длине волны 500 нм при 37 °С.

Исследуемые образцы мазей (табл. 1) получали в асептических условиях. Порошок МЦ или КМЦ заливали горячей водой для инъекций (80 °С), охлаждали до 20 °С и перемешивали до полного растворения полимера. ПВП растворяли в воде отдельно при температуре 20 °С, непрерывно перемешивая. Полученные растворы смешивали, при необходимости (образцы 7–11) вводили раствор лимонной кислоты в концентрации 0,1 моль/л или соответствующий цитратный буфер. Комплекс AgL_2 растворяли в пропиленгликоле (образцы 3–5, 7–10) или ДМСО (образец 6) при 20 °С в защищенном от света месте или растирали с небольшим количеством мазевой основы (образцы 1 и 2). Раствор комплекса $Ag(I)$ при перемешивании постепенно вводили в мазевую основу. Полученную мазь расфасовывали в темные пластиковые контейнеры, герметично укупоривали и хранили при температуре 4–9 °С.

Образец 10, используемый в качестве контроля, получали аналогичным образом, но без добавления комплекса $Ag(I)$. Образец 12 (контрольный) был приготовлен по методике, изложенной в [15]. Полученные образцы сравнивали по антимикробной активности с используемым в медицинской практике кремом «Дермазин», содержащим сульфадиазин серебра (табл. 2, образец 13) [3].

Таблица 1

Состав образцов мазей

Table 1

The composition of ointment samples

Компонент мазевой основы	Номер мази											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
AgL ₂	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	–	1,0
МЦ	3,5	5,0	4,0	3,5	–	4,0	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	–
КМЦ	–	–	–	–	2,0	–	–	–	–	–	–	–
ПГ	–	–	20,0	20,0	20,0	–	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	–
ДМСО	–	–	–	–	–	20,0	–	–	–	–	–	–
ПВП	–	5,3	–	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	–
Раствор с концен- трацией 0,1 моль/л лимонной кислоты	–	–	–	–	–	–	–	–	10,0	5,0	5,0	–
Раствор с концен- трацией 0,1 моль/л цитратного буфера с рН = 4	–	–	–	–	–	–	–	10,0	–	–	–	–
Раствор с концен- трацией 0,1 моль/л цитратного буфера с рН = 5	–	–	–	–	–	–	10,0	–	–	–	–	–
Вода	96,5	88,7	75,0	70,5	72,0	70,0	60,5	60,5	60,5	65,5	66,5	–
Ланолин	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	40,0
Вазелин	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	59,0

Таблица 2

Характеристика внешнего вида образцов мазей

Table 2

Appearance characteristics of the ointment samples

Номер мази	Внешний вид на момент изготовления	Изменение внешнего вида при хранении	Период сохранения стабильности*
1	Серая, однородная	Темно-серая, однородная	5 ч
2	Светло-серая, однородная	Темно-серая, однородная	15 сут
3	Серая, однородная	Темно-серая, однородная	4 ч
4	Светло-серая, однородная	Темно-серая, однородная	15 сут
5	Темно-серая, однородная	Черная, однородная	1 ч
6	Светло-серая, однородная	Темно-серая, расслоение	10 сут
7	Светло-серая, однородная	Темно-серая, однородная	1 мес.
8	Белая, однородная	Серая, однородная	4 мес.
9	Белая, однородная	Белая, однородная	Более 6 мес.
10	Белая, однородная	Белая, однородная	Более 6 мес.
11	Бесцветная, однородная	Бесцветная, однородная	Более 6 мес.
12	Желтая, однородная	Коричневая, однородная	4 мес.
13	Белая, однородная	Белая, однородная	Более 6 мес.

*Мази выдерживались в защищенном от света месте в герметично закрытой таре при температуре 8 ± 1 °C в течение 6 мес.

Антимикробную активность образцов мазей устанавливали методом диффузии вещества в плотной питательной среде. Взвеси суточных агаровых культур тест-микробов в физиологическом растворе стандартизировали до 10^5 КОЕ/мл и засеивали газоном на плотную питательную среду; лунки в агаре создавали стерильным пробойником диаметром 5 мм и заполняли их образцом. Посевы выдерживали в термостате в течение 24 ч (для грибов – 48 ч) и после термостатирования измеряли диаметр (в миллиметрах) зон задержки роста вокруг лунок с образцами [16].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Комплекс AgL_2 мало растворим в воде, а в составе исследуемых образцов его содержание превышает 60 % (см. табл. 1). В связи с этим для обеспечения равномерного распределения активного вещества в мазевой основе необходимо предварительно растворить его в специально выбранном растворителе [9]. Нами установлено, что AgL_2 хорошо растворим в ПГ и ДМСО – широко используемых компонентах мазевых основ. Изучение кинетики разложения AgL_2 в различных средах показало, что комплекс более стабилен в ПГ вследствие того, что сольватирующая способность этого растворителя меньше по сравнению с ДМСО [17] (рис. 1).

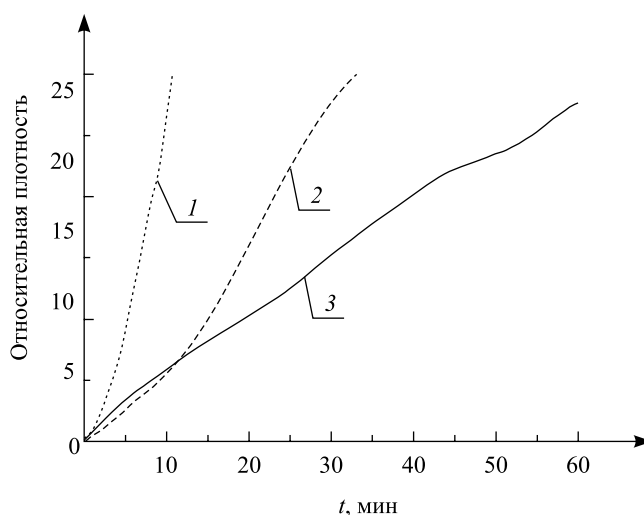


Рис. 1. Кинетический профиль разложения AgL_2 в различных растворителях:
1 – ДМСО; 2 – пропиленгликоль; 3 – раствор лимонной кислоты в ДМСО с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Fig. 1. The kinetic profile of AgL_2 decomposition in various solvents:
1 – DMSO; 2 – propylene glycol; 3 – $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L solution of citric acid in DMSO

Важную роль в стабилизации комплекса $Ag(I)$ в составе мази играет выбор регулятора кислотности. Создание среды с $pH = 4-6$ повышает устойчивость комплекса в растворе из-за снижения скорости окисления лиганда по катехольному фрагменту [18]. На рис. 2 представлены кинетические кривые, характеризующие зависимость скорости разложения комплекса от pH среды: с увеличением pH разложение комплекса $Ag(I)$ в растворе протекает быстрее. Таким образом, для стабилизации комплекса в водно-органическом растворе целесообразно использовать лимонную кислоту или цитратный буфер с $pH = 4$.

Приведенная на рис. 1 и 2 S-образная форма кинетических кривых разложения AgL_2 в растворе свидетельствует о протекании автокаталитического процесса: образующиеся частицы серебра размером 5–20 нм катализируют дальнейшее разложение комплекса [19]. Со временем наночастицы агрегируют и образуют грубодисперсный осадок металлического серебра, что может привести к неконтролируемому изменению нормируемых показателей качества лекарственной формы (уменьшению фармакологической активности, появлению фазовой неоднородности и изменению внешнего вида). Известно, что для стабилизации наночастиц серебра используются водорастворимые полимеры (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль) [20; 21]. Торможение процесса агрегации наночастиц серебра достигается за счет создания на них моно- или полимолекулярного защитного слоя [14]. Из рис. 3 следует, что с увеличением содержания ПВП значительно снижается скорость разложения вещества, а оптимальное содержание ПВП, обеспечивающее стабильность комплекса в растворе, составляет 5 %.

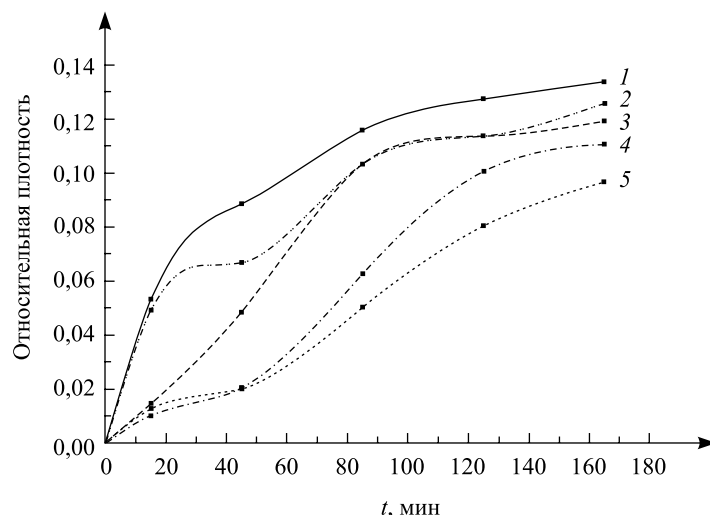


Рис. 2. Кинетический профиль разложения AgL_2 в средах с различной кислотностью:
1 – ацетатный буфер с pH = 6; 2 – контроль; 3 – ацетатный буфер с pH = 5;
4 – ацетатный буфер с pH = 4; 5 – цитратный буфер с pH = 4

Fig. 2. The kinetic profile of AgL_2 decomposition in media with different acidity:
1 – acetate buffer pH = 6; 2 – control; 3 – acetate buffer pH = 5;
4 – acetate buffer pH = 4; 5 – citrate buffer pH = 4

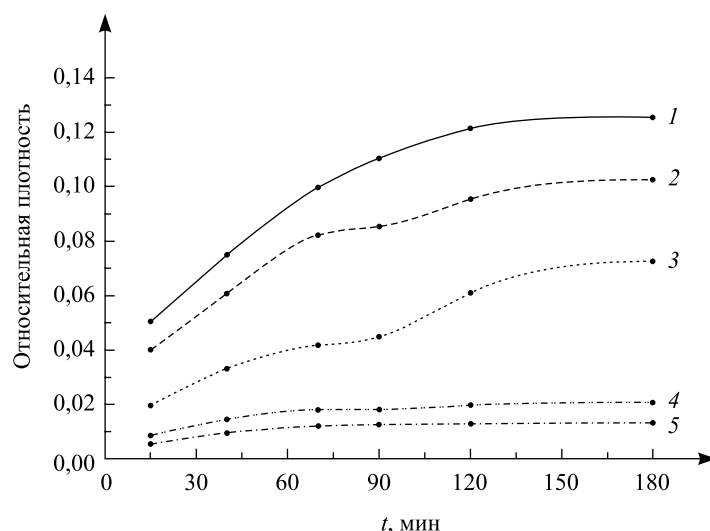


Рис. 3. Кинетический профиль разложения AgL_2 в средах с различной концентрацией ПВП:
1 – контроль; 2 – 1 % ПВП; 3 – 2 % ПВП; 4 – 5 % ПВП; 5 – 8 % ПВП

Fig. 3. The kinetic profile of AgL_2 decomposition in media with different concentration of PVP:
1 – control; 2 – 1 % PVP; 3 – 2 % PVP; 4 – 5 % PVP; 5 – 8 % PVP

Результаты проведенных долгосрочных испытаний стабильности серии мазей, изготовленных с учетом факторов, определяющих устойчивость комплекса $Ag(I)$, представлены в табл. 1 и 2. Показано, что мази, содержащие ПВП и лимонную кислоту (или буферный раствор), сохраняли устойчивость длительное время, в то время как разложение нестабилизированных образцов начиналось спустя несколько часов после приготовления. Следует отметить корреляцию между величиной pH водной вытяжки мази и ее устойчивостью при хранении: чем ниже величина pH, тем выше устойчивость AgL_2 (см. рис. 1 и 2, табл. 2 и 3). Так, при использовании натриевой соли КМЦ вместо МЦ наблюдалось резкое снижение стабильности мази из-за повышения pH среды вследствие гидролиза по полимерному аниону, а мази, содержащие лимонную кислоту в качестве стабилизатора (см. табл. 2, образцы 9, 10), были наиболее устойчивыми: при хранении в течение 6 мес. не наблюдалось изменения их внешнего вида. Однако для медицинского применения мази показатель pH среды должен соответствовать уровню кислотности кожи человека (5,0–5,5) [22]. Среди стабильных мазей этому требованию соответствует состав образца 10 (см. табл. 1 и 3).

Таблица 3

Величина pH водных вытяжек мазей

Table 3

pH value of the water extracts from the ointments

Номер мази	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
pH мази*	6,5	6,8	6,3	6,7	7,2	6,5	6,1	5,7	4,8	5,3	5,0	6,0	6,2

*Абсолютная погрешность определения pH составила $\pm 0,1$.

Результаты исследования антимикробного эффекта полученных мазей представлены в табл. 4. Все они характеризуются высокой активностью в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) бактерий, дрожжевых (*Candida albicans*) и плесневых (*Aspergillus niger*) грибов. Отметим, что мазевая основа, не содержащая AgL₂ (плацебо), не обладает практически значимой антимикробной активностью. Важным результатом является то, что в отношении бактерий образцы полученных мазей проявляют эффект, сравнимый с действием успешно применяемого в медицине крема «Дермазин» (образец 13), а в отношении грибов наблюдается значительно более высокая активность исследуемых образцов.

Таблица 4

Антимикробная активность мазей

Table 4

Antimicrobial activity of the ointments

Номер мази	Диаметр зон задержки роста тест-культур, мм				
	<i>Escherichia coli</i> ATCC 11229	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 15442	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	<i>Aspergillus niger</i> ATCC 16404
1	18,7 ± 0,7	17,7 ± 0,7	20,7 ± 0,7	14,7 ± 0,7	21,0 ± 1,1
2	20,7 ± 0,7	18,7 ± 0,7	22,0 ± 1,1	15,0 ± 0,7	18,0 ± 1,1
3	19,3 ± 0,7	18,0 ± 0,0	21,3 ± 0,7	15,7 ± 0,7	19,3 ± 0,7
4	21,3 ± 0,7	18,3 ± 0,7	22,0 ± 0,0	17,3 ± 0,7	22,7 ± 0,7
5	20,7 ± 0,7	18,0 ± 1,1	22,3 ± 0,7	17,0 ± 0,0	23,0 ± 1,1
6	21,3 ± 0,7	18,7 ± 0,7	22,7 ± 0,7	18,3 ± 0,7	24,0 ± 1,1
7	21,0 ± 0,0	18,7 ± 0,7	21,7 ± 0,7	17,0 ± 0,0	22,3 ± 0,7
8	20,0 ± 0,0	17,0 ± 0,0	22,3 ± 0,7	17,3 ± 0,7	23,3 ± 0,7
9	20,3 ± 0,7	17,7 ± 0,7	22,0 ± 0,0	17,3 ± 0,7	23,0 ± 1,1
10	21,0 ± 1,1	18,0 ± 0,0	22,3 ± 0,7	17,0 ± 0,0	24,0 ± 1,1
11	5,7 ± 0,7	6,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
12	16,3 ± 0,7	15,0 ± 0,0	15,3 ± 0,7	13,3 ± 0,7	13,3 ± 0,7
13	21,3 ± 0,7	21,3 ± 0,7	20,7 ± 0,7	11,0 ± 0,0	10,0 ± 0,0

Установлено (см. табл. 4), что образцы мази 1–10 по уровню антимикробной активности значительно превосходят образец мази 12 на вазелиново-ланолиновой основе, которая широко используется для изготовления мазей с нестабильными субстанциями (например, с антибиотиками), что свидетельствует о важной роли комбинации ингредиентов мазевой основы в проявлении антимикробного эффекта [15]. Можно предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен более полным высвобождением действующего вещества из гидрофильной основы, достигаемым путем введения стабилизаторов и растворителя. Стабильные мази, содержащие ПГ (см. табл. 4, образцы 9, 10), характеризуются более высоким уровнем антимикробной активности по сравнению с другими гелями. Следует отметить, что введение ПГ в мазевую основу обеспечивает максимальную концентрацию лекарственного вещества в кожных покровах, под действием ПГ в них создаются каналы, улучшается их проницаемость и тем самым обеспечивается быстрое поступление вещества в глубокие слои кожи. Кроме того, ПГ выступает в качестве пластификатора и повышает эластичность формируемой на коже пленки [23].

Заклучение

Таким образом, исследование показало, что стабильность AgL₂ в составе мази на основе гидрогеля метилцеллюлозы обеспечивается за счет использования добавок пропиленгликоля (растворитель субстанции), лимонной кислоты (регулятор pH среды) и ПВП (стабилизатор). Учет этих факторов позволил разработать стабильную при хранении мазь с высоким антимикробным действием, превышающим эффект мази «Дермазин», используемой в современной медицинской практике.

Библиографические ссылки

1. Global report for research on infectious diseases of poverty / World Health Organization. 2012.
2. Percival S. L., Bowler P. G., Russel D. Bacterial resistance to silver in wound care // *J. Hosp. Infect.* 2005. Vol. 60. P. 1–7.
3. Машковский М. Д. Лекарственные средства. 14-е изд. М., 2001.
4. Sadler P. J. Inorganic chemistry and drug design // *Adv. Inorg. Chem.* 1991. Vol. 36. P. 1–48.
5. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Gres A. T., et al. Redox-active metal complexes of sterically hindered phenolic ligands: Antibacterial activity and reduction of cytochrome *c*. Part IV. Silver(I) complexes with hydrazone and thiosemicarbazone derivatives of 4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde // *Polyhedron*. 2015. Vol. 88. P. 125–137.
6. Loginova N., Chernyavskaya A., Polozov G., et al. Bioactive Silver(I) Complexes with Phenolic Derivatives of Thioglycolic and Thiopropionic Acids // *Mini. Rev. Org. Chem.* 2010. Vol. 10, № 3. P. 227–240.
7. Серебросодержащий антимикробный агент широкого спектра действия с антигерпетической активностью : пат. 15000 Респ. Беларусь, МПК А 61 К 31/192, А 61 К 31/28, А 61 Р 31/04, А 61 Р 31/10, А 61 Р 31/22 / Е. И. Бореко, Т. В. Ковальчук, Н. В. Логинова, Г. И. Полозов, О. И. Шадыро, А. А. Чернявская ; заявитель учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем». № а 20090920 ; заявл. 23.06.09 ; опубл. 28.02.11.
8. Серебросодержащий антифунгальный агент широкого спектра действия : пат. 17021 Респ. Беларусь, МПК А 61 К 31/192, А 61 К 31/28, А 61 Р 31/10 / Н. В. Логинова, А. А. Чернявская, Н. П. Осипович, Т. В. Ковальчук, Г. И. Полозов, О. И. Шадыро ; заявитель учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем». № а 20110726 ; заявл. 27.05.11 ; опубл. 30.12.12.
9. Тихонов А. И. Биофармация. Харьков, 2003.
10. Тенцова А. И., Грецкий В. М. Современные аспекты исследования и производства мазей. М., 1980.
11. Ajitha B., Reddy K., Reddy Y. A., et al. Role of capping agents in controlling silver nanoparticles size, antibacterial activity and potential application as optical hydrogen peroxide sensor // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, issue 42. P. 36171–36179.
12. Препарат, обладающий антимикробным и антигерпетическим действием : пат. 15481 Респ. Беларусь, МПК А 61 К 31/192, А 61 К 31/28, А 61 Р 31/04, А 61 Р 31/22 / Н. В. Логинова, Г. И. Полозов, Т. Л. Юркштович и др. ; заявитель учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем». № а 20100677 ; заявл. 06.05.10 ; опубл. 30.12.11.
13. Чернявская А. А., Логинова Н. В., Полозов Г. И. и др. Синтез и антимикробная активность комплексов серебра(I) и меди(II) с 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензилсульфанил)уксусной кислотой // *Хим.-фарм. журн.* 2006. Т. 40, № 8. С. 7–9.
14. Свиридов В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск, 1987.
15. Краснюк И. И. Практикум по технологии лекарственных форм. М., 2007.
16. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам / ФБГУ «Центр государственного санитарно-эпидемиологического надзора» Управления делами Президента Российской Федерации. М., 2004.
17. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971.
18. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М., 1972.
19. Loginova N. V., Chernyavskaya A. A., Parfenova M. S., et al. Complex of silver(I) with 2-[4,6-di(*tert*-butyl)-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl]-acetic acid as a precursor of silver nanoparticles // *Polyhedron*. 2006. Vol. 25, issue 8. P. 1723–1728.
20. Власов Р. В., Малышко В. В., Федосов С. Р. и др. Оптимизация физико-химических условий, используемых для получения наночастиц серебра // *Фундам. исслед.* 2015. № 2–7. С. 1397–1400.
21. Tejamata M., Römer I., Merrifield R. C., et al. Stability of citrate, pvp, and peg coated silver nanoparticles in ecotoxicology media // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, issue 13. P. 7011–7017.
22. Mauro T. SC pH: measurement, origins, and functions. In: Elias P., Feingold K. (eds.). *Skin Barrier*. New York, 2006. P. 223–229.
23. Степанова Э. Ф., Корянова К. Н., Хартонова Е. И. и др. Исследования по выбору оптимального пенетратора для наружной лекарственной формы с димебоном // *Фундам. исслед.* 2010. № 5. С. 81–84.

References

1. Global report for research on infectious diseases of poverty. World Health Organization. 2012.
2. Percival S. L., Bowler P. G., Russel D. Bacterial resistance to silver in wound care. *J. Hosp. Infect.* 2005. Vol. 60. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.jhin.2005.04.007.
3. Mashkovskii M. D. [Medical Drugs]. 14th ed. Moscow, 2001 (in Russ.).
4. Sadler P. J. Inorganic chemistry and drug design. *Adv. Inorg. Chem.* 1991. Vol. 36. P. 1–48. DOI: 10.1016/S0898-8838(08)60035-5.
5. Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Gres A. T., et al. Redox-active metal complexes of sterically hindered phenolic ligands: Antibacterial activity and reduction of cytochrome *c*. Part IV. Silver(I) complexes with hydrazone and thiosemicarbazone derivatives of 4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxybenzaldehyde. *Polyhedron*. 2015. Vol. 88. P. 125–137. DOI: 10.1016/j.poly.2014.12.014.
6. Loginova N., Chernyavskaya A., Polozov G., et al. Bioactive Silver(I) Complexes with Phenolic Derivatives of Thioglycolic and Thiopropionic Acids. *Mini. Rev. Org. Chem.* 2010. Vol. 10, No. 3. P. 227–240. DOI: 10.2174/1570193x11310030003.
7. [Silver-based broad-spectrum antimicrobial agent with an antihelminthic activity] : pat. 15000 Republic of Belarus, МПК А 61 К 31/192, А 61 К 31/28, А 61 Р 31/04, А 61 Р 31/10, А 61 Р 31/22. Е. I. Boreko, Т. V. Koval'chuk, N. V. Loginova, G. I. Polozov, O. I. Shadyro, A. A. Chernyavskaya ; declarer Research Institute for Physical Chemical Problems of the BSU. No. a 20090920 ; decl. 23.06.09 ; publ. 28.02.11.

8. [Silver-based antifungal agent of a broad spectrum of action] : pat. 17021 Republic of Belarus, MPK A 61 K 31/192, A 61 K 31/28, A 61 P 31/10. N. V. Loginova, A. A. Chernyavskaya, N. P. Osipovich, T. V. Koval'chuk, G. I. Polozov, O. I. Shadyro ; declarer Research Institute for Physical Chemical Problems of the BSU. No. a 20110726 ; decl. 27.05.11 ; publ. 30.12.12.
9. Tikhonov A. I. [Biopharmacy]. Kharkov, 2003 (in Russ.).
10. Tentsova A. I., Gretsii V. M. [Modern investigation and production aspects of ointments]. Moscow, 1980 (in Russ.).
11. Ajitha B., Reddy K., Reddy Y. A., et al. Role of capping agents in controlling silver nanoparticles size, antibacterial activity and potential application as optical hydrogen peroxide sensor. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, issue 42. P. 36171–36179. DOI: 10.1039/C6RA03766F.
12. [The drug with an antimicrobial and antiherpetic action] : pat. 15481 Republic of Belarus, MPK A 61 K 31/192, A 61 K 31/28, A 61 P 31/04, A 61 P 31/22. N. V. Loginova, G. I. Polozov, T. L. Yurkshtovich, et al. ; declarer Research Institute for Physical Chemical Problems of the BSU. No. a 20100677 ; decl. 06.05.10 ; publ. 30.12.11.
13. Chernyavskaya A. A., Loginova N. V., Polozov G. I., et al. Synthesis and antimicrobial; activity of silver(I) andf copper(II) complexes with 2-(4,6-di-*tert*-butyl-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl)acetic acid. *Khim.-farmatsevticheskii zh.* 2006. Vol. 40, No. 8. P. 7–9 (in Russ.).
14. Sviridov V. V. [Chemical metals deposition from aqueous solutions]. Minsk, 1987 (in Russ.).
15. Krasnyuk I. I. [Workshop on technology of dosage forms]. Moscow, 2007 (in Russ.).
16. [Determination of microorganisms' sensitivity to antibiotics]. FBSU «Center of State Sanitary and Epidemiological Surveillance» the Office of the Russian Federation President. Moscow, 2004 (in Russ.).
17. Gutman V. [Chemistry of coordination compounds in non-aqueous solutions]. Moscow, 1971 (in Russ.).
18. Ershov V. V., Nikiforov G. A., Volodkin A. A. [Sterically hindered phenols]. Moscow, 1972 (in Russ.).
19. Loginova N. V., Chernyavskaya A. A., Parfenova M. S., et al. Complex of silver(I) with 2-[4,6-di(*tert*-butyl)-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl]-acetic acid as a precursor of silver nanoparticles. *Polyhedron.* 2006. Vol. 25, issue 8. P. 1723–1728. DOI: 10.1016/j.poly.2005.11.015.
20. Vlasov R. V., Malyshko V. V., Fedosov S. R., et al. Optimization of physical and chemical conditions used to produce silver nanoparticles. *Fundam. Res.* 2015. No. 2–7. P. 1397–1400 (in Russ.).
21. Tejamaya M., Römer I., Merrifield R. C., et al. Stability of citrate, pvp, and peg coated silver nanoparticles in ecotoxicology media. *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, issue 13. P. 7011–7017. DOI: 10.1021/es2038596.
22. Mauro T. SC pH: measurement, origins, and functions. In: Elias P., Feingold K. (eds.). *Skin Barrier*: New York, 2006. P. 223–229.
23. Stepanova E. F., Koryanova K. N., Hartyunova E. I., et al. Studies on the selection of the optimum penetrator in a dosage form of dimebon. *Fundam. Res.* 2010. No. 5. P. 81–84 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 13.03.2017.
Received by editorial board 13.03.2017.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ И ЕЕ ОПИСАНИЕ С ПОЗИЦИИ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

М. Ф. ЗАЯЦ¹⁾, С. М. ЛЕЩЕВ²⁾, С. Ф. ФУРС³⁾, В. В. ЖИЛКО²⁾

¹⁾РУП «Институт защиты растений», ул. Мира, 2, 223011, агрогородок Прилуки, Минский р-н, Минская обл., Беларусь

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

³⁾Белорусская медицинская академия последипломного образования, ул. П. Бровки, 3/3, 220013, г. Минск, Беларусь

При температуре 20 ± 1 °С в экстракционных системах гексан – вода, гексан – этиленгликоль, гексан – ацетонитрил, гексан – смеси ацетонитрила и воды, гексан – смеси ацетонитрила и этиленгликоля, наиболее часто применяющихся в аналитической химии пестицидов, впервые изучено распределение фосфорорганических пестицидов различных классов (фосфаты, тиофосфаты, дитиофосфаты, фосфонотиоаты, фосфонодитиоаты, фосфорамидаты, фосфорамидотиоаты). Рассчитаны константы распределения и величины инкрементов функциональных групп констант распределения пестицидов между гексаном и полярной фазой, обсуждены факторы, воздействующие на эти величины. Рассмотрена возможность прогнозирования изменения констант распределения пестицидов при введении или замене одной функциональной группы на другую на основе принципа аддитивности энергии Гиббса распределения, или метода групповых инкрементов. Определены факторы, обуславливающие отклонение рассчитанных констант распределения веществ от экспериментальных. Исследовано влияние состава полярной фазы на изменение инкрементов функциональных групп и констант распределения пестицидов.

Ключевые слова: экстракция фосфорорганических пестицидов; принцип аддитивности энергии Гиббса распределения; инкремент функциональной группы.

Образец цитирования:

Заяц М. Ф., Лещев С. М., Фурс С. Ф., Жилко В. В. Особенности экстракции фосфорорганических пестицидов и ее описание с позиции принципа аддитивности энергии Гиббса распределения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 68–77.

For citation:

Zayats M. F., Leschev S. M., Furs S. F., Zhylko V. U. Peculiarities of extraction of organophosphorus pesticides and its description from the perspective of the principle of additivity of Gibbs energy of distribution. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 68–77 (in Russ.).

Авторы:

Михаил Федорович Заяц – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории динамики пестицидов.

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

Сергей Федорович Фурс – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры гигиены и медицинской экологии факультета общественного здоровья и здравоохранения.

Вячеслав Владимирович Жилко – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Mikhail Zayats, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of pesticide dynamics.

mikhail_zayats@tut.by

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

leschev.sergey54@gmail.com

Siarhei Furs, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of hygiene and medical ecology, faculty of public health and healthcare management.

cormayby@mail.ru

Vyacheslav Zhylko, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

zhylko@tut.by

PECULIARITIES OF EXTRACTION OF ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES AND ITS DESCRIPTION FROM THE PERSPECTIVE OF THE PRINCIPLE OF ADDITIVITY OF GIBBS ENERGY OF DISTRIBUTION

M. F. ZAYATS^a, S. M. LESCHEV^b, S. F. FURS^c, V. U. ZHYLKO^b

^aThe Institute of Plant Protection, Mira Street, 2, 223011, Priluki, Minsk district, Minsk region, Belarus

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

^cBelarusian Medical Academy of Post-Graduate Education,
P. Broŭki Street, 3/3, 220013, Minsk, Belarus

Corresponding author: M. F. Zayats (mikhail_zayats@tut.by)

The distribution of a number of organophosphorus pesticides of different classes (phosphates, thiophosphates, dithiophosphates, phosphonothioates, phosphonodithioates, phosphoramidates, phosphoramidothioates) was studied at 20 ± 1 °C in extraction systems hexane – water, hexane – ethylene glycol, hexane – acetonitrile, hexane – a mixture of acetonitrile and water and hexane – a mixture of acetonitrile and ethylene glycol. The distribution constants (P) of the pesticides and the values of the functional groups increments (I_f) between hexane and the polar phase were calculated. The factors that affect these values are discussed. The possibility of prediction of change of the pesticide distribution constants at introduction or replacement of one functional group to another is considered on the basis of the principle of additivity of Gibbs energy of distribution, or the method of group increments. The factors affecting the deviation of the calculated distribution constants of substances from the experimental constants are determined. The influence of the polar phase composition on the change of functional group increments and pesticide distribution constants are considered.

Key words: extraction of organophosphorus pesticides; the principle of additivity of Gibbs energy of distribution; increment of the functional group.

Введение

Для прогнозирования констант распределения (P) органических неэлектролитов часто используется принцип аддитивности энергии Гиббса распределения, или метод инкрементов групп констант распределения [1–9]. Данный метод хорошо работает для расчета констант распределения гомологов, отличающихся на одну или несколько метиленовых групп, за исключением первых членов ряда при переходе от метильного радикала к этильному. Во многих случаях метод позволяет также достаточно точно предсказать константы распределения соединений с несколькими функциональными группами, отделенными друг от друга тремя и более метиленовыми группами.

Сближение функциональных групп или наличие π -электронного сопряжения между ними приводит к появлению отклонений в расчетах, что связано с делокализацией электронной плотности на полярных группах. Попытки перейти от использования инкрементов групп (фрагментов) [1–9] к более сложному компьютерному моделированию [10] при прогнозировании величин P пока не привели к серьезным сдвигам в улучшении точности расчетов. Ошибка в прогнозировании констант распределения полифункциональных соединений может достигать нескольких порядков. При этом метод инкрементов групп является более простым и удобным в использовании и интуитивно понятным, а также позволяет предугадать появление отклонений от аддитивности и приблизительно оценить их величину. Поэтому использование метода аддитивности инкрементов групп по-прежнему достаточно распространено.

Аддитивный метод хорошо работает также при оценке изменения констант распределения близких по структуре соединений при замене одной функциональной группы на другую. К таким достаточно сложным и близким по структуре соединениям относятся фосфорорганические пестициды, которым в литературе по экстракции до настоящего времени не уделялось достаточного внимания [6; 7].

В связи с тем что содержание пестицидов в ряде объектов необходимо жестко контролировать [11], даже оценочное прогнозирование их констант распределения является очень важной и актуальной задачей. Знание констант распределения пестицидов, в свою очередь, позволит выбрать оптимальные условия экстракционной пробоподготовки, включающей извлечение, концентрирование и отделение от матричных компонентов, при анализе различных объектов на содержание остаточных количеств пестицидов [6–9].

Следует также отметить, что описанные в литературе методы прогнозирования величин P относятся преимущественно к мало используемой в аналитической химии пестицидов экстракционной системе октанол – вода [1–3; 10]. Таким образом, актуальность изучения и прогнозирования констант распределения пестицидов в более распространенных экстракционных системах гексан – водно-органические смеси не вызывает сомнения.

Цель настоящей работы – оценить возможности прогнозирования констант распределения полифункциональных фосфорорганических пестицидов на основе групповых инкрементов в различных экстракционных системах.

Материалы и методы эксперимента

Для исследований использовали следующие вещества и реактивы: аналитические стандарты действующих веществ пестицидов, применяемых при возделывании сельскохозяйственных культур, а также пестицидов, запрещенных к применению в Беларуси [12], с содержанием действующих веществ 98,0–99,9 %; ацетонитрил для градиентной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ); воду деионизованную типа 1; гексан квалификации «х. ч.», этиленгликоль – «ч. д. а.», ацетон – «ч. д. а.».

При температуре 20 ± 1 °С в экстракционных системах гексан – вода, гексан – этиленгликоль (ЭГ), гексан – ацетонитрил (АН), гексан – смеси ацетонитрила и воды и гексан – смеси ацетонитрила и этиленгликоля было впервые изучено распределение фосфорорганических пестицидов различных классов: фосфатов, тиофосфатов, дитиофосфатов, фосфонотиоатов, фосфонодитиоатов, фосфорамидатов, фосфорамидотиоатов. Структурные формулы исследованных пестицидов приведены на рис. 1 и 2.

Концентрации пестицидов в равновесных фазах определялись на газовом хроматографе Varian CP-3800 (США) с тандемным масс-спектрометрическим детектором Varian 320-MS (США), на газовом хроматографе Varian CP-3800 с импульсным пламенным фотометрическим детектором и на высокоэффективном жидкостном хроматографе Varian ProStar (США) с тандемным масс-спектрометрическим детектором Varian 320-MS. Определение концентраций в растворах проводилось при непосредственном вводе в хроматограф или после предварительного перевода (выдувания в токе азота или реэкстракции и растворения) в подходящий растворитель (гексан или ацетон – для газовых хроматографов, ацетонитрил – для жидкостного хроматографа).

Константы распределения пестицидов между гексаном и водой в диапазоне от 0,25 до 200,0 рассчитывались по убыли концентрации пестицида из гексановой фазы при соотношении объемов фаз гексан – вода, равном 1 : 100. При величинах P более 200 константы распределения рассчитывались методом реэкстракции равновесной полярной фазы гексаном с последующим анализом гексанового экстракта [4]. Константы распределения пестицидов в остальных экстракционных системах определяли как соотношение равновесных концентраций в гексановой и полярной фазах соответственно. Стандартные отклонения рассчитанных констант распределения P не превышали 10 %, как и в случае экстракции других органических веществ [4].

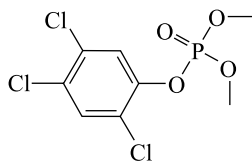
Инкременты функциональных групп рассчитывались по методикам, приведенным в [4; 5]. Стандартные отклонения рассчитанных инкрементов функциональных групп, согласно [4; 5], не превышали 0,1.

Результаты эксперимента и их обсуждение

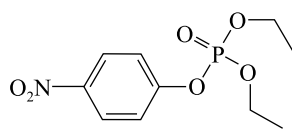
В системе гексан – вода, как видно из табл. 1, для подавляющего большинства пестицидов величины логарифмов констант распределения значительно больше нуля. Высокие величины $\lg P$ пестицидов обусловлены как наличием в их молекулах гидрофобных фрагментов, таких как алкильные и фенильные заместители, атомы хлора и серы, так и эффектом сопряжения в молекулах пестицидов, резко ослабляющих эффективность их гидратации [4; 5; 7]. При этом наблюдается очень большая разница в величинах $\lg P$, достигающая более 4 ед. Это обусловлено различной природой полярных групп пестицидов, а также разным соотношением в их молекулах чисел полярных групп и углеводородных заместителей. Известно также, что вода максимально дифференцирует инкременты групп логарифмов констант распределения органических веществ [4] и одновременно имеет наибольший сольвофобный эффект, характеризуемый величиной инкремента (I) метиленовой группы $I_{\text{CH}_2} = 0,63$ [4]. Последний фактор приводит к максимальным величинам инкрементов углеводородных заместителей и малополярных групп, что ведет к большим величинам $\lg P$ неполярных и малополярных веществ [4]. Эффекты сопряжения также максимально увеличивают $\lg P$ для системы гексан – вода.

Замена воды на этиленгликоль и ацетонитрил приводит к резкому падению и нивелированию величин логарифмов констант распределения пестицидов. Следует заметить, что величины логарифмов констант распределения всех рассмотренных в данной работе пестицидов в системе гексан – ацетонитрил меньше нуля. Указанный эффект типичен для гидрофобных веществ и обусловлен существенным падением величины сольвофобного эффекта полярной фазы, характеризуемого величиной I_{CH_2} , при переходе от воды к полярным органическим растворителям [4; 5]. Аналогично резко падают инкременты других неполярных и малополярных групп. Инкременты полярных групп при этом растут (уменьшаются по модулю). Таким образом, значения инкрементов полярных и неполярных групп резко нивелируются [4–8]. Соответственно, крайне резко нивелируются и величины $\lg P$ изученных пестицидов.

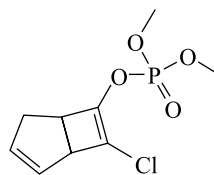
Фосфаты



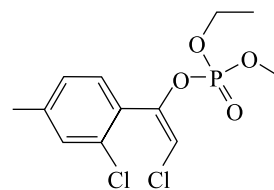
фенхлорфос-оксон (1)



параоксон (2)

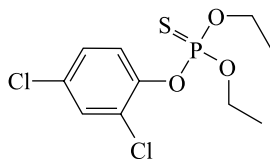


гептенофос (3)

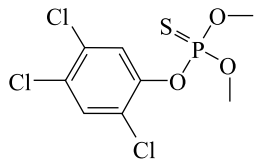


хлорфенвинфос (4)

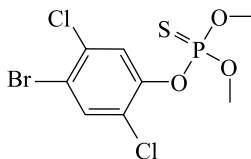
Тиофосфаты



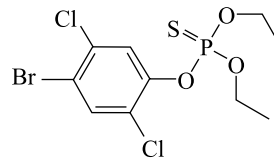
дихлофентион (5)



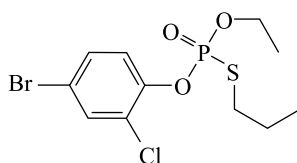
фенхлорфос (6)



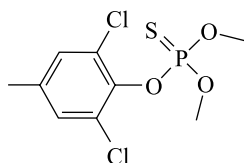
бромфос-метил (7)



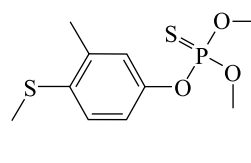
бромфос-этил (8)



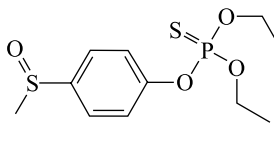
профенофос (9)



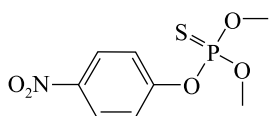
толклофос-метил (10)



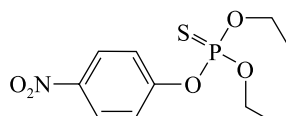
фентион (11)



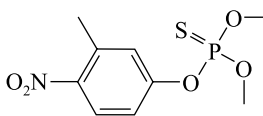
фенсульфотион (12)



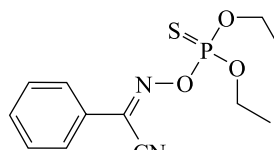
паратион-метил (13)



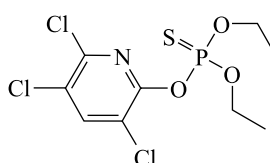
паратион-этил (14)



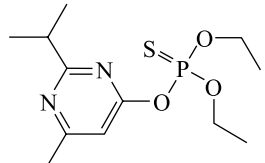
фенитротион (15)



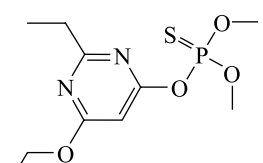
фоксим (16)



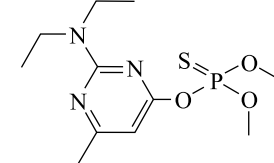
хлорпирифос (17)



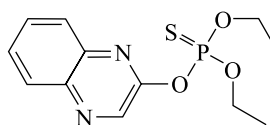
диазинон (18)



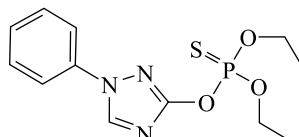
этримфос (19)



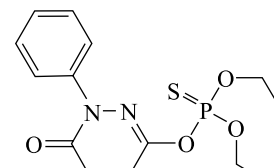
пиримифос-метил (20)



квиналфос (21)

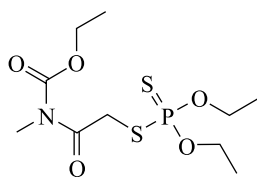


триазофос (22)

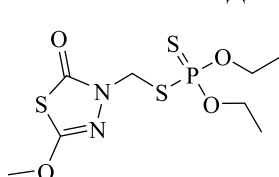


пиридафентион (23)

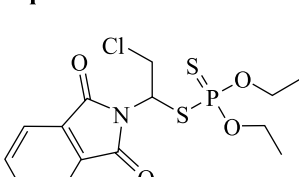
Дитиофосфаты



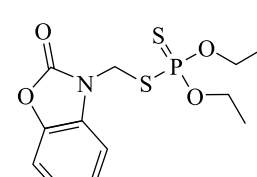
мекарбам (24)



метидатион (25)



диалифос (26)



фозалон (27)

Рис. 1. Структурные формулы исследованных фосфорорганических пестицидов класса фосфатов, тиофосфатов и дитиофосфатов

Fig. 1. Structural formulas of studied phosphate, thiophosphate and dithiophosphate pesticides

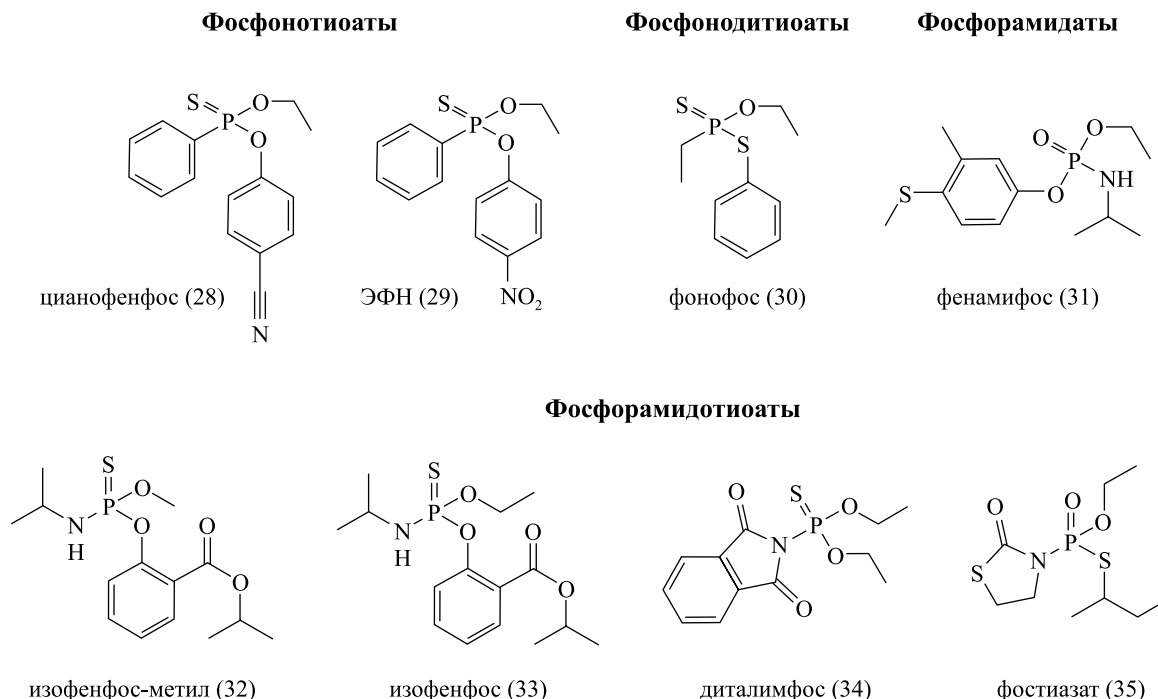


Рис. 2. Структурные формулы исследованных фосфорорганических пестицидов: фосфонотиоатов, фосфонодитиоатов, фосфорамидатов, фосфорамидотиоатов

Fig. 2. Structural formulas of studied phosphonothioate, phosphonodithioate, phosphoramidate, phosphoramidothioate pesticides

Рассмотрим влияние добавок небольших количеств воды к ацетонитрилу на константы распределения пестицидов. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что для одних пестицидов, таких как дихлофентион (№ 5), фенхлорфос (№ 6), бромфос-этил (№ 8), хлорпирифос (№ 17) и др., добавка воды приводит к увеличению констант распределения. При этом величины $\lg P$ пестицидов в системах гексан – водно-ацетонитрильные смеси находятся в диапазоне между величинами $\lg P$ для систем гексан – вода и гексан – ацетонитрил. Для других соединений, таких как фенхлорфос-оксон (№ 1), фенсульфотион (№ 12), диалифос (№ 26), фенамифос (№ 31), фостиазат (№ 35) и др., наблюдаются минимумы констант распределения при концентрации ацетонитрила 80–95 об. %. Это явление известно из литературы на примере низкомолекулярных органических веществ с сильнополярными функциональными группами [4]. Его можно объяснить значительно более сильным увеличением сольватации полярных групп по сравнению с выталкиванием неполярных групп распределяемого вещества при небольшом разбавлении водой ацетонитрила. Аналогично влияют на константы распределения небольшие добавки этиленгликоля (см. табл. 1).

Таблица 1

Логарифмы констант распределения фосфорорганических пестицидов в системах гексан – вода, гексан – этиленгликоль (ЭГ), гексан – ацетонитрил (АН), гексан – смеси ацетонитрила и воды, гексан – смеси ацетонитрила и этиленгликоля

Table 1

The logarithms of the distribution constants of organophosphorus pesticides in hexane – water, hexane – ethylene glycol (EG), hexane – acetonitrile (AN), hexane – mixtures of acetonitrile and water, hexane – mixtures of acetonitrile and ethylene glycol systems

№ п/п	Соединение	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН
Фосфаты									
1	Фенхлорфос-оксон	2,15	-0,03	-1,07	-1,42	-1,17	-1,09	-1,33	-1,36
2	Параоксон	0,75	-0,51	-2,00	-2,14	-2,04	-1,80	-1,84	-1,97

Продолжение табл. 1
Continuation table 1

№ п/п	Соединение	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН
3	Гептенофос	1,24	-0,56	-1,19	-1,33	-1,21	-1,16	-1,30	-1,28
4	Хлорфенвинфос	3,15	0,02	-1,00	-1,24	-1,46	-0,99	-1,13	-1,09
Тиофосфаты									
5	Дихлофентион	4,40	1,55	-0,37	-0,23	-0,07	0,51	-0,02	-0,09
6	Фенхлорфос	4,33	1,27	-0,55	-0,20	-0,15	0,37	-0,12	-0,19
7	Бромфос-метил	4,22	1,26	-0,47	-0,37	-0,16	0,22	-0,21	-0,30
8	Бромфос-этил	>3,7	1,93	-0,05	0,07	0,02	0,65	0,07	0,16
9	Профенофос	>3,6	0,81	-0,53	-0,65	-0,87	-0,30	-0,68	-0,62
10	Толклофос-метил	4,13	0,94	-0,65	-0,67	-0,71	-0,14	-0,65	-0,50
11	Фентион	3,68	0,68	-0,99	-0,98	-0,80	-0,56	-0,88	-0,94
12	Фенсульфотион	0,45	-0,91	-2,16	<-2,3	-2,18	-2,20	-2,24	<-2,3
13	Паратион-метил	2,55	-0,03	-1,55	-1,59	-1,35	-1,28	-1,55	-1,55
14	Паратион-этил	3,49	0,59	-1,12	-1,25	-0,91	-0,70	-0,90	-1,02
15	Фенитротион	3,06	0,16	-1,42	-1,54	-1,23	-1,13	-1,42	-1,44
16	Фоксим	3,99	1,07	-0,68	-0,76	-0,73	0,05	-0,98	-0,40
17	Хлорпирифос	4,42	1,53	-0,43	-0,30	-0,11	0,30	-0,12	-0,20
18	Диазинон	3,51	1,29	-0,45	-0,38	-0,29	0,07	-0,26	-0,27
19	Этримфос	3,47	1,19	-0,59	-0,49	-0,37	0,00	-0,47	-0,44
20	Пиримифос-метил	3,96	1,15	-0,57	-0,64	-0,42	-0,14	-0,52	-0,55
21	Квиналфос	3,43	0,74	-0,86	-0,87	-0,75	-0,52	-0,87	-0,87
22	Триазофос	2,58	-0,45	-1,72	-1,77	-1,55	-1,64	-1,79	-1,76
23	Пиридафентион	2,03	-0,57	-1,90	-1,93	-1,87	-2,03	-1,80	-1,91
Дитиофосфаты									
24	Мекарбам	2,64	1,20	-1,32	-1,38	-1,06	-0,75	-1,34	-1,26
25	Метидатион	1,73	-0,11	-1,47	-1,62	-1,41	-1,37	-1,70	-1,62
26	Диалифос	>3,7	0,71	-1,17	-1,38	-1,82	-0,99	-1,37	-1,30
27	Фозалон	3,73	0,29	-1,32	-1,39	-1,14	-0,99	-1,17	-1,30
Фосфонотиоаты									
28	Цианофенфос	4,00	0,34	-1,19	-1,40	-1,47	-1,00	-1,33	-1,30
29	<i>O</i> -этил- <i>O</i> -4- нитрофенил-фенил- фосфонотиоат (ЭФН)	4,29	0,61	-1,07	-1,12	-0,83	-0,61	-0,81	-0,97
Фосфонодитиоаты									
30	Фонофос	3,63	0,90	-0,55	-0,45	-0,31	0,29	-0,38	-0,38
Фосфорамидаты									
31	Фенамифос	1,04	-1,48	-1,64	-2,03	-2,05	-2,13	-2,13	-2,27

Окончание табл. 1

Ending table 1

№ п/п	Соединение	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН
Фосфорамидотиоаты									
32	Изофенфос-метил	3,63	0,67	-0,87	-1,09	-1,21	-0,68	-1,04	-0,91
33	Изофенфос	3,58	0,87	-0,85	-0,94	-0,71	-0,45	-0,70	-0,81
34	Диталимфос	2,84	0,41	-1,19	-1,25	-1,07	-0,94	-1,18	-1,18
35	Фостиазат	0,50	-1,13	-1,37	-1,53	-1,87	-1,43	-1,83	-1,38

На основании констант распределения пестицидов (см. табл. 1) с близкой молекулярной структурой можно оценить инкременты I_{ϕ} (где ϕ – функциональная группа) некоторых функциональных групп логарифмов констант распределения. Так, расчет инкремента бромидной группы, связанной с ароматическим (ар) заместителем $\text{Br}^{\text{ар}}$, проводился с использованием логарифмов констант распределения бромфос-этила (№ 8) и дихлофентиона (№ 5). Для расчета инкремента хлоридной группы, связанной с ароматическим заместителем $\text{Cl}^{\text{ар}}$, использовали логарифмы констант распределения бромфос-метила (№ 7) и фенхлорфоса (№ 6). Рассчитанные таким образом инкременты групп и использованные для расчета уравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Инкременты логарифмов констант распределения некоторых функциональных групп I_{ϕ} в системах гексан – вода, гексан – этиленгликоль, гексан – ацетонитрил, гексан – смеси ацетонитрила и воды, гексан – смеси ацетонитрила и этиленгликоля и метод их расчета

Table 2

The increments of the logarithms of the distribution constants of some functional groups I_f in hexane – water, hexane – ethylene glycol (EG), hexane – acetonitrile (AN), hexane – mixtures of acetonitrile and water, hexane – mixtures of acetonitrile and ethylene glycol systems and the method of their calculation

Функциональная группа	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН	Метод расчета
$\text{Br}^{\text{ар}}$	1,0	0,5	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3	$\lg P(\text{бромфос-этил (8)}) - \lg P(\text{дихлофентион (5)}) + 0,5 \cdot I(\text{CH}_2)$
$\text{Cl}^{\text{ар}}$	1,1	0,5	0,3	0,6	0,2	0,4	0,3	0,4	$\lg P(\text{фенхлорфос (6)}) - \lg P(\text{бромфос-метил (7)}) + I(\text{Br})^{\text{ар}}$
$\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{C}=\text{O})$	-2,3	-0,9	-1,9	-2,2	-2,2	-2,9	-	-	$\lg P(\text{мекарбам (24)}) - I(\text{S}=\text{PO}_2\text{S})^{\text{ал}} - 10 \cdot I(\text{CH}_2)$
Н-Фталиимидил	-	-0,1	-0,6	-1,0	-1,6	-1,6	-	-	$\lg P(\text{диалифос (26)}) - I(\text{S}=\text{PO}_2\text{S})^{\text{ал}} - 6,5 \cdot I(\text{CH}_2) - I(\text{Cl})^{\text{ал}}$
$\text{O}=\text{PO}_3^{\text{ар}}$	-4,6	-3,0	-2,0	-3,6	-3,5	-3,7	-3,4	-3,1	$\lg P(\text{фенхлорфос-оксон (1)}) - \lg P(\text{фенхлорфос (6)}) + I(\text{S}=\text{PO}_3)^{\text{ар}}$
$\text{S}=\text{PO}_3^{\text{ар}}$	-2,4	-1,7	-1,5	-2,4	-2,5	-2,2	-2,2	-1,9	$\lg P(\text{дихлофентион (5)}) - 2 \cdot I(\text{Cl})^{\text{ар}} - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 4 \cdot I(\text{CH}_2)$
$\text{O}=\text{PO}_2\text{S}^{\text{ар}}$	-	-2,7	-1,8	-2,8	-3,5	-3,1	-2,9	-2,5	$\lg P(\text{профенофос (9)}) - I(\text{Br})^{\text{ар}} - I(\text{Cl})^{\text{ар}} - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 5 \cdot I(\text{CH}_2)$
$\text{NC}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{P}(\text{O}_2)=\text{S}^{\text{ар}}$	-1,1	-1,0	-1,3	-1,6	-1,7	-1,3	-1,7	-1,2	$\lg P(\text{фоксим (16)}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 5 \cdot I(\text{CH}_2)$

Функциональная группа	Вода	ЭГ	АН	5 % воды в АН	10 % воды в АН	20 % воды в АН	10 % ЭГ в АН	20 % ЭГ в АН	Метод расчета
S=POS ^{ap}	-1,5	-1,1	-1,2	-1,3	-1,3	-1,0	-1,1	-1,2	$\lg P(\text{фонофос (30)}) - I(\text{C}_6\text{H}_5) - 5 \cdot I(\text{CH}_2)$
O=PO ₂ NH ^{ap}	-6,9	-4,7	-2,5	-3,9	-4,3	-4,5	-3,9	-3,7	$\lg P(\text{фенамифос (31)}) - \lg P(\text{фентион (11)}) - 3 \cdot I(\text{CH}_2) + I(\text{S=PO}_3)^{\text{ap}}$

Примечания: 1. ^{al} – функциональная группа, связанная соответственно с алифатическим заместителем. 2. Инкременты групп —CH₂—, C₆H₅^{al}—, S=PO₂S^{al}, использованные в расчетах, были взяты из [4–6].

Следует учитывать, что точность расчетных инкрементов хоть и невелика, однако позволяет оценить направление и порядок изменения констант распределения близких по строению пестицидов при введении какой-либо функциональной группы в структуру молекулы или при замене одной группы на другую. Так, из данных, приведенных в табл. 2, следует, что вклад Br- и Cl-радикалов, связанных с ароматическим кольцом, в константу распределения веществ примерно одинаков и приблизительно равен вкладу CH₃-группы. Это можно объяснить лучшей делокализацией электронной плотности в молекуле при введении хотя и меньшего по размерам, но с более высокой электроотрицательностью атома хлора в ароматическое кольцо, связанное с сильным электроноакцепторным заместителем. Значения инкрементов Br- и Cl-радикалов, полученные для системы гексан – вода, близки к значениям для системы октан – вода [5], что может говорить о приемлемости оценки значений инкрементов функциональных групп применяемым способом.

Значение инкремента тиофосфатной S=PO₃^{ap}-группы больше инкремента фосфатной O=PO₃^{ap}-группы во всех рассмотренных экстракционных системах (см. табл. 2), что объясняется меньшей электроотрицательностью атома серы по сравнению с атомом кислорода и, как следствие, меньшей полярностью связи S=P, чем связи O=P. Следует учитывать и больший радиус атома серы по сравнению с радиусом атома кислорода. Более высокое значение инкремента S=PO₃^{ap}-группы по сравнению с инкрементом изомерной ей O=PO₂S^{ap}-группы объясняется аналогично – за счет большего влияния на полярность функциональной группы двойной связи, чем одинарной.

Следует отметить, что наименьший из рассчитанных инкрементов наблюдается для фосфорамидатной функциональной группы (см. табл. 2). Столь низкое значение инкремента, кроме высокой электроотрицательности входящих в нее атомов кислорода и азота, объясняется также наличием подвижного атома водорода.

Замена сульфидной группы (фентион (№ 11)) на сульфоксидную (фенсульфотион (№ 12)), как видно из табл. 1, ожидаемо приводит к резкому падению констант распределения во всех рассмотренных экстракционных системах в силу исключительно высокой гидрофильности сульфоксидной группы [4]. Аналогично более высокой гидрофильностью цианогруппы по сравнению с нитрогруппой объясняется уменьшение констант распределения при переходе от ЭФН (№ 29) к цианофенфосу (№ 28).

Стоит, однако, заметить, что попытки расчета инкрементов полярных групп из констант распределения полифункциональных соединений часто приводят к довольно большим положительным отклонениям этих инкрементов от рассчитанных с использованием «простых» молекулярных структур. Наиболее типичным примером является рассчитанный по константе распределения паратион-этила (№ 14) инкремент нитрогруппы, который в системе гексан – вода составляет +1,1. В то же время I_{NO_2} , рассчитанный по $\lg P$ нитробензола, равен –0,5 [5]. Указанное явление обусловлено сильнейшим влиянием электроноакцепторной NO₂-группы на связанные с ней заместители. Поэтому эффект увеличения $\lg P$ обусловлен не только изменением свойств нитрогруппы.

Еще более интересным примером может служить увеличение констант распределения веществ при введении атомов кислорода и азота в молекулы пиримидинилтиофосфатов (этримфос (№ 19) и пиримифос-метил (№ 20)).

Необходимо отметить, что скопление полярных групп, непосредственно связанных друг с другом в молекуле (фоксим (№ 16), метидатион (№ 25), диталимфос (№ 34), пиридафентион (№ 23), триазофос (№ 22) и др.), также обычно приводит к завышению по сравнению с расчетным констант распределения за счет большей делокализации электронной плотности.

Следует также указать на некоторые особенности распределения гомологов. Так, в системе гексан – вода увеличение длины алифатического радикала в рассмотренных фосфорорганических соединениях часто приводит к меньшему возрастанию $\lg P$ по сравнению с расчетным. Это можно объяснить отклонением от правила аддитивности при сравнении гомологов начала ряда. Указанные явления обусловлены более высокой величиной положительного индукционного эффекта этильного радикала по сравнению с метильным. Так, при переходе от метиловых эфиров к соответствующим этиловым эфирам тиофосфатов (паратион-метил (№ 13) и паратион-этил (№ 14)) увеличение $\lg P$ составляет всего 0,94 ед. вместо расчетных 1,26 ед. Отсюда следует, что в данном случае принцип аддитивности в универсальном значении этого термина непригоден. Сам принцип аддитивности для описания экстракции широкого ряда веществ, очевидно, нуждается в специальных оговорках.

Заключение

Таким образом, показано, что инкрементный метод является очень удобным и позволяет с приемлемой точностью оценивать изменение констант распределения близких по строению пестицидов при введении какой-либо функциональной группы в структуру молекулы или при замене одной группы на другую. При проведении расчетов констант распределения сложных молекул методом инкрементов групп наблюдаются отклонения от аддитивности. Причем отклонения тем больше, чем больше взаимное влияние функциональных групп в молекуле, например при близком расположении высокополярных групп или при наличии эффекта сопряжения.

Важное влияние на распределение веществ в экстракционных системах оказывает также симметрия расположения полярных функциональных групп, что определяет степень делокализации электронной плотности в молекуле и ее полярность в целом. Влияние изменения состава полярной фазы на изменение констант распределения фосфорорганических пестицидов в системах гексан – полярная фаза определяется соответствующей зависимостью инкрементов полярных и неполярных групп, входящих в состав молекулы, от состава полярной фазы. При этом добавка небольших количеств воды и этиленгликоля к ацетонитрилу приводит к сходному эффекту и заключается в увеличении сольватации полярных групп и незначительном увеличении сольвофобного эффекта растворителя.

Полученные результаты по распределению пестицидов могут служить научной основой для разработки методик пробоподготовки изученных пестицидов в различных матрицах.

Библиографические ссылки

1. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses // *Chem. Rev.* 1971. Vol. 71, issue 6. P. 525–616.
2. Leo A. J. Calculating $\log P_{\text{oct}}$ from structures // *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93, issue 4. P. 1281–1306.
3. Rekker R. F., de Kort H. M. The hydrophobic fragmental constant: an extension to a 1000 data point set // *Eur. J. Med. Chem.* 1979. Vol. 14. P. 479–488.
4. Leschev S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances // *Ion Exch. Solvent extr.* 2001. Vol. 15. P. 295–330.
5. Лецев С. М., Зайцель А. В., Заяц М. Ф. Метод групповых инкрементов как способ обобщения данных по экстракции органических веществ и оценки влияния внутримолекулярных эффектов на их экстракцию из водных растворов // *Химия новых материалов и биологически активных веществ* / под общ. ред. Д. В. Свиридова. Минск, 2016. С. 135–151.
6. Заяц М. Ф., Лецев С. М. Применение принципа аддитивности энергии Гиббса распределения для прогнозирования экстракции некоторых пестицидов // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2016. № 2. С. 26–36.
7. Zayats M. F., Leschev S. M., Petrashkevich N. V., et al. Distribution of pesticides in *n*-hexane/water and *n*-hexane/acetonitrile systems and estimation of possibilities of their extraction isolation and preconcentration from various matrices // *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 774. P. 33–43.
8. Zayats M. F., Leschev S. M., Zayats M. A. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography // *Anal. Chem. Res.* 2015. Vol. 3. P. 37–45.
9. Лецев С. М., Буневич Н. В., Шуляковская О. В. Экстракция полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов полярными органическими растворителями // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2012. № 1. С. 47–52.
10. Cheng T., Zhao Y., Li X., et al. Computation of octanol-water partition coefficients by guiding an additive model with knowledge // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47, issue 6. P. 2140–2148.
11. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах : постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь от 27 сент. 2012 г. № 149. Минск, 2012.
12. Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь / сост. Л. В. Плешко [и др.]. Минск, 2014.

References

1. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses. *Chem. Rev.* 1971. Vol. 71, issue 6. P. 525–616. DOI: 10.1021/cr60274a001.
2. Leo A. J. Calculating $\log P_{\text{oct}}$ from structures. *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93, issue 4. P. 1281–1306. DOI: 10.1021/cr00020a001.

3. Rekker R. F., de Kort H. M. The hydrophobic fragmental constant: an extension to a 1000 data point set. *Eur. J. Med. Chem.* 1979. Vol. 14. P. 479–488.
4. Leschev S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion Exch. Solvent extr.* 2001. Vol. 15. P. 295–330.
5. Leschev S. M., Zaidel A. U., Zayats M. F. [Method of group increments as a way of generalization of the data on the extraction of organic substances and assessment of intramolecular effects influence on their extraction from aqueous solutions]. *Khim. novykh materialov biologicheskii aktivnykh veshchestv*. Minsk, 2016. P. 135–151 (in Russ.).
6. Zayats M. F., Leschev S. M. [Application of distribution Gibbs energy additivity principle for prediction of extraction of some pesticides]. *Vesti NAN Belarusi. Ser. khim. nauk.* 2016. No. 2. P. 26–36 (in Russ.).
7. Zayats M. F., Leschev S. M., Petrashkevich N. V., et al. Distribution of pesticides in *n*-hexane/water and *n*-hexane/acetonitrile systems and estimation of possibilities of their extraction isolation and preconcentration from various matrices. *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 774. P. 33–43. DOI: 10.1016/j.aca.2013.03.003.
8. Zayats M. F., Leschev S. M., Zayats M. A. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography. *Anal. Chem. Res.* 2015. Vol. 3. P. 37–45. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.11.004.
9. Leschev S. M., Bunevich N. V., Shulyakovskaya O. V. [Extraction of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides by polar organic solvents]. *Vesti NAN Belarusi. Ser. khim. nauk.* 2012. No. 1. P. 47–52 (in Russ.).
10. Cheng T., Zhao Y., Li X., et al. Computation of octanol-water partition coefficients by guiding an additive model with knowledge. *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47, issue 6. P. 2140–2148. DOI: 10.1021/ci700257y.
11. [Hygienic standards content of the active ingredients of pesticides (plant protection products) in the environment, food raw materials, food : the Minist. of Health of the Repub. of Belarus]. Decree dated 27 Sept., 2012. No. 149. Minsk, 2012 (in Russ.).
12. Pleshko L. V., Khvalei O. A., Gololob T. I., et al. (compil.). [The State Register of plant protection products (pesticides) and fertilizers permitted for use on the territory of the Republic of Belarus]. Minsk, 2014 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 28.12.2016.
Received by editorial board 28.12.2016.

ТЕТРАРОДАНОЦИНКАТ- И ТЕТРАРОДАНОКОБАЛЬТАТ-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С НИЗКИМИ ПРЕДЕЛАМИ ОБНАРУЖЕНИЯ

Ю. В. МАТВЕЙЧУК¹⁾, Е. М. РАХМАНЬКО¹⁾, Е. Б. ОКАЕВ¹⁾, В. В. ЖИЛКО¹⁾

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

Установлено, что тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды на основе стерически затрудненной четвертичной аммониевой соли – бромиды 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриоктадециламмония (5 мас. %), дибутилфталата – пластификатора (62 мас. %) с внутренним раствором, содержащим $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Zn^{2+} и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KCNS для тетрароданоцинкат-селективного электрода или $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Co^{2+} и 0,1 моль/л роданида калия для тетрароданокобальтат-селективного электрода, позволяют проводить определения содержания цинка или кобальта на уровне $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Также исключается использование летучих и канцерогенных пластификаторов мембран и становится возможным измерение потенциала электродной системы в растворах в любой концентрационной последовательности. Показано, что «отмывка» электродов перед измерениями дистиллированной водой нежелательна, так как приводит к завышению нижнего предела обнаружения.

Ключевые слова: тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды; четвертичная аммониевая соль; пластификатор.

TETRATHIOCYANOZINCATE- AND TETRATHIOCYANOCOBALTATE-SELECTIVE ELECTRODES WITH LOW DETECTION LIMITS

Yu. V. MATVEICHUK^a, E. M. RAKHMAN'KO^a, Ya. B. AKAYEU^a, V. V. ZHILKO^a

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

Corresponding author: Yu. V. Matveichuk (yu_matveychuk@mail.ru)

It was found that tetrathiocyanozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes based on steric hindered quaternary ammonium salt – 3,4,5-trisdodecyloxybenzyltriocadecylammonium bromide (5 wt. %), dibutylphthalate – plasticizer (62 wt. %) with an internal solution containing $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L of Zn^{2+} and $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L KCNS for tetrathiocyanozincate-selective electrodes or $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L Co^{2+} and 0.1 mol/L for tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes allow to

Образец цитирования:

Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Окаев Е. Б., Жилко В. В. Тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды с низкими пределами обнаружения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 78–84.

For citation:

Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M., Akayeu Ya. B., Zhilko V. V. Tetrathiocyanozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes with low detection limits. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 78–84 (in Russ.).

Авторы:

Юлия Владимировна Матвейчук – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Евгений Борисович Окаев – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры аналитической химии, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории химико-аналитических систем кафедры аналитической химии химического факультета.

Вячеслав Владимирович Жилко – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Yulya Matveichuk, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry. yu_matveychuk@mail.ru

Evgenii Rakhman'ko, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

Yauhen Akayeu, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of analytical chemistry, leading researcher at the laboratory of chemical analytical systems at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry. okaev1969@gmail.com

Vyacheslav Zhilko, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry. zhyilko@tut.by

determine of zinc or cobalt on the level $2 \cdot 10^{-7}$ mol/L. It also eliminates the use of a volatile and carcinogenic membrane plasticizers and becomes to possible of measure the potential of the electrode system in the solutions at any concentration sequence. It is shown that the «washing» of electrodes before measurement with distilled water is undesirable because it leads to overestimation of the low detection limit.

Key words: tetrathiocyanozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes; quaternary ammonium salt; plasticizer.

Введение

Ранее [1–4] были разработаны тетрароданоцинкат-, тетрароданокобальтат-селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) симметричного и несимметричного строения в бромидной (или иодидной) форме: тетрадециламмония, трибутилоктадециламмония, R-триоктадециламмония (ТОД), R-трицетиламмония (ТЦ), R-триэтиламмония (ТЭ), R-трибутиламмония (ТБ), R-трилауриламмония (ТЛ), R-триметиламмония (ТМ), тринилоктадециламмония (ТНОДА), R-триметиламмония (ТЭ) (где R – 3,4,5-трисдодецилоксибензил), которые нашли свое применение в анализе природных и промышленных объектов. Электроды обладали высокой селективностью к ионам $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$ на фоне роданидов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} и др., низким пределом обнаружения, что очень важно, поскольку при использовании спектрофотометрического, гравиметрического, комплексонометрического методов анализа эти катионы мешают определению содержания цинка и кобальта [5; 6]. Отделение этих элементов делает анализ трудоемким, длительным и недостаточно точным.

Методы атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа позволяют селективно определять содержание цинка и кобальта и обладают высокой чувствительностью, но требуют дорогостоящей аппаратуры, что не всегда приемлемо [7; 8], и зачастую предполагают предварительное концентрирование [9]. Потенциометрическое определение цинка и кобальта характеризуется простотой, низкой стоимостью оборудования и хорошей точностью.

Аналитические характеристики ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе ЧАС несимметричного строения сильно зависят от стерической доступности их обменного центра. Для ИСЭ на основе ЧАС, не содержащих метильных заместителей у атома азота (таких как ТОД, ТЛ, ТЦ, ТНОДА), увеличивается сродство с крупными гидрофобными ионами: Pic^- , ClO_4^- , $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$, $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$, при росте же числа метильных заместителей в ЧАС – с гидрофильными ионами: SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.

Кроме воздействия природы катиона ЧАС на характеристики ИСЭ, необходимо учитывать также влияние пластификатора мембран, важнейшим свойством которого является дифференцирование или нивелирование обменного сродства металлокомплексных анионов с фазой мембраны. Для изготовления ИСЭ на металлокомплексные анионы предпочтительными оказываются дифференцирующие (инертные, или основные) растворители.

Однако при выборе пластификатора ИСЭ не всегда учитывается нежелательный побочный процесс – молекулярная экстракция электронейтральных комплексов металлов мембраной, особенно выраженная для сильноосновных растворителей (дибутилфталата (ДБФ), дидецилфталата (ДДФ)). Поскольку мембраны состоят на 62–65 мас. % из пластификатора, то снижение коэффициента распределения P электронейтрального комплекса $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ (или $\text{Co}(\text{NCS})_2$) между фазой мембраны и раствором важно при подборе соответствующего пластификатора.

В работе [10] нами изучалась молекулярная экстракция роданидов цинка и кобальта пластификаторами мембран – ДБФ, ДДФ, 1-бромнафталином (1-БН), *o*-нитрофенилдециловым эфиром (*o*-НФДЭ). На рис. 1 представлены зависимости $\lg P$ от $\lg C(\text{SCN}^-)$ для различных пластификаторов, из которых следует, что наибольшее сродство у нейтральных комплексов $\text{Co}(\text{SCN})_2^0$ и $\text{Zn}(\text{NCS})_2^0$ имеет место с ДБФ и наименьшее – с 1-БН.

Такой эффект можно объяснить тем, что роданидные комплексы цинка и кобальта обладают высоким сродством с сильноосновными растворителями (сложными эфирами), что существенно влияет на НПО для электродов. При вымачивании электродов, пластифицированных основными растворителями (ДБФ, ДДФ), мембрана насыщается роданидами кобальта или цинка. Однако при увеличении длины алифатического радикала в сложном эфире (ДДФ) экстракция ослабляется. При контакте такой мембраны с раствором, где ионы металла отсутствуют, роданидные комплексы частично переходят в приэлектродный слой, что увеличивает нижний предел обнаружения (НПО). Логично предположить, что, если мембрана пластифицирована инертными галоиднафтилами (1-БН), процесс экстракции будет ослаблен и можно ожидать меньших величин НПО. Однако 1-бромнафталин или 1-хлорнафталин являются летучими и канцерогенными веществами.

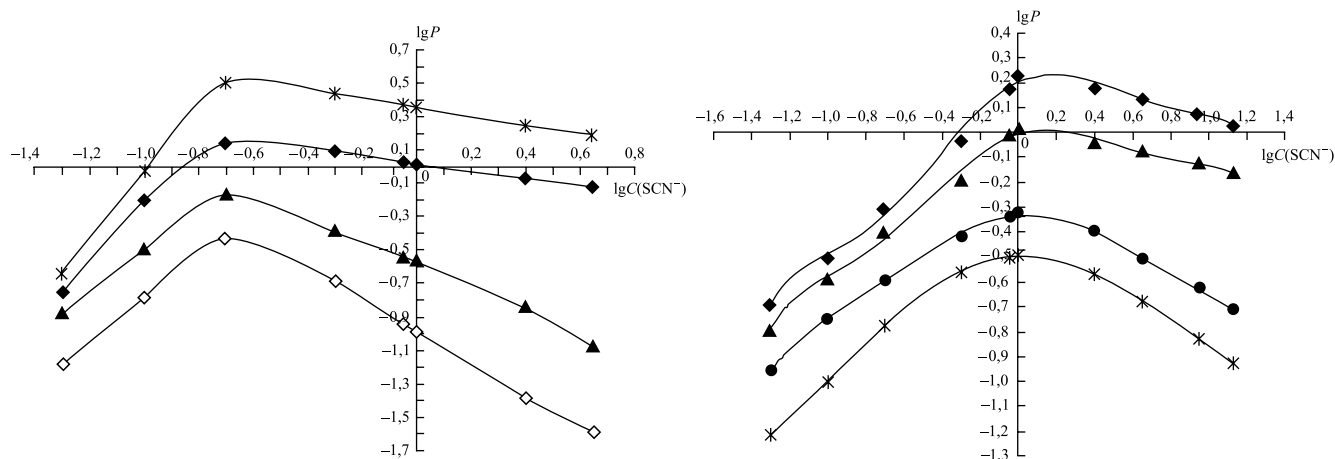


Рис. 1. Зависимость $\lg P$ роданидов цинка (а), роданидов кобальта (б) от $\lg C(\text{SCN}^-)$ для различных пластификаторов: 1 – ДБФ; 2 – ДДФ; 3 – *o*-НФДЭ; 4 – 1-БН

Fig. 1. Dependence $\lg P$ of zinc thiocyanate (a), cobalt thiocyanate (b) from $\lg C(\text{SCN}^-)$ for different plasticizers: 1 – DBP; 2 – DDP; 3 – *o*-NPDE; 4 – 1-BN

Кроме зависимости аналитических характеристик (в частности, нижнего предела обнаружения) от состава мембран, важным является подбор концентрационного состава внутреннего раствора и раствора кондиционирования, так как подготовка электрода к измерениям, условия его хранения непосредственно влияют на полученные результаты.

В [1–3] сообщается, что в качестве растворов кондиционирования, а также внутренних использовали растворы следующих составов: $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Zn^{2+} и 1 моль/л (или 2 моль/л) KNCS; $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л Zn^{2+} и 0,5 моль/л KNCS; $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Zn^{2+} на фоне 0,18 моль/л KNCS. НПО для изученных электродов находился в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л Zn^{2+} . В связи с этим целесообразным является использование менее концентрированных по цинку, кобальту и роданиду калия внутренних растворов и растворов кондиционирования в целях достижения более низких значений НПО, что стало объектом исследования в данной работе.

Методика эксперимента

Для изготовления мембран электродов использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки Fluka (33 мас. %), тетрагидрофуран (ТГФ) квалификации «ч. д. а.», электродно-активное вещество в бромидной форме – ТОД (5 мас. %), 1-бромнафталин квалификации «ч. д. а.» и дибутилфталат марки Sigma-Aldrich – пластификаторы мембран (62 мас. %), а также роданид калия KNCS – «х. ч.», сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – «ч. д. а.» и сульфат кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – «ч.». Измерения проводили при температуре 20 ± 2 °С на иономере И-160.1МП (Беларусь) с дискретностью сигнала $\pm 0,1$ мВ. В качестве вспомогательного электрода использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ.

Формулы пластификаторов и ЧАС, используемых в данной работе для изготовления мембран тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективных электродов, представлены на рис. 2.

Методика изготовления мембран ионоселективных электродов изложена в работе [11].

Электрод представляет собой поливинилхлоридную трубку, на торец которой приклеивали мембрану с помощью клея, представляющего собой раствор ПВХ в ТГФ (1 : 15). В корпус тетрароданоцинкат-селективных электродов заливали внутренний раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ZnSO_4 и 0,1 моль/л KNCS или $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ZnSO_4 и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS, в корпус тетрароданокобальтат-селективных электродов – раствор с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л CoSO_4 и 1 моль/л KNCS или $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л CoSO_4 и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л KNCS и ввинчивали токоотводы из роданированной серебряной проволоки. Перевод ионообменников в тетрароданоцинкатную форму достигался вымачиванием в растворе с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ZnSO_4 на фоне 0,5 моль/л KNCS в течение 2 сут. Перевод ионообменников в тетрароданокобальтатную форму достигался вымачиванием в растворе с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л CoSO_4 на фоне 3,0 моль/л KNCS в течение 2 сут. Электроды между измерениями хранили в таких же по составу растворах, что и внутренние растворы.

Для построения градуировочных графиков в координатах потенциала электрода E (в милливольтгах) – $pC(\text{Zn}^{2+})$ или $pC(\text{Co}^{2+})$ готовили серию растворов с концентрациями от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л Zn^{2+} или

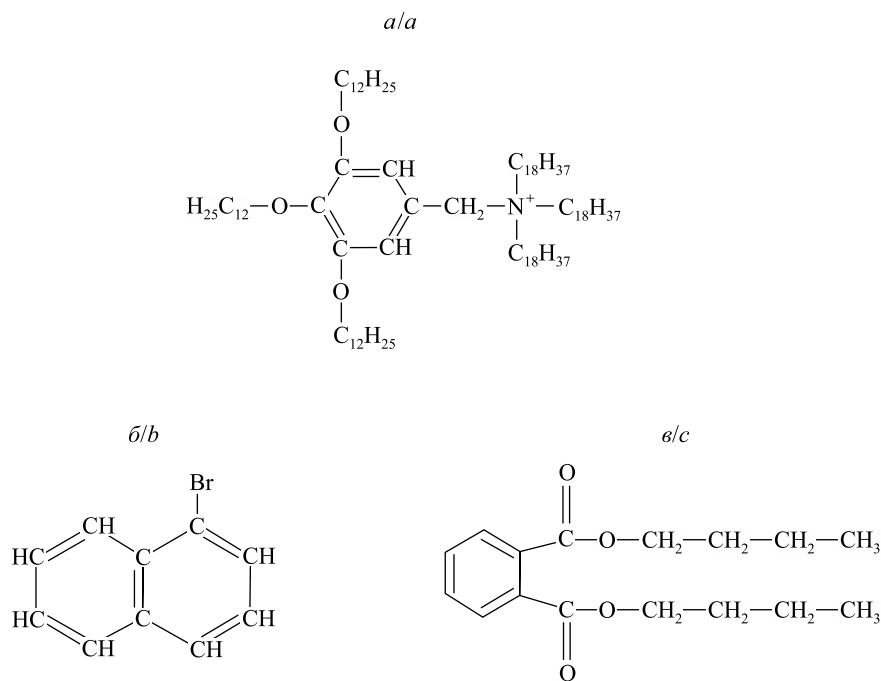


Рис. 2. Формулы катиона (3,4,5-трисдодецилокси)бензилтриоктадециламмония (ТОД) (а), 1-бромнафталина (б), дибутилфталата (в)

Fig. 2. Formulas cation of (3,4,5-trisdodecyloxy)benzyltrioctadecylammonium (TOD) (a), 1-bromonaphthalene (b), dibutylphthalate (c)

Co^{2+} . Первый раствор (с самой высокой концентрацией – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили путем растворения навески ZnSO_4 (или CoSO_4) в фоновом растворе KNCS с концентрацией 0,1 моль/л (или 1,0 моль/л для тетрароданокобальтат-селективных электродов), остальные растворы готовили путем последовательного разбавления первого раствора соответствующим фоновым раствором KNCS. Измерение потенциала электродной системы в растворах ZnSO_4 на фоне 0,1 моль/л KNCS или в растворах CoSO_4 на фоне 1,0 моль/л KNCS проводили от меньшей концентрации по цинку (кобальту) к большей (прямой ход измерения), так и от большей концентрации по цинку (кобальту) к меньшей (обратный ход измерения).

НПО для электродов рассчитывали по формуле

$$\text{НПО} = 10^{pC(\text{Me}^{2+})},$$

где $pC(\text{Me}^{2+})$ определяли проецированием на ось абсцисс точки пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В настоящей работе были изготовлены ИСЭ на основе ионообменника ТОД, при использовании которого в составе мембран достигаются меньший НПО и большая селективность к потенциалопределяющим ионам [4]. Зависимости $E - pC(\text{Zn}^{2+})$ и $E - pC(\text{Co}^{2+})$ для всех изготовленных электродов имеют наклон электродной функции, равный 27–29 мВ/ $pC(\text{Me}^{2+})$, из чего следует, что электрохимически активными являются двухзарядные ионы $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ или $\text{Zn}(\text{NCS})_4^{2-}$.

Основные результаты исследований представлены на рис. 3 и 4 и в таблице.

В таблице приведены значения нижних пределов обнаружения для тетрароданокобальтат- и тетрароданоцинкат-селективных электродов на основе ТОД, пластифицированных ДБФ и 1-БН, с различным концентрационным составом внутреннего раствора (такой же концентрационный состав имеет раствор кондиционирования).

Снижение концентрации сульфата цинка или кобальта, как следует из таблицы и рис. 3 и 4, до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (и роданида калия до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л или $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) во внутреннем растворе и выдерживание между измерениями электродов во внешнем растворе такого же состава приводят к уменьшению нижнего предела обнаружения для электродов в 1,5–4,0 раза по сравнению с растворами с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л по цинку или кобальту; в 6–38 раз – по сравнению с ИСЭ, где внутренними являются растворы составов, приведенных в работах [1–3].

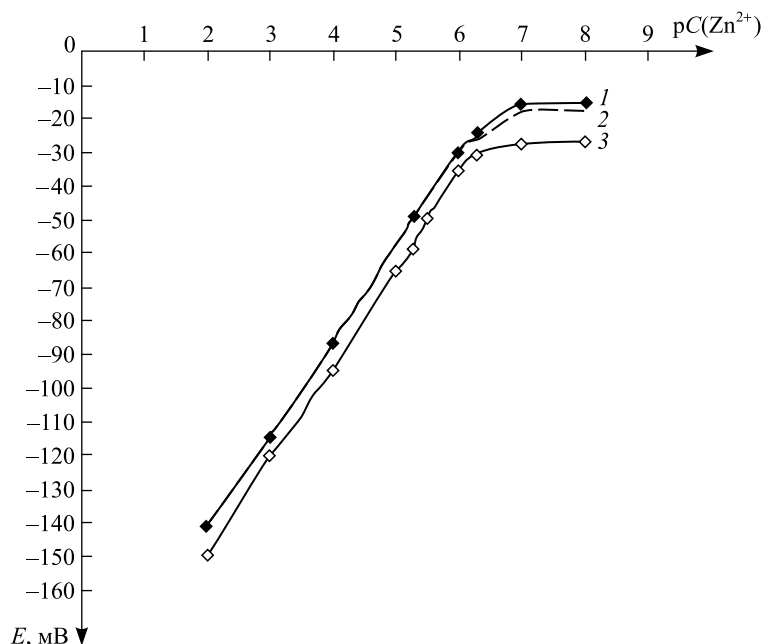


Рис. 3. Градуировочные графики тетратроданоцинкат-селективного электрода на основе ТОД и 1-БН (внутренний раствор и раствор кондиционирования в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ZnSO_4$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS). Порядок измерения: 1 – от меньшей концентрации по цинку к большей; 2 – от большей концентрации по цинку к меньшей, без отмывки дистиллированной водой; 3 – от большей концентрации по цинку к меньшей, с отмывкой дистиллированной водой

Fig. 3. Grading graphs of a tetrathiocyanozincate-selective electrode based on TOD and 1-BN (internal solution and conditioning solution with concentration $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L $ZnSO_4$ and $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L KNCS). The order of measurement: 1 – from lower concentration of zinc to higher; 2 – from higher concentration in zinc to lower, without washing with distilled water; 3 – from higher zinc concentration to lower, with washing with distilled water

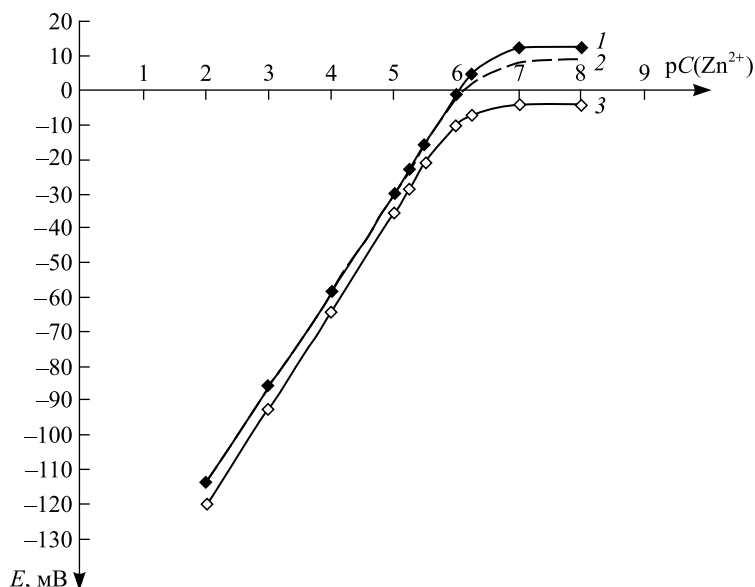


Рис. 4. Градуировочные графики тетратроданоцинкат-селективного электрода на основе ТОД и ДБФ (внутренний раствор и раствор кондиционирования в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ZnSO_4$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS). Порядок измерения: 1 – от меньшей концентрации по цинку к большей; 2 – от большей концентрации по цинку к меньшей, без отмывки дистиллированной водой; 3 – от большей концентрации по цинку к меньшей, с отмывкой дистиллированной водой

Fig. 4. Grading graphs of a tetrathiocyanozincate-selective electrode based on TOD and DBP (internal solution and conditioning solution with concentration $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L $ZnSO_4$ and $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L KNCS). The order of measurement: 1 – from lower concentration of zinc to higher; 2 – from concentration in zinc higher to lower, without washing with distilled water; 3 – from higher zinc concentration to lower, with washing with distilled water

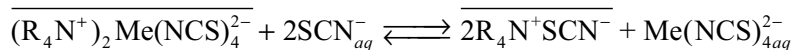
Кроме того, изменение состава внутреннего раствора и раствора кондиционирования приводит к увеличению разницы в нижних пределах обнаружения для электродов на основе 1-БН и ДБФ, что ранее [1–3] считалось практически недостижимым, и к возможности замены канцерогенного, летучего 1-БН на удобный в работе ДБФ. Уменьшение концентрации сульфата цинка или сульфата кобальта и роданида калия во внутреннем растворе и в растворе кондиционирования позволяет измерять потенциал электродной системы в растворах в любой концентрационной последовательности.

**Нижние пределы обнаружения (моль/л, $n = 6$)
для тетратроданоцинкат- и тетратроданокобальтат-селективных электродов**
**Lower detection limit (mol/L, $n = 6$)
for tetrathiozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes**

Порядок измерения потенциала (соответствует рисункам)	Дибутилфталат		1-Бромнафталин	
	Состав внутреннего раствора		Состав внутреннего раствора	
	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $ZnSO_4$ и 0,1 моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ZnSO_4$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $ZnSO_4$ и 0,1 моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $ZnSO_4$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KNCS
1	$(6,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(6,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$
2	$(7,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(3,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$
3	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(5,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$
Порядок измерения потенциала (соответствует рисункам)	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $CoSO_4$ и 1 моль/л KNCS		$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $CoSO_4$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л KNCS	
	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $CoSO_4$ и 1 моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $CoSO_4$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $CoSO_4$ и 1 моль/л KNCS	$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $CoSO_4$ и $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л KNCS
	1	$(7,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$
2	$(7,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$
3	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$(2,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$

Дальнейшее уменьшение концентрации ионов цинка или ионов кобальта и роданид-ионов во внутреннем растворе приводит к нестабильности в работе электродов.

Важным этапом подготовки любого ИСЭ к измерениям является процедура его «отмывки». Зачастую перед определениями электрод «отмывают» до постоянного значения потенциала фоновым раствором с концентрацией на уровне 10^{-5} – 10^{-4} моль/л KNCS (или дистиллированной водой), при этом в поверхностном слое мембраны накапливается электродно-активное вещество в форме примесей, обычно гидрофильных ионов. «Отмывка» электрода фоновым раствором приводит также к накоплению электродно-активного вещества в роданидной форме, поэтому равновесие анионообменного процесса



смещается влево.

Для того чтобы минимизировать перевод ионообменника в форму примесей или роданидную форму, электрод перед эксплуатацией «отмывают» до постоянного значения потенциала фоновым раствором с небольшой, на уровне НПО, концентрацией кобальта или цинка. Из рис. 3 и 4 видно, что «отмывка» дистиллированной водой (кривая 3) приводит к увеличению НПО (по сравнению с градуировочной кривой 1), так как происходит вымывание роданидного комплекса цинка (или кобальта) в раствор с последующим его распадом, что приводит к изменению электродного потенциала. В случае если предварительная «отмывка» дистиллированной водой не проводилась, то градуировочные кривые 1 и 2 совпадают вплоть до концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Заключение

Таким образом, тетратроданоцинкат- и тетратроданокобальтат-селективные электроды на основе стерически затрудненной четвертичной аммониевой соли – бромид 3,4,5-трисдодецилоксибензилтриоктадециламмония – и дибутилфталата с внутренним раствором, содержащим $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л Me^{2+} и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KCNS (для тетратроданоцинкат-селективного электрода) или 0,1 моль/л KCNS

(для тетрароданокобальтат-селективного электрода), позволяют проводить определения содержания цинка или кобальта на уровне $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Также исключается использование летучих и канцерогенных пластификаторов мембран и становится возможным измерение потенциала электродной системы в растворах в любой концентрационной последовательности. Показано, что «отмывка» электродов перед измерениями дистиллированной водой нежелательна, так как приводит к завышению нижнего предела обнаружения.

Библиографические ссылки

1. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Ломако В. Л. Ионоселективный электрод для определения цинка и роданид-ионов // Журн. аналит. химии. 1981. Т. XXXVI, вып. 7. С. 1305–1310.
2. Обметко А. А., Рахманько Е. М., Ломако В. Л. и др. Определение цинка в сплавах с помощью ионоселективного электрода // Журн. аналит. химии. 1988. Т. XLIII, вып. 3. С. 444–447.
3. Таразевич М. Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02. Минск, 2006.
4. Матвейчук Ю. В. Ионоселективные электроды для определения цинка и кобальта : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02. Минск, 2013.
5. Коростелев П. П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии. М., 1984.
6. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984.
7. Осолок К. В., Моногарова О. В. Рентгенофлуоресцентное и атомно-эмиссионное определение кобальта в воде с использованием пенополиуретановых сорбентов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2011. Т. 52, № 3. С. 214–219.
8. Полякова Е. В., Шуваева О. В. Определение кальция, магния, железа, меди, цинка и фосфора в сыворотке крови методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 10. С. 1054–1058.
9. Ригин В. П., Качин С. В., Наумова М. Н. Унификация подготовки пробы при концентрировании микроэлементов в анализе поверхностных вод // Журн. аналит. химии. 1988. Т. XLIII, вып. 5. С. 814–818.
10. Рахманько Е. М., Матвейчук Ю. В., Ясинецкий В. В. Влияние природы пластификатора на функционирование $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ - и $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -селективных электродов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 3. С. 54–61.
11. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М., 1989.

References

1. Starobinets G. L., Rakhman'ko E. M., Lomako V. L. [An ion-selective electrode for the determination of zinc and thiocyanate ions]. *Zh. anal. khim.* 1981. Vol. XXXVI, issue 7. P. 1305–1310 (in Russ.).
2. Obmetko A. A., Rakhman'ko E. M., Lomako V. L., et al. [Determination of zinc in alloys with ion-selective electrode]. *Zh. anal. khim.* 1988. Vol. XLIII, issue 3. P. 444–447 (in Russ.).
3. Tarazevich M. Y. [Tetrathiocyanozincate-selective electrode and its analytical application] : dissertatsii... kandidata khim. nauk : 02.00.02. Minsk, 2006 (in Russ.).
4. Matveichuk Y. V. [Ion-selective electrodes for the determination of zinc and cobalt] : dissertatsii... kandidata khim. nauk : 02.00.02. Minsk, 2013 (in Russ.).
5. Korostelev P. P. [Complexometric and Photometric analysis in metallurgy]. Moscow, 1984 (in Russ.).
6. Lurie Y. Y. [Analytical chemistry of industrial waste water]. Moscow, 1984 (in Russ.).
7. Oskolok K. V., Monogarova O. V. X-ray fluorescence and atomic-emission determination of cobalt in water using polyurethane foam sorbents // *Vestnik Mosk. Univ. Ser. 2, Khimiya.* 2011. Vol. 52, No. 3. P. 214–219 (in Russ.).
8. Polyakova E. V., Shuvaeva O. V. [Determination of calcium, magnesium, iron, copper, zinc and phosphorus in the blood serum by arc atomic emission spectroscopy]. *Zh. anal. khim.* 2005. Vol. 60, No. 10. P. 1054–1058 (in Russ.).
9. Rigin V. P., Kachin S. V., Naumov M. N. [Unification of sample preparation by concentrating the analysis of trace elements in surface water]. *Zh. anal. khim.* 1988. Vol. XLIII, issue 5. P. 814–818 (in Russ.).
10. Rakhman'ko E. M., Matveichuk Y. V., Yasinetsky V. V. [Influence of the nature of the plasticizer on the functioning of $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ - and $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ -selective electrodes]. *Proc. Natl. Acad. Sci. Belarus. Chem. ser.* 2012. No. 3. P. 54–61 (in Russ.).
11. Koryta I., Shtulik K. [Ion-selective electrodes]. Moscow, 1989 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 20.12.2016.
Received by editorial board 20.12.2016.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТЫ НЕТКАНОГО ПОЛИЭФИРНОГО МАТЕРИАЛА ОТ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО АНТИПИРЕНА

О. В. РЕВА¹⁾, В. В. БОГДАНОВА²⁾, А. С. ЛУКЬЯНОВ¹⁾,
С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ²⁾, Т. Н. АНДРЕЕВА²⁾

¹⁾ Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь,
ул. Машиностроителей, 25, 220118, г. Минск, Беларусь

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

Для нахождения факторов, оказывающих определяющее влияние на устойчивость огнезащитной обработки полиэфирных материалов к стиркам, проведены сопоставительные исследования эффективности азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения, в которые входит азот в аммонийной (синтетические дисперсии аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов) или в амино- и иминоформе (5-аминотетразол фосфат). Перед огнезащитной обработкой проводили предварительную активацию полиэтилентерефталатной матрицы в смеси 10 % растворов уксусной и серной кислот с последующей выдержкой в спиртовом растворе хлорида олова. Сопоставительными исследованиями огнезащищенных изучаемыми замедлителями горения полиэфирных материалов установлено, что устойчивого к стиркам огнезащитного эффекта удается достичь только при применении коллоидосодержащей дисперсии аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов. Одновременно определено, что без предварительной активации поверхности полиэфира устойчивого к стиркам огнезащитного эффекта достичь невозможно. Сделано предположение о том, что устойчивое к водным обработкам закрепление азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения на полиэфирном материале достигается взаимодействием хемосорбированных на полимерной подложке коллоидных частиц соединений двухвалентного олова с коллоидными частицами металлосодержащей дисперсии, тогда как химическая природа азотсодержащего компонента не оказывает определяющего влияния на закрепление замедлителей горения на полиэфирной матрице.

Ключевые слова: замедлители горения; огнезащита; полиэфир; дисперсия; коллоидные частицы.

Образец цитирования:

Рева О. В., Богданова В. В., Лукьянов А. С., Перевозников С. С., Андреева Т. Н. Зависимость эффективности огнезащиты нетканого полиэфирного материала от химической природы азот- и фосфорсодержащего антипирена // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 85–93.

For citation:

Reva O. V., Bogdanova V. V., Lukyanov A. S., Perevoznikov S. S., Andreeva T. N. Dependence of fire proof efficiency of nonwoven polyester material from the chemical nature of nitrogen and phosphorus-containing flame retardant. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 85–93 (in Russ.).

Авторы:

Ольга Владимировна Рева – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры процессов горения и взрыва факультета подготовки научных кадров.

Валентина Владимировна Богданова – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией огнетушащих материалов.

Александр Сергеевич Лукьянов – адъюнкт кафедры процессов горения и взрыва факультета подготовки научных кадров.

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии твердых пленок.

Татьяна Николаевна Андреева – научный сотрудник лаборатории конденсированных сред.

Authors:

Olga Reva, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of combustion processes and explosion, faculty of scientific personnel training.

volha107@rambler.ru

Valentina Bogdanova, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of fire-extinguishing materials.

bogdanova@bsu.by

Alexander Lukyanov, adjoint at the department of combustion processes and explosion, faculty of scientific personnel training.

lukas_kii@mail.ru

Sergey Perevoznikov, researcher at the laboratory of solid films chemistry.

bogdanova@bsu.by

Tatiana Andreeva, researcher at the laboratory of condensed matter.

bogdanova@bsu.by

DEPENDENCE OF FIRE PROOF EFFICIENCY OF NONWOVEN POLYESTER MATERIAL FROM THE CHEMICAL NATURE OF NITROGEN AND PHOSPHORUS-CONTAINING FLAME RETARDANT

*O. V. REVA^a, V. V. BOGDANOVA^b, A. S. LUKYANOV^a,
S. S. PEREVOZNIKOV^b, T. N. ANDREEVA^b*

*^aUniversity of Civil Protection MES Republic of Belarus,
Mašynabudaŭnikoŭ Street, 25, 220118, Minsk, Belarus*

*^bInstitute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus*

Corresponding author: O. V. Reva (volha107@rambler.ru)

The comparative researches the efficiency of nitrogen and phosphorus-containing burning retardants, containing nitrogen in ammonium (synthetic dispersions of ammonium phosphates of two- and trivalent metals) or in amino-imino form (5 amino-tetrazole phosphate) were conducted for finding the factors with determining impact on stability the fireproof handling the polyester materials for washings. Before the fireproof handling it was carried out the preliminary activation the polyester matrix in the mixture of 10 % solutions of acetic and sulfuric acids with the subsequent endurance in a spirit tin chloride solution. By comparative researches of fire protected with studied burning retardants polyester material it was established that the fireproof effect, stable against washings, manages to be reached only in case of application the colloid-containing dispersion of the ammonium phosphates of two- and trivalent metals. At the same time it was found that without the polyester surface preliminary activation the fireproof effect, stable against washings, can't be reached. It was assumed that fixing the nitrogen and phosphorus-containing burning retardants, stable against water handlings, on the polyester material can be reached by interaction the chemical adsorbed on a polymeric substrate colloidal particles of bivalent tin compounds with colloidal particles of metal-containing dispersion; whereas the nitrogen-containing component chemical nature doesn't exert the determining impact on to burning retardants fixing on a polyester matrix.

Key words: flame retardants; fire protection; polyester; dispersion; colloidal particles.

Введение

Полиэфирные волокна и ткани нашли широкое применение для изготовления изделий как бытового, так и технического назначения [1]. До настоящего времени одним из серьезных недостатков этих материалов является их высокая горючесть. Существующие способы их огнезащиты методом поверхностной обработки не позволяют достичь перманентного эффекта вследствие химической инертности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а введение замедлителей горения на стадии синтеза или переработки полимера приводит к значительному снижению физико-механических свойств волокна [2; 3]. В литературе имеются достаточно обширные сведения о методах активации ПЭТФ-матрицы путем обработки ультрафиолетовым, рентгеновским или лазерным излучением [4; 5]; термической фиксации при температуре стеклования полимера [6]; ориентационного вытягивания [7], а также о методах применения химических агентов [8; 9], способствующих набуханию и частичной деструкции полимера. Такая подготовка материала обуславливает образование дефектов и/или реакционноспособных центров, в результате чего возрастает вероятность прочного закрепления модификаторов (красителей, антипиренов) на поверхности полимера.

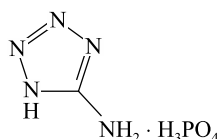
Однако большинство предлагаемых подходов либо технологически трудно реализуемы, либо недостаточно эффективны для получения перманентной огнезащиты. Кроме того, предлагаемые в настоящее время замедлители горения для текстильных материалов представляют собой дорогостоящие органические азот-, фосфор- и галогенсодержащие соединения, имеющие торговые марки «Пробан», «Тезогран» и «Т-2» [3]. Применение данных смесей проблематично ввиду присутствия в их составе галогена и возможности использования только в капсулированном виде из-за высокой деструктирующей способности по отношению к ПЭТФ [10; 11]. Следовательно, разработка эффективных, экономичных замедлителей горения и способов закрепления их на инертных матрицах весьма актуальна. Придание огнестойких свойств волокнистым синтетическим нетканым материалам – еще более сложная задача по причине их пористости и низкой стойкости к воздействию высоких температур.

Ранее нами [12] показана перспективность применения метода химической микросборки [13], заключающегося в предварительном нанесении на лавсановую ткань промежуточных адгезионных олово- или кремнийсодержащих подслоев, обеспечивающих прочную хемосорбцию к полиэфирному материалу

неорганических синтетических аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов [14]. Вместе с тем известно [15], что химическая природа азотсодержащего компонента антипиренов оказывает влияние на их огнезащитную эффективность в древесных материалах. Высказано предположение о том, что этот фактор также может сказываться и на закреплении антипирена на инертной подложке синтетического полимера.

Материалы и методы исследования

Для выяснения вклада азотсодержащего компонента различной химической природы в закрепление замедлителей горения на поверхности полиэфирного нетканого материала в настоящей работе проведены сопоставительные исследования устойчивости его огнезащиты к стиркам при обработке антипиренами, содержащими азот в аммонийной или amino- и иминоформе. В качестве полимерной матрицы использовали нетканый ПЭТФ производства ОАО «Могилёвхимволокно» толщиной 3,8 мм с поверхностной плотностью 397 г/м². Огнезащитным агентом, в котором азот представлен в виде аммонийного иона, являлась синтетическая дисперсия АН-10 аморфных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в водной среде, содержащей дигидрофосфат аммония, с общим химическим составом в пересчете на оксиды (мас. %): P₂O₅ – NH₃ – CaO – MgO – Fe₂O₃ = 28,4 : 7,5 : 0,72 : 0,15 : 2,39. Другим замедлителем горения, где азот находится в виде amino-, а также иминогрупп, являлся спиртовой раствор фосфата 5-аминотетразола (ФАТ) с формулой [16]



Для огнезащитной обработки нетканого материала использовали одинаковые объемы 10 % растворов исследуемых замедлителей горения, средний сухой привес для всех случаев огнезащитной обработки составлял 16,5 %.

Ранее найдено [12; 17], что огнезащитная обработка инертных полимерных матриц включает в себя следующие стадии: предварительное травление образца (5 мин) в смеси (1 : 1) 10 % растворов уксусной и серной кислот; выдержку в изопропанольном растворе (0,15 моль/л) хлорида олова (20 мин); пропитку в растворе замедлителя горения (15 мин); сушку образца при 130–140 °С и термофиксацию при 200 °С в течение 2 мин. Одновременно для нахождения факторов, оказывающих влияние на закрепление исследуемых замедлителей горения на волокнистом ПЭТФ, проводили его обработку в отсутствие стадии получения адгезионного слоя и/или последующей термофиксации. Огнестойкость обработанного ПЭТФ и устойчивость огнезащитной обработки к стиркам (выдержка в течение 30 мин при 60 °С в воде со стиральным порошком в дозе 5 г/л) определяли по СТБ 11.03.02–2010 [18]. Электронно-микроскопическое исследование коллоидных частиц в жидкой части замедлителей горения выполняли на просвечивающем микроскопе LEO-906E (Германия). Препарирование частиц твердой фазы проводили нанесением раствора на поверхность пленки коллодия на медной сеточке. Исследование поверхности исходных и модифицированных различными замедлителями горения полиэфирных волокон до стирок и после них проводили с использованием электронного сканирующего микроскопа LEO-1420 (Германия). Калориметрические и термогравиметрические исследования выполняли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSTH STA 449C (Германия) (скорость нагрева составляла 10 К/мин в атмосфере с содержанием кислорода и азота). В ходе исследования исходного и огнезащищенного образцов нетканого материала до стирки и после нее определяли суммарные тепловые эндо- или экзоэффекты ($\Sigma Q_{\text{эндо}}$ и $\Sigma Q_{\text{экзо}}$, Дж/г) в интервале температур 20–600 °С. Расчет проводился с помощью программного приложения по площади комплексных пиков эффектов при обработке кривых ДСК. Содержание компонентов огнезамедлительной системы на полиэфирном материале после стирок определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра фирмы *PANalytical* (Нидерланды). Автоматическая обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения Epsilon 3. При этом имелось в виду, что абсолютное содержание элементов в анализируемых образцах может иметь несоответствие с реальным их содержанием. Однако в нашем случае производилось относительное сравнение содержания элементов, что позволяет установить тенденцию по их содержанию в образцах, подвергнутых стирке.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате огневых испытаний огнезащищенных образцов нетканого материала до стирки установлено, что независимо от условий подготовки его поверхности, наличия или отсутствия стадии термофиксации и природы замедлителей горения все образцы классифицируются как трудновоспламеняемые.

Другая картина характерна для этих же образцов после стирки: все исследованные замедлители горения не обеспечивают огнезащитных свойств полиэфирному материалу в отсутствие активации золей хлорида олова и стадии термофиксации. По итогам проведения полного цикла ступенчатой огнезащитной обработки образцов установлено, что после стирки остаточное содержание антипирена на ПЭТФ-материале для изученных замедлителей горения ФАТ и АН-10 составляет 0,11 и 0,49 мас. % соответственно. На образце, огнезащищенном индивидуальным дигидрофосфатом аммония, взятом для сравнения, изменения массы полиэфирной матрицы после стирки не обнаружено. В табл. 1 приведены данные по огнестойким и термическим свойствам полиэфирного материала, прошедшего полный цикл огнезащитной обработки и стирку.

Таблица 1

Огнестойкие и термические свойства полиэфирного нетканого материала после стирок

Table 1

Fire-resistant and thermal properties of polyester non-woven fabric after washing

Образец	Время горения, с	Образование капель	Длина обугленного участка, мм	Классификация по горючести	Тепловыделение при термоллизе, Дж/г
Исходный ПЭТФ	35	Есть	160	Легковоспламеняемый	5817
ПЭТФ – ФАТ	9	Нет	70	Легковоспламеняемый	4791
ПЭТФ – АН-10	3	Нет	21	Трудновоспламеняемый	3283
ПЭТФ – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	32	Есть	115	Легковоспламеняемый	5629

Как видно из полученных данных, требуемые стандартом огнестойкие свойства полиэфирного материала достигаются только в случае применения антипирена АН-10. Для образцов ПЭТФ, огнезащищенных фосфатом 5-аминотетразола, наблюдается повышенная устойчивость к воздействию пламени по сравнению с исходным и обработанным дигидрофосфатом аммония материалом. Однако показатели ГОСТа в этом случае не достигаются.

Данные огневых испытаний полученных образцов согласуются с результатами их термического исследования. При изучении термодеструкции исходного и огнезащищенного образцов нетканого полиэфирного материала после стирки установлено, что в присутствии исследуемых замедлителей горения в целом характер термического разложения полимерной матрицы не изменился: на термограммах всех исследованных образцов имеются два интенсивных экзотермических пика с максимумами 437 и 556 °С, обусловленные разрывом основных цепей полимера и догоранием продуктов его деструкции [19]. Однако обнаружена существенная разница в количестве тепла, образующегося при термическом разложении исходного и огнезащищенных образцов (см. табл. 1). Так, в случае трудновоспламеняемого образца тепловыделение в 1,8 раза меньше по сравнению с исходным материалом, тогда как в присутствии ФАТ – только в 1,2 раза.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована поверхность исходных (рис. 1, а) и подвергнутых огнезащитной обработке волокон (см. рис. 1, б, в), взятых из постиранного нетканого материала. Количество обнаруженных этим методом замедлителей горения на поверхности ПЭТФ-волокон существенно меньше при применении ФАТ (см. рис. 1, б) по сравнению с аналогичными образцами, обработанными АН-10 (см. рис. 1, в). При исследовании волокон после обработки $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и последующей стирки изменения морфологии их поверхности не обнаружено.

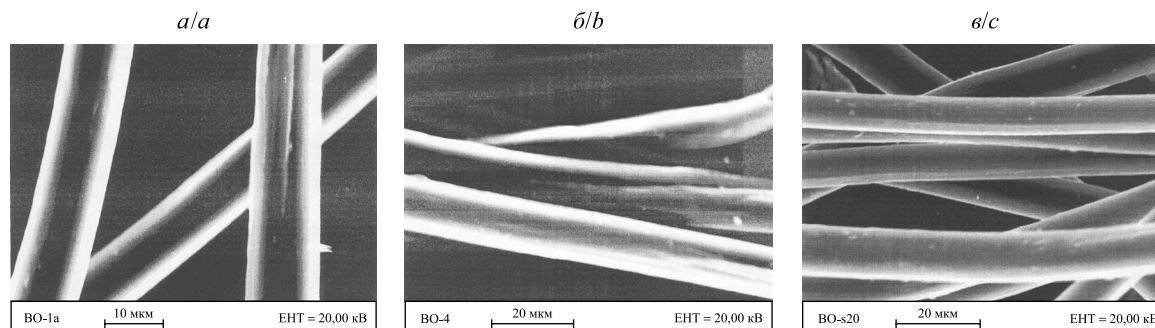


Рис. 1. Морфология поверхности исходных (а), огнезащищенных ФАТ (б), АН-10 (в) полиэфирных волокон
Fig. 1. Morphology of the surface of the initial (a), flame-retardant FAT (b), AN-10 (c) polyester fibers

На следующем этапе исследования необходимо было выяснить причину различной степени закрепления ФАТ, АН-10 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ на поверхности полиэфирного материала после стирки. Для этого проведено сравнение огнезащитных свойств и химического состава продуктов, остающихся в полимерном материале после стирок (табл. 2). Исходя из того, что АН-10 представляет собой дисперсию нерастворимых аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в водной среде дигидрофосфата аммония, состав был разделен на жидкую и дисперсную части, которые исследовали наряду с неразделенным продуктом. Дисперсную составляющую перед нанесением на нетканый материал диспергировали в воде для получения суспензии с 10 % концентрацией по сухому веществу. Затем нетканый материал был обработан полученными продуктами и подвергнут стирке. Данные спектрометрического исследования исходных антипиренов и огнезащитных ими образцов нетканого материала после стирки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав исходных замедлителей горения
и огнезащитного ими нетканого полиэфирного материала после стирки

Table 2

The elemental composition of the original flame retardants
and flame-retardant non-woven polyester material after washing

Образец	Содержание, %						Классификация по горючести
	P	N	Sn	Ca	Mg	Fe	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	27,0	12,0	–	–	–	–	–
АН-10	24,0	9,6	–	1,0	0,2	0,5	–
ФАТ	17,0	15,0	–	–	–	–	–
Растворная часть АН-10	5,6	2,2	–	0,3	0,4	0,02	–
Дисперсная часть АН-10	18,4	7,4	–	0,7	0,16	0,48	–
ПЭТФ – АН-10	1,5	0,6	0,04	0,3	0,3	0,7	Трудновоспламеняемый
ПЭТФ – ФАТ	0,2	0,2	0,009	–	–	–	Легковоспламеняемый
ПЭТФ – растворная часть АН-10	0,6	0,2	0,01	0,09	0,07	0,4	Трудновоспламеняемый
ПЭТФ – дисперсная часть АН-10	0	0	0,01	0	0	0	Легковоспламеняемый
ПЭТФ – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0	0	0,01	0	0	0	Легковоспламеняемый

По устойчивости огнезащитного эффекта к стиркам исследуемые замедлители горения располагаются в следующий ряд: АН-10 \approx растворная часть АН-10 > ФАТ \gg дисперсная часть АН-10 > $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. При использовании фосфата 5-аминотетразола в качестве замедлителя горения, так же как и при использовании АН-10, отмечается снижение тепловыделения, времени самостоятельного горения и степени повреждения огнезащитного образца ПЭТФ после стирки. Однако обработанный материал не достигает необходимого уровня огнестойкости и классифицируется как легковоспламеняемый (см. табл. 2). Судя по данным элементного анализа стиранных образцов, количества закрепляющегося замедлителя горения достаточно для получения требуемого по ГОСТу [18] огнезащитного эффекта только в случае композиции АН-10 (рис. 2, кривая 3). Тем не менее наличие активной аминогруппы в составе антипирена ФАТ вносит некоторый вклад в его химическое закрепление на полимере (см. рис. 2, кривая 2).

Согласно полученным данным (см. табл. 2, рис. 2) сохранение огнезащитной эффективности после стирки имеет место только для состава АН-10 и его жидкой части, в которые входят, по данным электронно-микроскопического (ЭМ) исследования, коллоидные металлсодержащие частицы. Размер коллоидных частиц растворной части состава АН-10, как видно из рис. 3, находится в диапазоне 30–90 нм. Частицы дисперсной составляющей этого же продукта имеют размер от 1 до 14 мкм (см. рис. 3, в).

Следует подчеркнуть, что коллоидные частицы в объеме жидкой части формируются только для огнезамедлительного состава, включающего ионы переходных металлов, – АН-10. Вероятно, эти коллоидные частицы способны вступать во взаимодействие с реакционноспособными группами полиэфирной матрицы или сорбированными на ней частицами соединений Sn(II), как это описано в работах [20–22]; в то время как в огнезащитных составах ФАТ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, представляющих собой истинные растворы, коллоидные частицы отсутствуют.

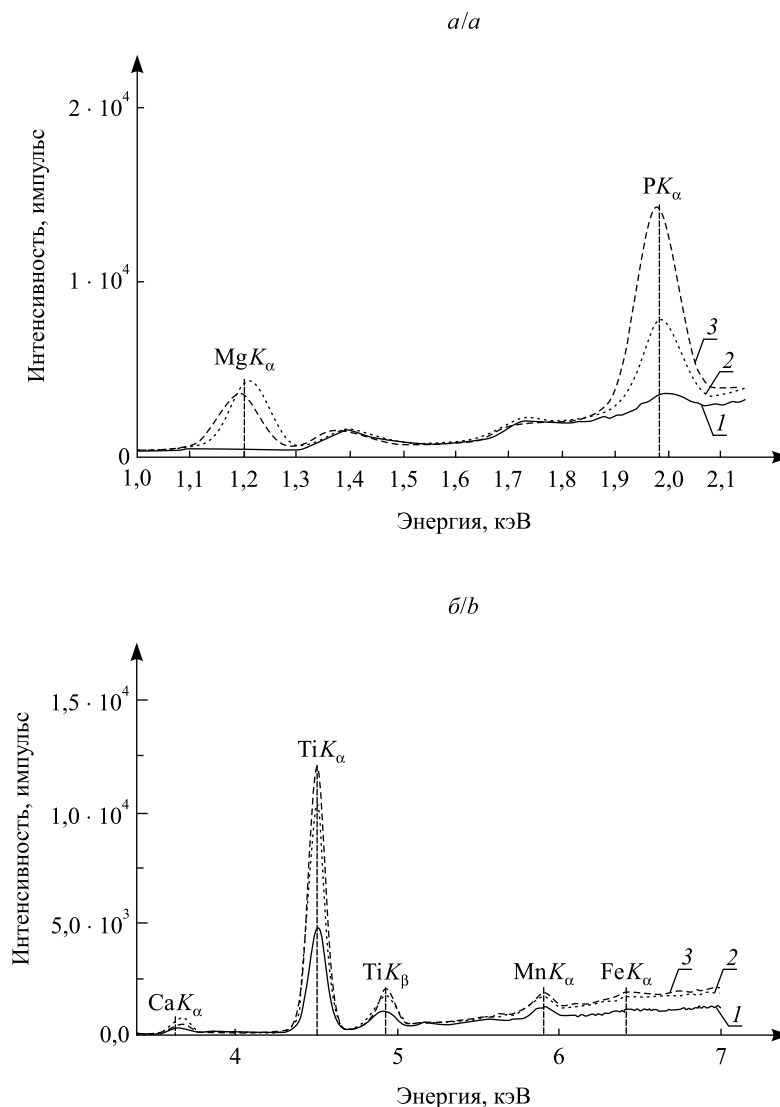


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентные спектры, записанные в диапазоне энергий 1,0–2,3 кэВ (а) и 3,5–7,0 кэВ (б); 1 – исходный полиэфирный материал; 2 – полиэфирный материал, обработанный ФАТ; 3 – полиэфирный материал, обработанный АН-10

Fig. 2. X-ray fluorescence spectra recorded in the energy range 1.0–2.3 keV (a) and 3.5–7.0 keV (b); 1 – initial polyester material; 2 – polyester material treated FAT; 3 – polyester material treated AN-10

На основании сказанного можно предположить, что устойчивое к водным обработкам закрепление азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения на полиэфирном материале обусловлено взаимодействием хемосорбированных на полимерной подложке коллоидных частиц соединений двухвалентного олова (что доказано ранее [12]) с коллоидными частицами металлосодержащих продуктов жидкой части антипирена с формированием связей типа —C—O—Sn—O—Met— . Вероятно, переходный металл в составе наноразмерных коллоидных частиц способствует образованию мостиковых связей между подложкой и азот- и фосфорсодержащими компонентами огнезащитной композиции.

Вместе с тем наличие соединений переходных металлов в виде дисперсии с микронными размерами (см. рис. 3, табл. 2) не позволяет достичь эффекта закрепления замедлителя горения на инертной полимерной матрице. Данный факт может быть косвенным доказательством необходимости не только наличия в составе огнезащитной композиции группировок определенного химического состава для обеспечения перманентного огнезащитного эффекта, но и формирования из этих соединений коллоидных частиц в определенном диапазоне размеров. Использование индивидуального дигидрофосфата аммония также не позволяет достичь перманентного огнезащитного эффекта, что является дополнительным доказательством активной роли металлосодержащих коллоидных продуктов в обеспечении химического взаимодействия между антипиреном и полимером.

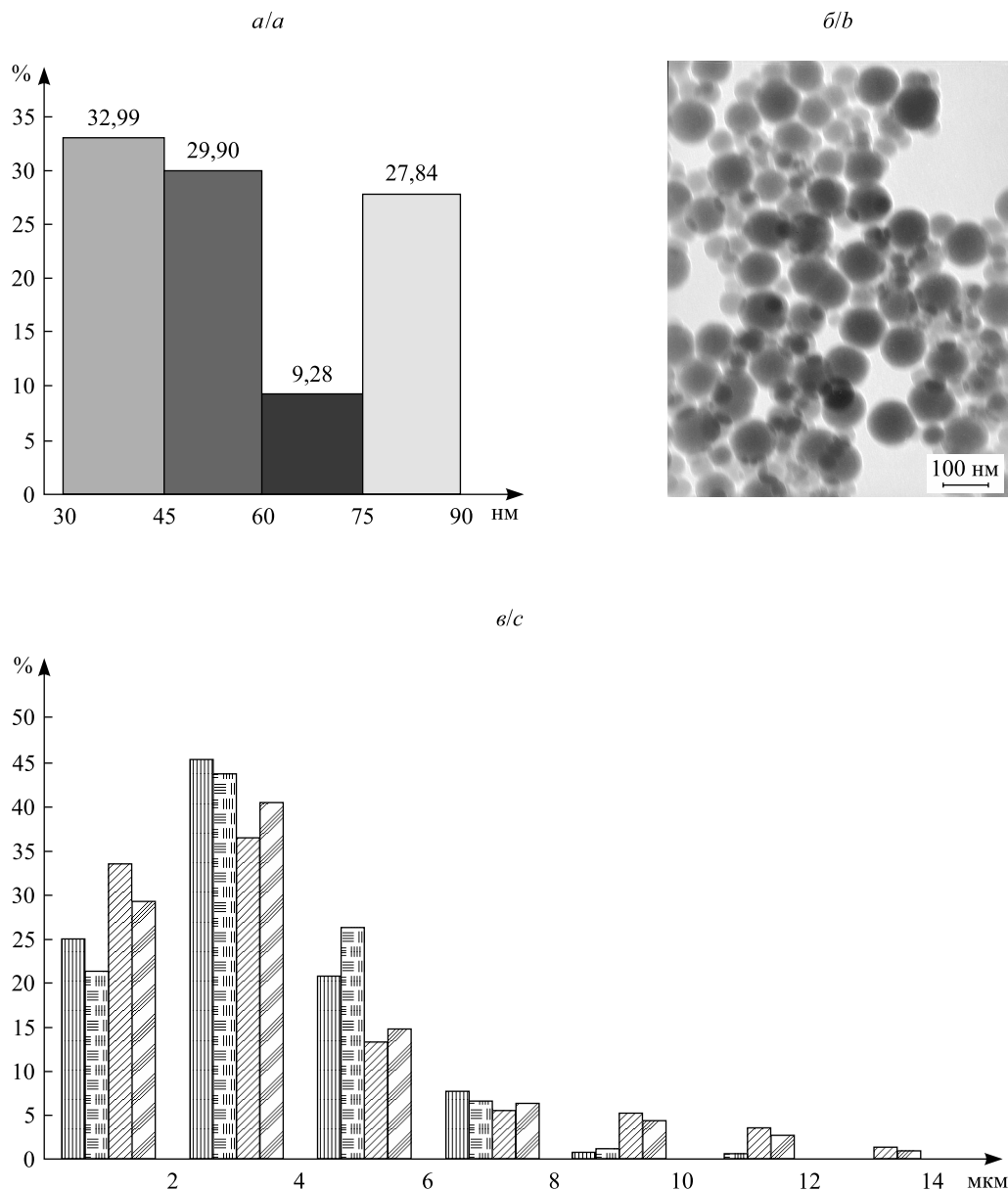


Рис. 3. Распределение по размерам частиц растворной фазы состава АН-10 (а);
ЭМ-фотография частиц растворной фазы состава АН-10 (б);
распределение по размерам частиц дисперсной фазы огнезащитного состава АН-10 (в)

Fig. 3. Size distribution particles of the solution phase of the AN-10 (a);
EM-photograph particles of the solution phase of the AN-10 composition (b);
distribution on the sizes particles of a disperse phase of fire-protective composition AN-10 (c)

Заключение

Таким образом, установлено, что химическая природа азотсодержащего компонента не оказывает определяющего влияния на закрепление замедлителя горения на полиэфирной матрице. Прочное закрепление антипирена, позволяющее обеспечить устойчивость огнезащиты нетканого ПЭТФ-материала к стиркам, достигается благодаря участию нанодисперсных синтетических соединений переходных металлов.

Библиографические ссылки

1. Сырбу С. А., Бурмистров В. А., Самойлов Д. Б. Разработка огнезащитных составов для текстильных материалов // Технологии техносфер. безопасности. 2011. Вып. 5 (39). С. 1–7.
2. Перепелкин К. Е. Горючесть текстиля как одна из его важнейших характеристик // Хим. волокна. 2001. № 5. С. 8–42.
3. Зубкова Н. С., Антонов Ю. С. Снижение горючести текстильных материалов. Решение экологических и социально-экономических проблем // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, № 1. С. 96–102.

4. Сабирзянова Р. Н., Красина И. В. Современные тенденции в производстве огнестойких текстильных материалов // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. № 5. С. 75–79.
5. Белошапошникова В. И., Куликова Т. В. Модификация синтетических материалов с целью снижения горючести // Текст. пром-сть. 2005. № 7/8. С. 4–6.
6. Кричевский Г. Е. Химическая технология текстильных материалов. М., 2001.
7. Волынский А. Г., Макушев А. Н., Ярышева Л. М. Крейзинг полимеров в жидких средах – универсальный, непрерывный способ введения в полимерное волокно модифицирующих добавок // Рос. хим. журн. 2005. № 6. С. 118–125.
8. Тарануха Я. А., Каратеев А. М. Придание огнезащитных свойств огнезащитным материалам на основе натуральных и синтетических волокон // Интегр. технологии и энергосбережение. 2006. № 4. С. 37–42.
9. Михайлова Э. Д. Текстильные материалы пониженной горючести: оценка эффективности огнезащиты и идентификация методом химического анализа // Пожар. безопасность. 2003. № 1. С. 28–34.
10. Морыганов А. П. Разработка новых способов получения и модификации перспективных текстильных материалов на основе отечественного сырья // Текст. химия. 1998. № 1 (13). С. 82–87.
11. Морыганов А. П., Коломейцева Э. А., Кокишаров С. А. Ресурсосберегающие технологии полифункциональной отделки технического текстиля // Нефть. Газ. Промышленность. 2004. № 2 (7). С. 40–45.
12. Рева О. В., Богданова В. В., Шукело З. В. Химическая прививка огнезащитных композиций к полиэфирной матрице // Свирид. чтения : сб. ст. 2012. Вып. 6. С. 158–168.
13. Алесковский В. Б. Химико-информационный синтез. СПб., 1998.
14. Богданова В. В., Кобец О. И. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87, № 10. С. 1385–1399.
15. Леонович А. А., Шелоумов А. В. Огнезащитная эффективность фосфоразотсодержащих антипиренов в зависимости от химической природы азотсодержащего компонента // Хим. пром-сть. 2003. Т. 80, № 2. С. 8–12.
16. Богданова В. В., Андреева Т. Н., Праник В. В. Синтез и свойства фосфатов 5-аминотетразола // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60, вып. 11. С. 2561–2564.
17. Рева О. В., Лукьянов А. С. Определение оптимального метода создания наноструктурированных композиций на основе полиэфирных матриц, обладающих перманентной огнестойкостью // Вестн. команд.-инж. ин-та МЧС Респ. Беларусь. 2015. № 2 (22). С. 35–43.
18. Система стандартов пожарной безопасности. Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний : СТБ 11.03.02–2010. Введ. 24.09.10 (с отменой на территории РБ НПБ 10-2000, НПБ 12-2000, НПБ 80-303). Минск : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2010.
19. Баранова Т. П., Смирнова Н. А., Айзенштейн Э. М. Огнезащитные полиэфирные волокна. М., 1986.
20. Рева О. В., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. Природа и закономерности фотостимулированного и темнового окисления Sn(II) в процессах получения токопроводящих рисунков из меди и никеля с хорошей адгезией к подложке // Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии. 1999. Т. 44, № 4. С. 20–26.
21. Рева О. В., Воробьева Т. Н. Фотостимулированные превращения в островковых пленках гидроксосоединений Sn(II) в процессе селективной металлизации диэлектриков // Журн. прикл. химии. 1998. Вып. 3. С. 498–502.
22. Reva O. V., Vorob'eva T. N., Sviridov V. V. Preparation of electroconducting Cu and Ni images with good adhesion to a substrate: photoinduced and dark oxidation of Sn(II) // Sci. Appl. Photo. 1999. Vol. 41 (4). P. 331–339.

References

1. Sirbu S. A., Burmistrov V. A., Samoylov D. B. [Development of fire retardant compounds for textile materials]. *Tekhnol. tekhnosfernoi bezop.* 2011. Issue 5 (39). P. 1–7 (in Russ.).
2. Perepelkin K. E. [Flammability of textiles as one of its most important characteristics]. *Khim. volok.* 2001. No. 5. P. 8–42 (in Russ.).
3. Zubkova N. S., Antonov Y. S. [Reduced flammability of textile materials. Solving environmental and socio-economic problems]. *Ross. khim. zh.* 2002. Vol. XLVI, No. 1. P. 96–102 (in Russ.).
4. Sabirzyanova R. N., Krasina I. V. [Current trends in production fireproof textile materials]. *Vestnik Kazan. tekhnol. univ.* 2013. No. 5. P. 75–79 (in Russ.).
5. Beloshaposhnikova V. I., Kulikova T. V. [Modification of synthetic materials to reduce flammability]. *Tekst. prom.* 2005. No. 7/8. P. 4–6 (in Russ.).
6. Krichevsky G. E. [Chemical technology of textile materials]. Moscow, 2001 (in Russ.).
7. Volynsky A. G., Makushev A. N., Yarysheva L. M. [Polymer crazing in liquid media is an universal, continuous way of introducing modifying additives into polymer fibers]. *Ross. khim. zh.* 2005. No. 6. P. 118–125 (in Russ.).
8. Taranukha Y. A., Karateev A. M. [Giving fireproof properties to non-woven materials based on natural and synthetic fibers]. *Integrirovannye tekhnol. energosberezenie.* 2006. No. 4. P. 37–42 (in Russ.).
9. Mikhailova E. D. [Textile materials of low combustibility: an estimation of efficiency of fire protection and identification by a chemical analysis method]. *Pozharnaya bezop.* 2003. No. 1. P. 28–34 (in Russ.).
10. Moryganov A. P. [Development of new methods for obtaining and modifying promising textile materials based on domestic raw materials]. *Tekst. khim.* 1998. No. 1 (13). P. 82–87 (in Russ.).
11. Moryganov A. P., Kolomeitseva E. A., Koksharov S. A. [Resource-saving technologies of polyfunctional finishing of technical textiles]. *Neft'. Gaz. Prom.* 2004. No. 2 (7). P. 40–45 (in Russ.).
12. Reva O. V., Bogdanova V. V., Shukelo Z. V. [Chemical inoculation of fire-retardant compositions to a polyester matrix]. *Sviridovskie chten.* : sb. statei. 2012. Issue 6. P. 158–168 (in Russ.).
13. Alenskoy V. B. [Chemical-information synthesis]. Saint Petersburg, 1998 (in Russ.).
14. Bogdanova V. V., Kobets O. I. [Synthesis and physicochemical properties of phosphates of two- and trivalent metal-ammonium]. *Zn. prikl. khim.* 2014. Vol. 87, No. 10. P. 1385–1399 (in Russ.).
15. Leonovich A. A., Sheloumov A. V. [Fireproof effectiveness of phosphorus-containing flame retardants depending on the chemical nature of the nitrogen-containing component]. *Khim. prom.* 2003. Vol. 80, No. 2. P. 8–12 (in Russ.).

16. Bogdanova V. V., Andreeva T. N., Pranik V. V. [Synthesis and properties of 5-aminotetrazole phosphates]. *Zh. obshchei khim. [Russ. J. Gen. Chem.]*. 1990. Vol. 60, issue 11. P. 2561–2564 (in Russ.).
17. Reva O. V., Lukyanov A. S. Determining the optimal method for creating nano-structured compositions based on polyester matrix having a permanent fire resistance. *Vestnik komandno-inzh. inst. MChS Resp. Belarus'*. 2015. No. 2 (22). P. 35–43 (in Russ.).
18. [Fire Safety Standards System. Means fireproof. General technical requirements and test methods] : STB 11.03.02–2010. Enter 24.09.10 (with the cancellation of the NPB 10-2000, the NPB 12-2000, the NPB 80-303 in the territory of the Republic of Belarus). Minsk : The Belarusian State Institute of Standardization and Certification, 2010.
19. Baranova T. P., Smirnova N. A., Eisenstein E. M. [Fireproof polyester fibers]. Moscow, 1986 (in Russ.).
20. Reva O. V., Vorobyova T. N., Sviridov V. V. [The nature and regularities of photostimulated and dark oxidation of Sn(II) in the processes of obtaining conductive patterns from copper and nickel with good adhesion to the substrate]. *Zh. nauchn. i prikl. fotogr. i kinematografii*. 1999. Vol. 44, No. 4. P. 20–26 (in Russ.).
21. Reva O. V., Vorobyova T. N. [Photostimulated transformations in island films of Sn(II) hydroxy compounds in the process of selective metallization of dielectrics]. *J. Appl. Khim.* 1998. Issue 3. P. 498–502 (in Russ.).
22. Reva O. V., Vorob'eva T. N., Sviridov V. V. Preparation of electroconducting Cu and Ni images with good adhesion to a substrate: photoinduced and dark oxidation of Sn(II). *Sci. Appl. Photo.* 1999. Vol. 41 (4). P. 331–339.

Статья поступила в редколлегию 03.04.2017.
Received by editorial board 03.04.2017.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) С СОПОЛИМЕРОМ АКРИЛАМИДА И АКРИЛАТА НАТРИЯ

Е. К. ФОМИНА¹), Г. В. БУТОВСКАЯ¹),
Л. П. КРУЛЬ²), Е. В. ГРИНЮК²), О. В. ЯКИМЕНКО²)

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

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

Показано, что при смешивании водных растворов сополимера акриламида с акрилатом натрия, полученного щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна, и сульфатов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) при комнатной температуре образуются макромолекулярные комплексы, состав которых зависит от мольного соотношения карбоксилатной группы сополимера и иона металла в растворе. Методом фурье-ИК-спектроскопии определен тип комплексов ионов изученных металлов с карбоксилатной группой сополимера. Найдены условия, при которых предпочтительно формируются бидентатные и/или монодентатные комплексы, а также образуются мостиковые (или псевдомостиковые) связи. Установлена возможность участия атомов азота амидной группы в образовании координационной связи с ионами Cu(II). Высказано предположение о том, что при образовании бидентатных нерастворимых гидрофобных комплексов ионов металлов с карбоксилатной группой сополимера (при мольных отношениях COO⁻ – Me(II), равных 1 : 1 и 2 : 1) происходит изменение степени гидратации амидной группы сополимера.

Ключевые слова: макромолекулярные металлокомплексы; сополимер акриламида с акрилатом натрия; ионы Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II).

Образец цитирования:

Фомина Е. К., Бутовская Г. В., Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якименко О. В. Определение качественного состава макромолекулярных комплексов ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 94–109.

For citation:

Fomina E. K., Butovskaya G. V., Krul L. P., Grinyuk E. V., Yakimenko O. V. Qualitative composition determination of macromolecular complexes of Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) ions with copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 94–109 (in Russ.).

Авторы:

Елена Константиновна Фомина – старший научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров.

Галина Васильевна Бутовская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории структурно-химического модифицирования полимеров.

Леонид Петрович Круль – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений химического факультета.

Евгений Валерьевич Гринюк – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета.

Олег Владиславович Якименко – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории химико-аналитических систем кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Elena Fomina, senior researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polymers.

famina@bsu.by

Galina Butovskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of structural and chemical modification of polymers.

galina_butovskaya@mail.ru

Leonid Krul, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of macromolecular chemistry, faculty of chemistry.

krul@bsu.by

Evgeny Grinyuk, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of radiation chemistry and chemical-pharmaceutical technologies, faculty of chemistry.

grinyuk@tut.by

Oleg Yakimenko, junior researcher at the laboratory of chemical-analytical systems at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

yaolegminsk@mail.ru

QUALITATIVE COMPOSITION DETERMINATION OF MACROMOLECULAR COMPLEXES OF Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) IONS WITH COPOLYMER OF ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE

E. K. FOMINA^a, G. V. BUTOVSKAYA^a,
L. P. KRUL^b, E. V. GRINYUK^b, O. V. YAKIMENKO^b

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

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

Corresponding author: E. K. Fomina (famina@bsu.by)

The composition of macromolecular complexes formed at a room temperature by mixing aqueous solutions of acrylamide and sodium acrylate copolymer, which was obtained by alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile fiber, with Cu(II), Zn(II), Co(II), and Mn(II) sulfates have been shown to depend upon the molar ratio of the copolymer carboxylate group and the metal ion in the solution. The type of the complexes formed between the metal ions studied with the copolymer carboxylate group has been identified by the Fourier-IR spectroscopy. Conditions have been found of preferable formation of bidentate and/or monodentate complexes as well as bridging (or pseudo-bridging) bonds. The possibility of nitrogen atoms of the amide group participation in the formation of a coordination bond with Cu(II) ions has been shown. Changing hydration degree of the amide group of the copolymer has been suggested to take place during the formation of bidentate insoluble hydrophobic complexes between metal ion and the copolymer carboxylate group (at molar ratios of COO⁻ – Me(II) of 1 : 1 and 2 : 1).

Key words: macromolecular metal complexes; copolymer of acrylamide with sodium acrylate; Cu(II); Zn(II); Mn(II); Co(II) ions.

Введение

Сополимеры (СП) акриламида и акрилата натрия (АА и АNa) широко используются в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине в качестве флокулянтов, загустителей, адгезивов, смазок, структуро- и пленкообразователей. Такие сополимеры можно получать с высокой молекулярной массой, что способствует увеличению их пленкообразующей и загущающей способности. Адгезионные свойства сополимеров обусловлены наличием в структуре макромолекулы полярных функциональных амидных и карбоксилатных групп.

Функциональные группы СП АА и АNa способны хемосорбировать ионы *d*-элементов с образованием макромолекулярных металлокомплексов (ММК), чем обусловлено применение полиметаллоакрилатов в медицине [1; 2]; образование ММК полиэлектролитными гидрогелями (ПЭГГ) на основе СП АА и АNa дало возможность их использования для очистки сточных вод от тяжелых металлов [3–5]; ПЭГГ, полученные сшиванием функциональных групп СП АА и АNa ионами хрома, применяют для увеличения нефтеотдачи пластов [6]; поликарбоксилаты металлов используют при получении нанокомпозитов для биомедицинских и других приложений [7–9].

Композиции СП АА и АNa с микроэлементами широко применяются в растениеводстве для предпосевной обработки семян и подкормки вегетирующих растений [10; 11], однако в литературе практически отсутствуют данные о комплексообразовании в таких композициях.

Для изучения процесса образования комплексов в системе карбоксилатсодержащий полимер – ион *d*-элемента чаще всего применяется потенциометрическое [12] и турбидиметрическое титрование [13; 14], а также различные методы анализа: абсорбционной спектрофотометрии [15; 16], инфракрасной (ИК) спектроскопии [4; 5; 17], спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [15; 16] и ядерно-магниторезонансной (ЯМР) спектроскопии [18–20].

Ранее методом абсорбционной спектрофотометрии нами было установлено [21], что в образовании координационной связи между ионами Cu(II) и СП АА и АNa принимает участие карбоксилатная группа СП. Методом атомно-абсорбционного спектрального анализа обнаружено [22; 23], что при увеличении содержания карбоксилатных групп в СП АА и АNa возрастает количество ионов Cu(II), поглощаемых гидрогелями на основе СП из водных растворов солей Cu(II). Причем на каждый поглощаемый ион Cu(II) выделяется более двух ионов Na, что также является подтверждением взаимодействия ионов Cu(II) с карбоксилатной группой СП АА и АNa. Для ионов Cu(II) и других микроэлементов (Co(II) и Mn(II)), которые обладают парамагнитными свойствами, методом ЯМР ¹³C установлено [24], что ММК этих ионов с СП АА и АNa с низким содержанием звеньев АNa (3–5 мол. %) образуются за счет карбоксилатной группы, амидные группы не принимают участия в комплексообразовании.

Аналогичный вывод [24] сделан и в случае большого избытка карбоксилатных групп в системе водный раствор СП – ион Cu(II) (при мольном отношении $\text{COO}^- - \text{Cu(II)}$, равном 80 : 1) для СП АА и АNa, полученного щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна. Однако, как показано в [25; 26], увеличение содержания звеньев АА в составе СП АА и АNa при определенных значениях рН приводит к росту сорбционной способности СП по отношению к ионам *d*-элементов, что дало основание рассматривать амидную группу СП в качестве возможного лиганда.

Наиболее сложно проследить за образованием комплексов диамагнитных ионов Zn(II) с СП методами электронной и ЯМР-спектроскопии, поскольку никаких изменений в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях не наблюдается, а также нет различий в ЯМР-спектрах ММК ионов Zn(II) по сравнению со спектром исходного СП [24]. Как нам представляется, более информативным для выяснения характера координационной связи в указанных системах является метод фурье-ИК-спектроскопии.

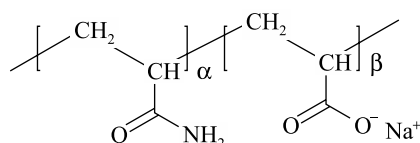
Цель настоящей работы – установление качественного состава макромолекулярных комплексов ионов микроэлементов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с сополимером АА и АNa в широком диапазоне мольных отношений $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ методом фурье-ИК-спектроскопии.

Материалы и методы исследования

В качестве полимерного лиганда использовали промышленный препарат ВРП-3 производства ОАО «Лесохимик» (Беларусь) [27], полученный щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна. Выбор данного препарата обусловлен его широким применением в Беларуси в композициях для растениеводства в качестве носителя ионов микроэлементов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II).

От низкомолекулярных растворимых примесей промышленный препарат очищали методом диализа. Для этого 40 % раствор ВРП-3 помещали в полупроницаемую целлофановую оболочку, которую погружали в емкость с дистиллированной водой. Воду в диализаторе меняли каждые два часа (четыре-пять раз). По окончании диализа раствор полимера фильтровали через бумажный фильтр для отделения нерастворимых примесей. Очищенный образец сушили при 80 °С до получения постоянной массы, после чего измельчали до порошкообразного состояния. Полученный порошок использовали для приготовления растворов в дистиллированной воде.

Очищенный гидролизат полиакрилонитрильного волокна (ГПАН) представляет собой СП АА и АNa:



Мольная доля звеньев АNa (β) в ГПАН, найденная методом спектроскопии ЯМР ^{13}C , составляла 0,78, а средневязкостная молекулярная масса – $9 \cdot 10^4$ Да.

В качестве источников ионов микроэлементов использовали $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х. ч.».

Для получения ММК ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II) с ГПАН водные растворы солей этих элементов добавляли к раствору ГПАН при постоянном перемешивании (магнитная мешалка) при комнатной температуре. Концентрацию реагентов подбирали так, чтобы мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ было от 1 : 1 до 5 : 1, а концентрация ГПАН оставалась неизменной и составляла 11 г/л (96,5 ммоль/л для групп COO^-).

При мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 1 : 1 и 2 : 1, образовавшийся ММК выпадал в осадок, который отфильтровывали, высушивали и измельчали до состояния порошка. В случае мольных отношений $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ от 3 : 1 до 5 : 1 осадок не выпадал, поэтому 5 г раствора ММК переносили в полистирольные чашки Петри и сушили в термошкафу при 80 °С до полного испарения воды и образования пленок. Пленки измельчали в нефритовой ступке. Полученные порошки сушили при 80 °С в течение шести часов, помещали в бюксы, плотно закрывали и сразу же использовали для регистрации фурье-ИК-спектров.

ИК-спектры порошков записывали на фурье-ИК-спектрометре BRUKER ALPHA с приставкой ATR Di (Германия) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) через 2 см^{-1} в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} , количество сканирований – 24. Экспериментальные образцы представляли собой порошки с неоднородными по размеру частицами, поэтому спектры нормировали на площадь реперной полосы $1452 \pm 1 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания CH_2 -группы). Спектр порошков представлял собой сложный контур с перекрывающимися полосами. Для определения положения полос поглощения в нормированных спектрах использовали вторые и четвертые производные спектра (программы

Origin 8, OriginLab Corporation (США)). Проведенная коррекция базовой линии показала отсутствие заметных изменений положения полос поглощения в спектрах. Имеющиеся в литературе данные получены при записи спектров в режиме пропускания [28–31], поэтому нами проведена АTR-коррекция спектров, записанных в режиме НПВО. При этом наблюдались лишь незначительные изменения (менее 1 см^{-1}) в положении полос поглощения различных групп сополимера.

Анализ порошков ГПАН и ММК, полученных при мольном отношении $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равном 4 : 1, проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch-Geratebau GmbH* (Германия) в атмосфере азота в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) / термогравиметрии (ТГ). Образцы массой 2–3 мг помещали в корундовые тигли. Кривую ДСК, интегральную кривую ТГ и дифференциальную термогравиметрическую кривую (ДТГ) записывали в интервале температур 30–550 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Для калибровки температурной шкалы применяли Al_2O_3 .

Концентрацию ионов Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Mn(II) в фильтратах, полученных после выпадения осадков ММК при мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 1 : 1, 2 : 1, определяли методом атомно-абсорбционного спектрального анализа (ААСА) на спектрофотометре Atomic Absorption Spectrometer Analyst 400 (*Perkin Elmer*, США).

Результаты исследований и их обсуждение

Фурье-ИК-спектр ГПАН (рис. 1, а) представляет собой сложный контур, состоящий из перекрывающихся полос. Положение полос находили по вторым производным спектра, как это показано на рис. 1, б (фрагмент фурье-ИК-спектра ГПАН в области волновых чисел 1750–1270 см^{-1}).

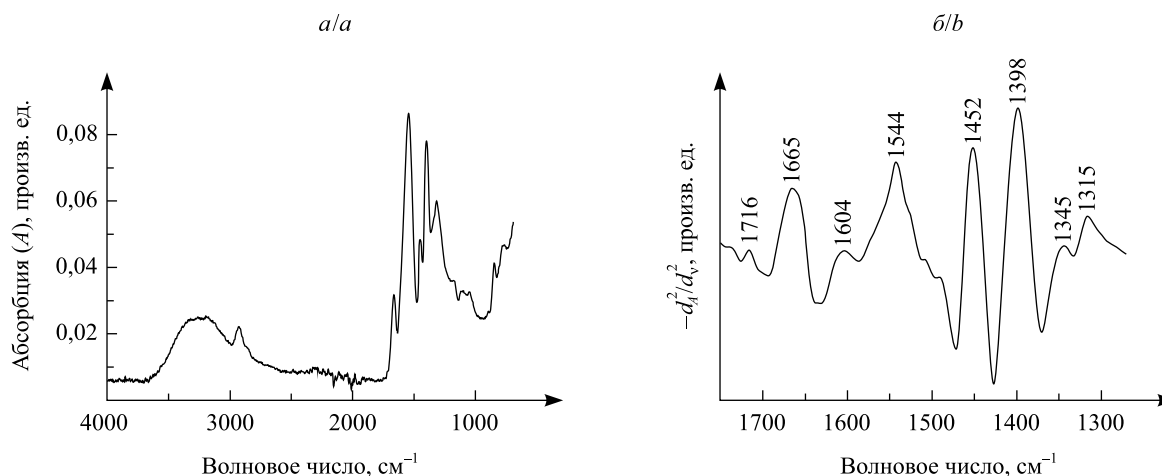


Рис. 1. Фурье-ИК-спектр ГПАН (а); вторые производные фурье-ИК-спектра ГПАН (б)
Fig. 1. FTIR spectrum of HPAN (a); second derivatives of the HPAN FTIR spectrum (b)

Полосы поглощения ГПАН в фурье-ИК-спектрах были отнесены к различным типам колебаний химических связей в соответствии с литературными данными [4; 28–32], результаты отнесения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Отнесение полос поглощения в фурье-ИК-спектрах ГПАН к типу колебаний химических связей макромолекулы

Table 1

The assignment of absorption bands to the vibration types of a macromolecule chemical bonds in the FTIR spectra of HPAN

Положение полосы, волновое число, см^{-1}	Тип колебаний	Позиции библиографических ссылок на источники, из которых взяты данные настоящей таблицы
3400–3200	ν OH, водородные связи	[28–30]
3360	ν_a N—H в CONH_2	[28–30]
3197	ν_s N—H в CONH_2	[28–30]

Положение полосы, волновое число, см ⁻¹	Тип колебаний	Позиции библиографических ссылок на источники, из которых взяты данные настоящей таблицы
2928	ν_a CH ₂	[28–30]
2847	ν_s CH ₂	[28; 32]
1716	ν_a C=O в группе COOH	[31]
1665	ν_s C=O в группе CONH ₂ (амид I)	[4; 28–30]
1604	δ N—H в CONH ₂ (амид II)	[28]
1544	ν_a C=O в группе COO ⁻	[4; 29; 30]
1452	δ CH ₂	[28; 32]
1398	ν_s C=O в группе COO ⁻	[4; 29; 30]
1345	ω CH ₂	[28; 32]
1315	δ CH	[28; 32]

Примечание. Тип колебаний: ν – валентные; ν_s – валентные симметричные; ν_a – валентные асимметричные; δ – деформационные; ω – веерные.

Известно [33; 34], что при взаимодействии группы COO⁻ с катионом металла возможно возникновение следующих конфигураций: моно- или бидентатный комплекс, мостиковая, псевдомостиковая или ионная связь (рис. 2).

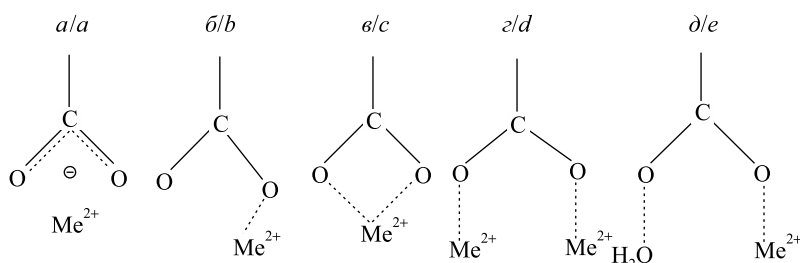


Рис. 2. Возможные конфигурации для группы COO⁻, связанной с катионом металла (Me) [33]:
а – ионная; б – монодентатная; в – бидентатная; з – мостиковая; д – псевдомостиковая связь

Fig. 2. Possible configurations for the COO⁻ group associated with a metal cation (Me) [33]:
a – ionic; b – monodentate; c – bidentate; d – bridging; e – pseudo-bridging bonds

Наличие той или иной конфигурации можно определить по разнице значений волновых чисел валентных асимметричных (ν_a) и симметричных (ν_s) колебаний связи C=O в карбоксилатной группе ($\Delta\nu_{a-s}$). Величина $\Delta\nu_{a-s}$ для различных видов связывания убывает в ряду [33]:

$$\Delta\nu_{a-s} (\text{монодентатный}) > \Delta\nu_{a-s} (\text{ионный}) \sim \Delta\nu_{a-s} (\text{мостиковый}) > \Delta\nu_{a-s} (\text{бидентатный}).$$

Фрагменты фурье-ИК-спектров в диапазоне волновых чисел от 1350 до 1700 см⁻¹ исходного ГПАН и ММК ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с ГПАН, полученных при мольных отношениях группы COO⁻ и иона Me(II) от 1 : 1 до 5 : 1 в первоначальной смеси, представлены на рис. 3. Анализ спектров ММК показывает, что наибольшие изменения происходят с полосами поглощения, которые характеризуют колебания ν_a C=O и ν_s C=O в группе COO⁻: наблюдается уширение полосы поглощения ν_a C=O, причем эти изменения более ярко выражены при высоком содержании ионов рассматриваемых металлов в смеси с сополимером, т. е. при мольных отношениях COO⁻ – Me(II), равных 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 (см. рис. 3, кривые 2, 3, 4).

На фрагментах вторых и четвертых производных фурье-ИК-спектров ММК ионов Cu(II) с ГПАН в области колебаний связей карбоксилатной и амидной групп (рис. 4) видно появление новых, близко расположенных и перекрывающихся друг с другом полос поглощения ν_a C=O в группе COO⁻, которые отсутствуют в спектре исходного сополимера. Кроме того, положение этих полос зависит от количества

ионов Cu(II), добавленного к раствору ГПАН. Значительно меняется и интенсивность некоторых полос поглощения (например, амид II). Очевидно, этим объясняется уширение полосы поглощения ν_a C=O в спектрах полученных продуктов взаимодействия Me(II) с ГПАН по сравнению со спектром сополимера (см. рис. 3).

Кроме того, в отличие от спектра ГПАН (рис. 4, а, б, кривая 1) в полосе поглощения ν_s C=O карбоксилатной группы ММК (см. рис. 4, б, кривые 2–6) при некоторых мольных соотношениях COO⁻ – Cu(II) появляются два максимума, что обусловлено, по-видимому, наложением полос поглощения ν_s C=O в группах COO⁻, которые по-разному связывают ион Cu(II) или не участвуют в комплексообразовании (образуют ионную связь с Na⁺).

Ранее отмечалось [35], что количество образующихся связей иона Me(II) с атомами кислорода карбоксилатной группы полимера и атомами кислорода молекул воды, а также устойчивость комплексов и их дентатность зависят от мольного отношения в растворе COO⁻ – Me(II). В [35] подобные изменения, происходящие в растворах СП в присутствии солей металлов, связываются с гидролизом последних, что приводит к изменению pH и, как следствие, к изменению конформации макромолекулярных цепей.

Нами также обнаружено влияние на дентатность образующихся ММК мольного отношения COO⁻ – Me(II). Расчет величины $\Delta\nu_{a-s}$ C=O для карбоксилатной группы в составе ММК ионов Cu(II) и Zn(II) (табл. 2), а также ионов Co(II) и Mn(II) (табл. 3) показывает, что при мольных соотношениях

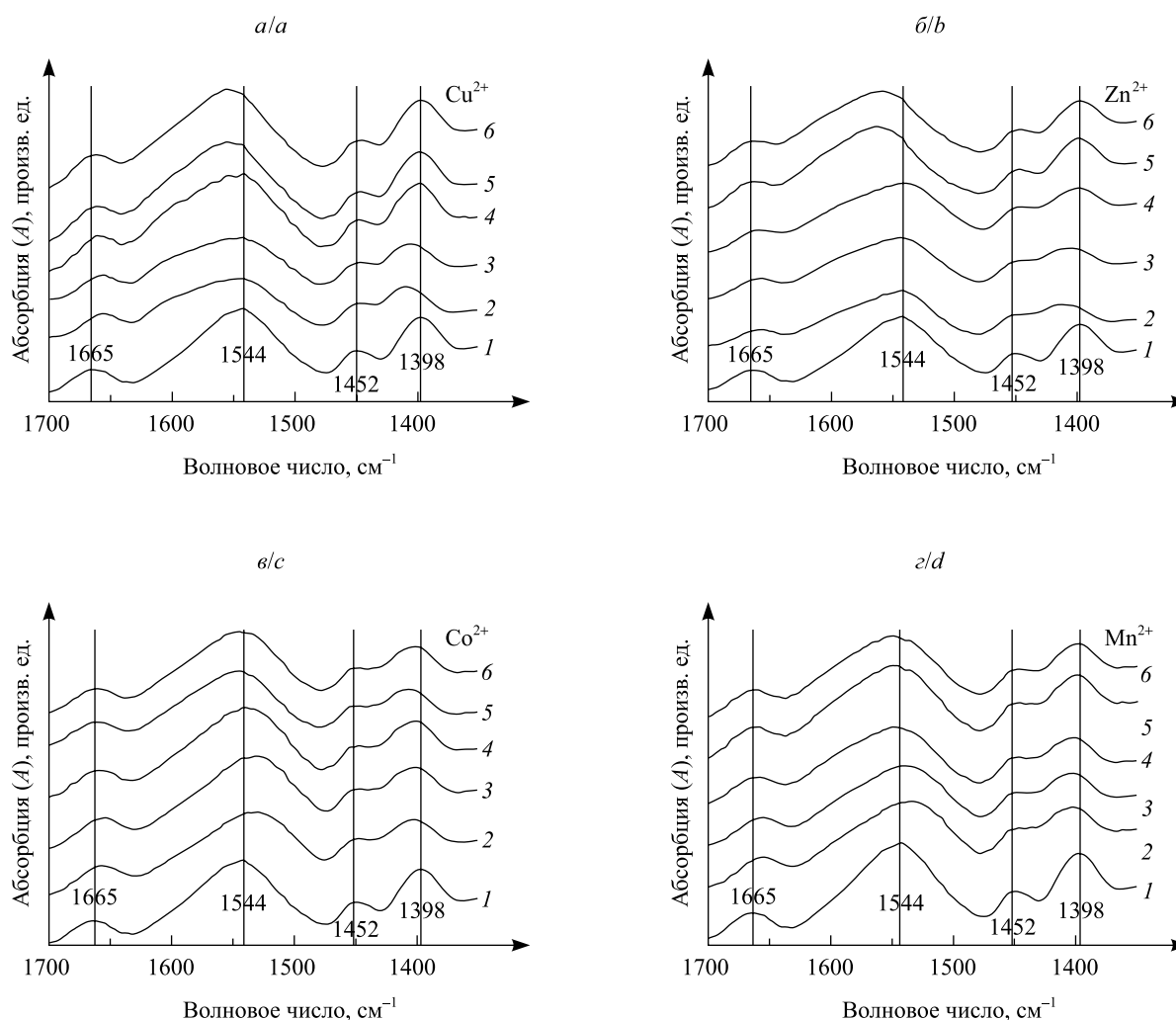


Рис. 3. Фрагменты фурье-ИК-спектров ГПАН (1) и ММК ионов Me(II) с ГПАН (2–6).
Мольные соотношения COO⁻ – Me(II): 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1;
Me(II) – Cu (а), Me(II) – Zn (б), Me(II) – Co (в), Me(II) – Mn (г).
Для наглядности спектры разнесены по оси ординат

Fig. 3. Fragments of FTIR spectra of HPAN (1) and MMC of Me(II) ions with HPAN (2–6).
COO⁻ – Me(II) molar ratios: 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1;
Me(II) – Cu (a), Me(II) – Zn (b), Me(II) – Co (c), Me(II) – Mn (d).
The spectra are shifted along the y-axis for clarity

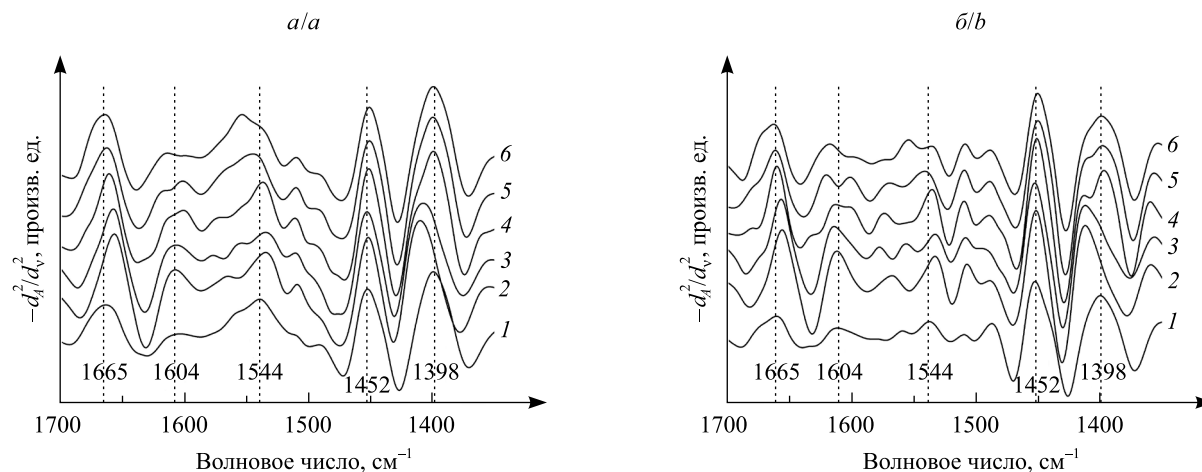


Рис. 4. Фрагменты вторых (а) и четвертых (б) производных
фурье-ИК-спектров ГПАА (1) и ММК ионов Cu(II) с ГПАА (2–6).
Мольные отношения COO⁻ – Cu(II): 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1

Fig. 4. Fragments of the second (a) and fourth (b) derivatives
of the FTIR spectra of HPAN (1) and MMC of Cu(II) ions with HPAN (2–6).
COO⁻ – Cu(II) molar ratios: 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1

COO⁻ – Me(II) от 1 : 1 до 2 : 1 (высоком содержании металла в системе с сополимером) для всех ионов металлов образуются комплексы, в фурье-ИК-спектрах которых появляются полосы поглощения, имеющие значения максимума полосы ν_a C=O карбоксилатной группы, меньшие, чем значения ν_a C=O у ГПАА (1544 см⁻¹), а значения ν_s C=O группы COO⁻ больше по сравнению со значениями ν_s C=O у ГПАА (1398 см⁻¹). Таким образом, значение $\Delta\nu_{a-s}$ будет меньшим, чем для ионного связывания, что соответствует образованию бидентатных комплексов [33; 34].

Таблица 2

Характеристики фурье-ИК-спектров ГПАА и ММК ионов Cu(II) и Zn(II)
с ГПАА в области волновых чисел 1700–1350 см⁻¹

Table 2

FTIR spectra features of HPAN and MMC of Cu(II) and Zn(II) ions
with HPAN in the range of 1700–1350 cm⁻¹

Образец	Мольное отношение COO ⁻ – Me(II)	Положение полосы в фурье-ИК-спектре (ν), см ⁻¹			$\Delta\nu_{a-s}$ C=O в группе COO ⁻ (координация иона Me(II) с группой COO ⁻)
		ν_s C=O в группе CONH ₂	ν_a C=O в группе COO ⁻	ν_s C=O в группе COO ⁻	
ГПАА	–	1665	1544	1398	146 (ионная связь)
ГПАА – Cu(II)	1 : 1	1657	1535 1566	1411	124 (бидентатная) 155 (монодентатная)
ГПАА – Cu(II)	2 : 1	1658	1534 1554	1409	125 (бидентатная) 145 (ионная)
ГПАА – Cu(II)	3 : 1	1660	1536 1564	1401	136 (бидентатная) 163 (монодентатная)
ГПАА – Cu(II)	4 : 1	1663	1546 1562	1398	148 (ионная) 164 (монодентатная)
ГПАА – Cu(II)	5 : 1	1665	1555 1543	1398	157 (монодентатная) 145 (ионная)
ГПАА – Zn(II)	1 : 1	1657	1542	1413	129 (бидентатная)
ГПАА – Zn(II)	2 : 1	1661	1537	1407	130 (бидентатная)
ГПАА – Zn(II)	3 : 1	1660	1537	1402	135 (бидентатная)

Окончание табл. 2
Ending table 2

Образец	Мольное отношение COO ⁻ – Me(II)	Положение полосы в фурье-ИК-спектре (ν), см ⁻¹			Δν _{a-s} C=O в группе COO ⁻ (координация иона Me(II) с группой COO ⁻)
		ν _s C=O в группе CONH ₂	ν _a C=O в группе COO ⁻	ν _s C=O в группе COO ⁻	
ГПАН – Zn(II)	4 : 1	1663	1546 1562	1398	148 (ионная) 164 (монодентатная)
ГПАН – Zn(II)	5 : 1	1667	1550 1561	1398	152 (ионная или мостиковая) 163 (монодентатная)

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значения ν_a C=O для полос с максимальной интенсивностью.

При уменьшении количества ионов металлов, добавляемых к сополимеру (например, при мольном отношении COO⁻ – Me(II), равном 5 : 1), значения ν_a C=O для ММК ионов Me(II) становятся большими, чем в спектрах ГПАН, а значения ν_s C=O не отличаются от значения ν_s C=O у ГПАН, что свидетельствует об образовании монодентатных комплексов или мостиковых (псевдомостиковых) связей (табл. 2 и 3, рис. 5). Изменение дентатности комплекса, по-видимому, обусловлено увеличением количества молекул воды и уменьшением числа ионов Me(II), которые конкурируют за образование связи с группой COO⁻ сополимера [35].

Известно [36], что каждый из ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) имеет координационные числа 6, 4 и 2. В работах [12; 13; 37] установлено, что указанные ионы с карбоксилатной группой полимеров в большинстве случаев образуют комплекс, имеющий состав 2 : 1, остальные координационные места занимают молекулы воды.

Таблица 3

Характеристики фурье-ИК-спектров ГПАН и ММК ГПАН
с ионами Co(II) и Mn(II) в области волновых чисел 1700–1350 см⁻¹

Table 3

FTIR spectra features of HPAN and MMC of Co(II) and Mn(II) ions
with HPAN in the range of 1700–1350 cm⁻¹

Образец	Мольное отношение COO ⁻ – Me(II)	Положение полосы в фурье-ИК-спектре (ν), см ⁻¹			Δν _{a-s} C=O в группе COO ⁻ (координация иона Me(II) с группой COO ⁻)
		ν _s C=O в группе CONH ₂	ν _a C=O в группе COO ⁻	ν _s C=O в группе COO ⁻	
ГПАН	–	1665	1544	1398	146 (ионная связь)
ГПАН – Co(II)	1 : 1	1656	1529 1554	1403	126 (бидентатная) 151 (ионная или мостиковая)
ГПАН – Co(II)	2 : 1	1656	1530 1549	1404	126 (бидентатная) 145 (ионная)
ГПАН – Co(II)	3 : 1	1660	1549 1528	1401	148 (ионная) 127 (бидентатная)
ГПАН – Co(II)	4 : 1	1663	1550 1529	1400	150 (мостиковая или ионная) 129 (бидентатная)
ГПАН – Co(II)	5 : 1	1664	1550 1530	1398	152 (мостиковая или ионная) 132 (бидентатная)
ГПАН – Mn(II)	1 : 1	1658	1531 1554	1403	128 (бидентатная) 151 (мостиковая или ионная)
ГПАН – Mn(II)	2 : 1	1657	1524 1541	1401	123 (бидентатная) 140 (мостиковая или ионная)
ГПАН – Mn(II)	3 : 1	1659	1527 1544	1403	124 (бидентатная) 141 (ионная или мостиковая)
ГПАН – Mn(II)	4 : 1	1662	1545 1528	1405	140 (мостиковая или ионная) 121 (бидентатная)
ГПАН – Mn(II)	5 : 1	1662	1529 1550	1403	126 (бидентатная) 147 (мостиковая или ионная)

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значения ν_a C=O для полос с максимальной интенсивностью.

В [12] показано, что комплексы ионов Cu(II) с полиакриловой кислотой (ПАК), имеющие состав CuL_2 2 : 1 (где L – карбоксилатная группа ПАК), преобладают над комплексами CuL^+ . В связи с этим можно предположить, что полосы поглощения $\nu_a \text{C}=\text{O}$ в спектрах комплексов всех изученных нами Me(II) при их низкой концентрации в растворе ГПАН (при мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 4 : 1 и 5 : 1), расположенные в диапазоне волновых чисел $1540-1550 \text{ см}^{-1}$, характерны для ионных связей группы COO^- с Na^+ .

Участие амидной группы в образовании ММК. На рис. 5 и 6 видно, что в спектрах ММК происходят изменения по сравнению со спектром ГПАН в области валентных асимметричных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ (амид I) и деформационных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ амидной группы (амид II), причем эти изменения зависят от мольных отношений $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$.

Как указано в пункте «Материалы и методы исследования», смешивание ГПАН с солями изученных металлов при мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 1 : 1 и 2 : 1, приводило к образованию осадков. В [38] образование осадков при добавлении ионов двухвалентных металлов к водным растворам карбоксилатсодержащих полиэлектролитов объясняется формированием гидрофобных ММК, состоящих из MeL_2 , между двумя группами COO^- внутри одной и той же макромолекулы, что сопровождается дегидратацией как карбоксилатных групп, так и ионов металла. Определение концентрации ионов Cu(II) в фильтратах методом ААСА показало, что при мольном отношении 2 : 1 только незначительная часть

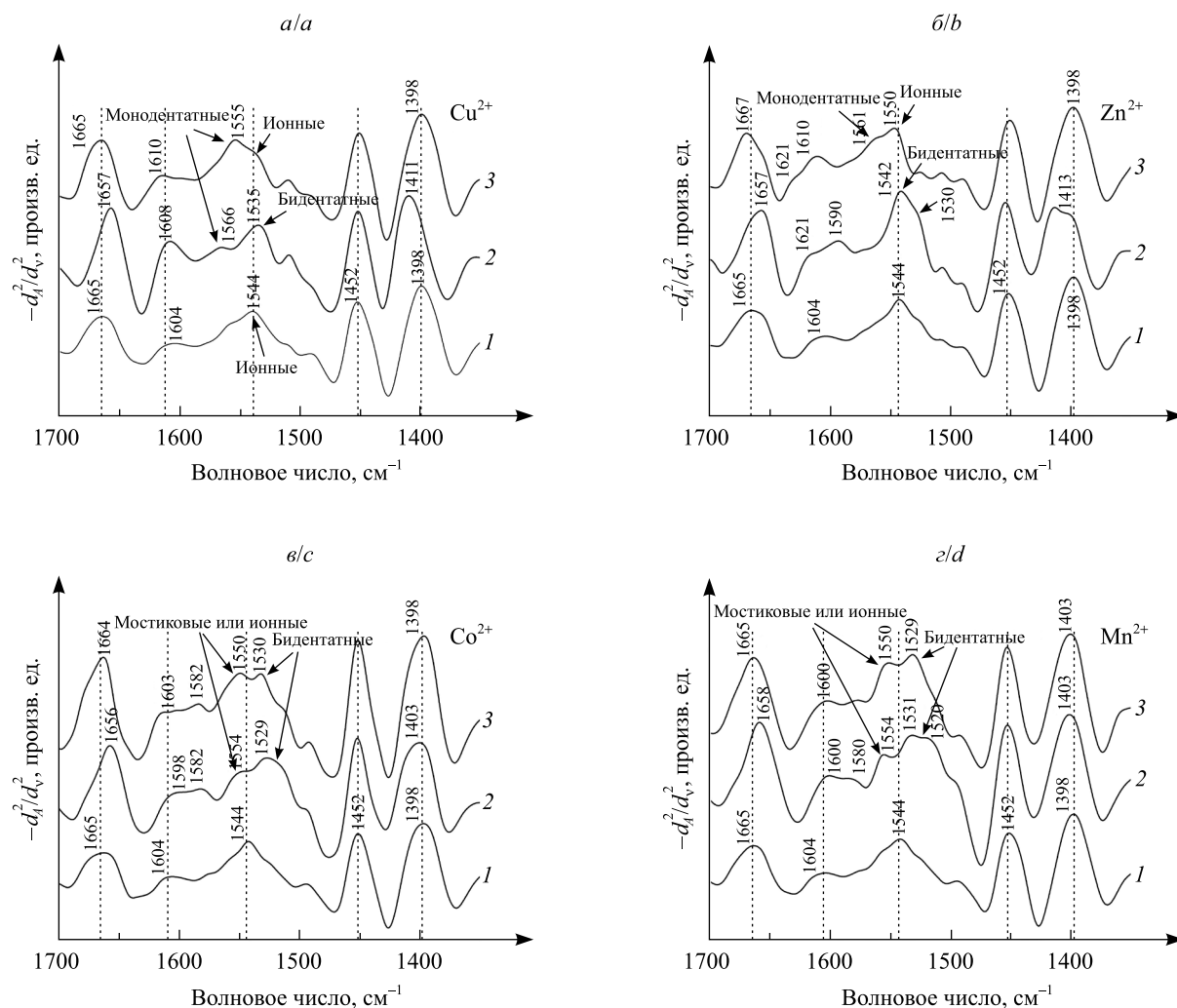


Рис. 5. Фрагменты вторых производных фурье-ИК-спектров ГПАН (1) и ММК ионов Me(II) с ГПАН (2, 3) в области волновых чисел $1350-1700 \text{ см}^{-1}$.

Мольные отношения $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$: 2 – 1 : 1; 3 – 5 : 1;
Me(II) = Cu (a), Me(II) = Zn (б), Me(II) = Co (в), Me(II) = Mn (г)

Fig. 5. Fragments of the second derivatives of the FTIR spectra of HPAN (1) and MMC of Me(II) ions with HPAN (2, 3) in the range of $1350-1700 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ molar ratios: 2 – 1 : 1; 3 – 5 : 1;
Me(II) = Cu (a), Me(II) = Zn (b), Me(II) = Co (c), Me(II) = Mn (d)

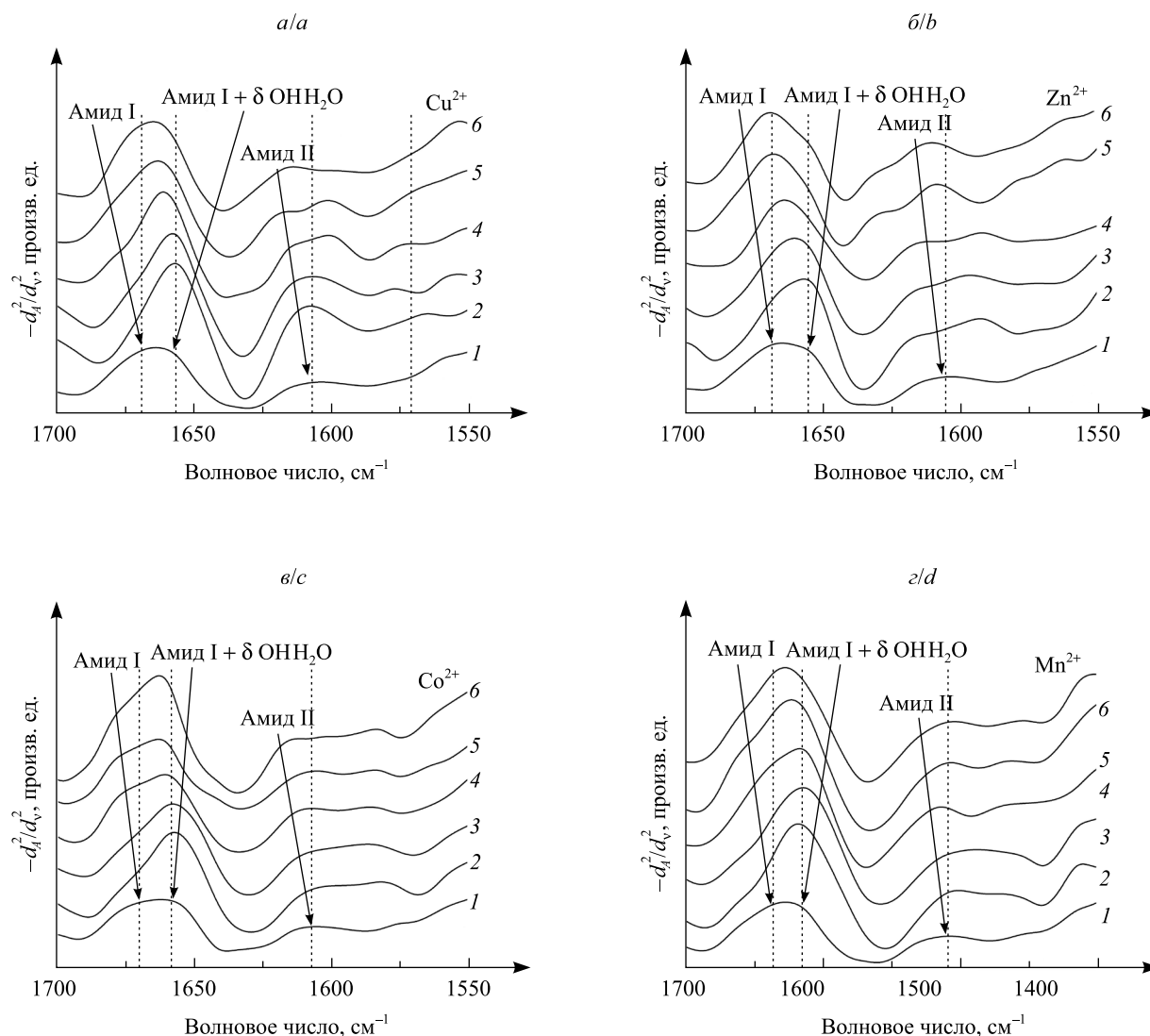


Рис. 6. Фрагменты вторых производных фурье-ИК-спектров ГПАН (1) и ММК ионов Me(II) с ГПАН (2–6) в области волновых чисел 1550–1700 см⁻¹. Мольные отношения COO⁻ – Me(II): 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1; Me(II)=Cu (a), Me(II)=Zn (б), Me(II)=Co (в), Me(II)=Mn (г)

Fig. 6. Fragments of the second derivatives of the FTIR spectra of HPAN (1) and MMC of Me(II) ions with HPAN (2–6) in the range of 1550–1700 cm⁻¹. COO⁻ – Me(II) molar ratios: 2 – 1 : 1; 3 – 2 : 1; 4 – 3 : 1; 5 – 4 : 1; 6 – 5 : 1; Me(II)=Cu (a), Me(II)=Zn (b), Me(II)=Co (c), Me(II)=Mn (d)

ионов Cu(II) остается в растворе (менее 2 % добавленного количества). Это означает, что практически все ионы Cu(II) связаны с ГПАН. При мольном отношении COO⁻ – Me(II), равном 1 : 1, концентрация ионов Cu(II) в фильтрате составляет 25 % добавленного количества. Поскольку комплекс не растворяется в воде, то в соответствии с [38] наиболее вероятно образование внутримолекулярного комплекса, состоящего из CuL₂ (L – карбоксилатная группа ГПАН). Таким образом, половина поглощенного сополимером количества ионов Cu(II) израсходована на образование комплекса с соотношением Cu(II) – COO⁻, равным 2 : 1, а еще одна четверть – на взаимодействие с амидной группой. Вероятность участия амидной группы, по сравнению с карбоксилатной, в образовании ММК значительно ниже из-за отсутствия на ней заряда. Однако наличие в ее составе атомов кислорода и азота, способных образовывать донорно-акцепторную связь за счет своей неподеленной электронной пары, не исключает возможности взаимодействия амидной группы с ионами Me(II), особенно при их высокой концентрации в растворе сополимера.

Данные табл. 2 и 3 и рис. 4–6 свидетельствуют о том, что при мольных отношениях COO⁻ – Me(II), равных 1 : 1 и 2 : 1, наблюдается сдвиг полосы поглощения ν_s C=O амидной группы к значениям 1656–1659 см⁻¹ по сравнению со значением 1665 см⁻¹ для полосы амид I у исходного сополимера. Кроме того, в спектрах ГПАН полоса амид I сильно уширена. Этот факт, по-видимому, можно связать

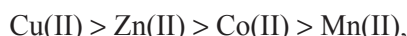
с наличием абсорбированной воды в изученных образцах сополимера, что согласуется с литературными данными. Так, в фурье-ИК-спектрах высушенных гидрогелей на основе СП АА и АNa установлены две полосы поглощения при 1685 см^{-1} (амид I) и 1654 см^{-1} (амид I + δ OH в молекуле H_2O) [29].

Образование донорно-акцепторной связи между атомом кислорода амидной группы и изученными ионами металлов должно было бы привести к разрушению или ослаблению водородных связей $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ и в соответствии с [39] – к уменьшению интенсивности полосы амид I, расположенной в области $\approx 1650\text{ см}^{-1}$. В связи с этим наиболее вероятно, что причиной сдвига полосы амид I в область меньших значений волнового числа при мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 1 : 1 и 2 : 1, является изменение степени гидратации амидной группы, обусловленной образованием бидентатных нерастворимых комплексов ионов металлов с карбоксилатными группами, расположенными в соседних звеньях макромолекулярной цепи. При мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 4 : 1 и 5 : 1, когда часть карбоксилатных групп оказываются свободными и ММК сохраняют свою растворимость [21], степень гидратации амидной группы приближается к таковой у ГПАН, соответственно, и значения волнового числа колебаний полосы амид I становятся почти равными этим значениям в спектре ГПАН (см. табл. 2 и 3).

Анализ вторых производных фурье-ИК-спектров ММК (см. рис. 6) в области полосы деформационных колебаний $\text{N}-\text{H}$ в $-\text{CONH}_2$ (амид II) показывает, что положение этой полосы в спектрах ММК меняется по сравнению со спектром исходного сополимера, кроме того, сдвиг полосы амид II зависит от мольного отношения $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$. Это может быть связано как с изменением степени гидратации NH_2 -групп, силы водородных связей, так и с донорно-акцепторным взаимодействием атомов азота амидной группы с ионами изученных металлов. Наибольшие изменения в области полосы амид II заметны в спектрах ММК ионов Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , а наименьшие – ионов Mn(II) . Полученный результат согласуется с данными работ [17; 18], в которых методом ЯМР ^1H показано, что в образовании макромолекулярного металлокомплекса полиглутаминовой кислоты с ионами Co(II) , Cu(II) при их высокой концентрации в растворе участвует не только карбоксилатная группа, но и атом азота NH -группы пептидной связи.

Наибольшая вероятность участия ионов Cu(II) (по сравнению с ионами других изученных металлов) в формировании комплекса не только за счет образования связи с атомами кислорода групп COO^- , но и за счет атомов азота амидной группы подтверждается и методом ААСА. Измерение концентрации металлов в фильтратах, полученных после отделения осадков ММК при мольном отношении $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равном 2 : 1, показало, что сополимер абсорбировал почти 100 % ионов Cu(II) и только ≈ 70 % ионов Zn(II) и Co(II) и 50 % ионов Mn(II) , а при мольном отношении $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равном 1 : 1, эти величины составляют 75; 52; 30 и 20 % соответственно (табл. 4).

Полученный результат согласуется с комплексообразующей способностью изученных ионов и устойчивостью образуемых ими комплексов, которая изменяется следующим образом:



т. е. в соответствии с рядом Ирвинга – Уильямса для низкомолекулярных комплексов [41].

Таблица 4

Влияние мольного отношения $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ на абсорбцию ионов Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Mn(II) водными растворами ГПАН

Table 4

Effect of $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ molar ratio on Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , and Mn(II) ions absorption by HPAN aqueous solutions

ММК	Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ в растворе	C_{COO^-} в растворе, ммоль/л	$C_{\text{Me(II)}}$ в растворе, ммоль/л	$C_{\text{Me(II)}}$ в фильтрате, ммоль/л	Количество Me(II) , абсорбированное ГПАН, ммоль/л	Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ в осадке
Cu-L	1 : 1	96,5	96,5	$24,1 \pm 0,5$	$72,4 \pm 1,4$	1,3 : 1,0
Zn-L	1 : 1	96,5	96,5	$46,3 \pm 0,9$	$50,2 \pm 1,0$	1,9 : 1,0
Co-L	1 : 1	96,5	96,5	$64,7 \pm 2,6$	$31,8 \pm 1,2$	3,0 : 1,0
Mn-L	1 : 1	96,5	96,5	$77,2 \pm 1,5$	$19,3 \pm 0,4$	5,0 : 1,0
Cu-L	2 : 1	96,5	48,3	$0,9 \pm 0,0$	$47,4 \pm 0,9$	2,0 : 1,0
Zn-L	2 : 1	96,5	48,3	$13,5 \pm 0,3$	$34,8 \pm 0,7$	2,8 : 1,0

Окончание табл. 4
Ending table 4

ММК	Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ в растворе	C_{COO^-} в растворе, ммоль/л	$C_{\text{Me(II)}}$ в растворе, ммоль/л	$C_{\text{Me(II)}}$ в фильтрате, ммоль/л	Количество Me(II) , абсорбированное ГПАН, ммоль/л	Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ в осадке
Co-L	2 : 1	96,5	48,3	$13,9 \pm 0,3$	$34,4 \pm 0,7$	2,8 : 1,0
Mn-L	2 : 1	96,5	48,3	$24,1 \pm 0,5$	$24,2 \pm 0,5$	4,0 : 1,0

Примечание. L – ГПАН; C – концентрация.

В [40] отмечено, что для ионов Mn(II) характерно появление лишь одной связи с карбоксилатной группой ПАК в отличие от ионов Cu(II) , Co(II) , образующих три связи с атомами кислорода карбоксильной группы ПАК и три связи с атомами кислорода молекул воды.

Добавление ионов металлов к раствору сополимера при мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 1 : 1 и 2 : 1, вызывает образование нерастворимых гидрофобных ММК. Как показано методом ААСА, для ионов Cu(II) , Zn(II) характерно образование осадка, в котором на один ион металла приходится от одной до трех карбоксилатных групп (см. табл. 4), что можно объяснить формированием комплексов, состоящих из MeL^+ , MeL_2 , MeL_3 с преобладанием MeL_2 . В случае ионов Mn(II) в осадке на один ион металла приходится четыре-пять групп COO^- , а на Co(II) – три карбоксилатные группы. Наиболее вероятно, что выпадение осадка при добавлении к раствору сополимера ионов Mn(II) и Co(II) связано не только с образованием бидентатных комплексов, но и с высокой ионной силой раствора, которая приводит к коллапсу полимерных цепей, при этом часть групп COO^- могут оставаться свободными. Этим можно объяснить наличие двух полос поглощения в области $\nu_a \text{C}=\text{O}$ карбоксилатной группы в спектрах ММК ионов Mn(II) и Co(II) при всех изученных мольных отношениях компонентов: полос поглощения (относятся к бидентатным комплексам ионов Mn(II) и Co(II) с группой COO^- сополимера), а также полос поглощения, характерных для ионных связей (относятся к группам COO^- , связанным с ионами Na^+) (см. табл. 3).

Дополнительную информацию о составе ММК ионов Co(II) , Zn(II) , Mn(II) , Cu(II) с сополимером можно получить, изучая их термическую стабильность. Установлено, что процесс разложения ГПАН и комплексов на его основе протекает в три этапа (рис. 7): при 220–320 °C идет разложение амидных групп (происходит выделение аммиака, связанное с разрушением амидных групп и процессами имидизации), при 320–400 °C – разложение карбоксилатных групп, а при 400–480 °C – деструкция цепи сополимера [42].

Результаты термогравиметрического исследования образцов ГПАН и ММК ионов Co(II) , Zn(II) , Mn(II) , Cu(II) с ГПАН (табл. 5) показывают, что комплексы более термически устойчивы, чем исходный ГПАН, что согласуется с литературными данными [26; 31]. Потеря массы, которая наблюдается в интервале температур от комнатной до 100 °C, обусловлена, по-видимому, потерей абсорбированной

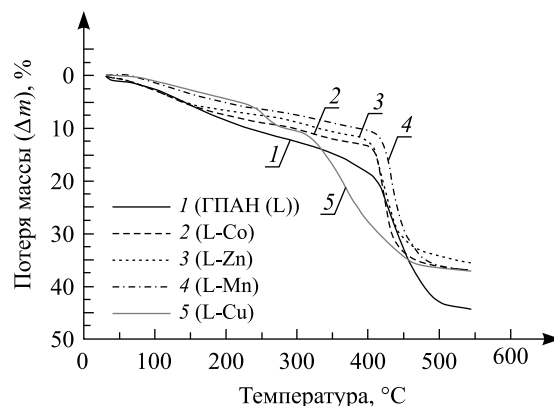


Рис. 7. Кривые ТГ ГПАН (1) и ММК ионов: 2 – Co(II) ; 3 – Zn(II) ; 4 – Mn(II) ; 5 – Cu(II) с ГПАН. Мольное отношение $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ равно 4 : 1

Fig. 7. TG curves of HPAN (1) and MMC ions: 2 – Co(II) ; 3 – Zn(II) ; 4 – Mn(II) ; 5 – Cu(II) with HPAN. $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$ molar ratio is 4 : 1

воды, а при температуре от 100 до 200 °С – потерей молекул воды, которые образуют с ионом металла координационную связь или взаимодействуют с карбоксилатными и амидными группами полимера. Образование ММК ионов металлов с функциональными группами сополимера сопровождается их дегидратацией.

Таблица 5

Потеря массы образцами ГПАН и ММК ионов Co(II),
Zn(II), Mn(II), Cu(II) с ГПАН при различных температурах

Table 5

Mass loss by HPAN and MMC samples of Co(II), Zn(II), Mn(II),
and Cu(II) ions with HPAN at different temperatures

Образец	Потеря массы, %				
	Температура, °С				
	100	200	300	400	500
ГПАН (L)	3,0	9,0	13,0	18,0	42,2
L-Cu	1,0	4,8	11,2	27,0	37,8
L-Mn	1,2	5,0	9,0	11,0	37,0
L-Zn	2,9	7,3	9,8	12,0	34,8
L-Co	2,9	7,5	10,0	12,5	36,0

Таким образом, более низкие значения величин потери массы образцов ММК, по сравнению с исходным сополимером в этом диапазоне температур, указывают на то, что функциональные группы макромолекул частично теряют гидратную оболочку в процессе формирования ММК. Наименьшая потеря воды в температурной области до 200 °С наблюдается для ММК ионов Cu(II), что может служить подтверждением возможного участия атомов азота амидной группы в образовании связи с ионами Cu(II).

Заключение

Установлено образование макромолекулярных комплексов ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия, полученным щелочным гидролизом полиакрилонитрильного волокна. Показано, что мольное отношение ионов металлов и карбоксилатных групп сополимера в растворе влияет на тип образующейся координационной связи. Добавление ионов изученных металлов к 1 % раствору сополимера при мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1, приводит к образованию бидентатных комплексов с карбоксилатной группой. При уменьшении концентрации ионов металлов в смеси с сополимером (при мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 4 : 1 и 5 : 1) предпочтительно образуются монодентатные комплексы или мостиковые (псевдомостиковые) связи. Показана возможность участия атомов азота амидной группы в образовании координационной связи с ионами Cu(II). Высказано предположение о том, что при образовании бидентатных нерастворимых гидрофобных комплексов ионов металлов с карбоксилатной группой сополимера (при мольных отношениях $\text{COO}^- - \text{Me(II)}$, равных 1 : 1 и 2 : 1) происходит изменение степени гидратации амидной группы сополимера.

Библиографические ссылки

1. Абзаева К. А., Воронков М. Г., Лопырев В. А. Биологически активные производные полиакриловой кислоты // Высокомолекуляр. соед. Сер. Б. 1997. Т. 39, № 11. С. 1883–1904.
2. Абзаева К. А., Воронков М. Г., Жилицкая Л. В. и др. Противоопухолевый эффект полиметаллоакрилатов – гемостатиков нового поколения // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46, № 4. С. 11–13.
3. Li W., Zhao H., Teasdale P. R., et al. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd // React. Funct. Polym. 2002. Vol. 52. P. 31–41.
4. Cavus S., Gurdag G., Sozgen K., et al. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal // Polym. Advan. Technol. 2009. Vol. 20, № 3. P. 165–172.
5. Xie J., Liu X., Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 106. P. 1606–1613.
6. Han M., Chi L., Ye M., et al. Crosslinking reaction of polyacrylamide with chromium (III) // Polym. Bull. 1995. Vol. 35, № 1–2. P. 109–113.
7. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I., Kestelman V. N. Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites // Springer ser. in mater. sci. Dordrecht ; London ; New York, 2010.

8. Zezin A. B., Pogacheva V. B., Feldman V. I., et al. From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites // Adv. Coll. Interf. Sci. 2010. Vol. 158. P. 84–93.
9. Зайцев А. С., Левченко В. Ф., Буцковский В. Д. и др. Комплексные соединения кобальта(II) и никеля(II) с сополимером акриловой кислоты и акриламида // Журн. общ. химии. 2011. Т. 81, вып. 5. С. 871.
10. Plant feed solutions comprising nutritive metals : pat. GB 2411896, C 05 D 9/02 / Y. Tsivion ; applicant Yoram Tsivion. № 0405446.6 ; appl. 11.03.04 ; print. 14.09.05.
11. Compositions supplying essential elements for preventing and correcting nutritional deficiencies in plants : pat. WO 2007/003388 A 2, C 05 D 9/02, C 05 D 9/00, C 05 F 11/00, C 05 G 3/02 / L. Filippini, M. Gusmeroli, S. Mormile, D. Portoso ; applicant IFAGRO S. P. A. № PCT/EP2006/006425 ; appl. 30.06.06 ; print. 11.01.07.
12. Morlay C., Cramer M., Mongenot Y., et al. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids) // Talanta. 1998. Vol. 45, № 6. P. 1177–1188.
13. Iatridi Z., Bokias G., Kallitis J. K. Physicochemical study of the complexation of poly(acrylic acid) with Cu²⁺ ions in water // J. Appl. Polym. Sci. 2008. Vol. 108. P. 769–776.
14. Rahbari R., Francois J. Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solution. 2. Phase separation // Polymer. 1988. Vol. 29, May. P. 851–859.
15. Yokoi H., Kawata S., Iwaizumi M. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 2. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(acrylic acid) // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108, № 12. P. 3361–3365.
16. Francois J., Heitz C., Mestdagh M. Spectroscopic study (u. v.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions // Polymer. 1997. Vol. 38, № 21. P. 5321–5332.
17. Ismi I., Rift E. H., Lebkiri A., et al. Spectral characterization of PA–Cu under two polymeric forms and their complex PA–Cu // J. Mater. Environ. Sci. 2015. Vol. 6, № 2. P. 343–348.
18. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. ¹³C and water proton-nuclear magnetic relaxation of Cu(II)-poly(D-glutamic acid) complex in aqueous solution // Polym. J. 1979. Vol. 11, № 5. P. 397–403.
19. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. ¹³C paramagnetic shift of Co(II) – poly(D-glutamic acid) complex // Polym. J. 1979. Vol. 11, № 7. P. 591–593.
20. Iwaki O., Hikichi K., Kaneko M. An NMR study of poly(glutamic acid) metal complex // Polym. J. 1973. Vol. 4, № 6. P. 623–627.
21. Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В. Фазовое состояние водных растворов сополимеров акриламида с акрилатом натрия в присутствии ионов меди, цинка и марганца // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88, № 9. С. 1500–1504.
22. Фомина Е. К., Круль Л. П., Гринюк Е. В. и др. Влияние ионов Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ на водопоглощение полиэлектролитных гидрогелей на основе гидролизата полиакрилонитрильного волокна // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87, № 9. С. 1345–1350.
23. Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якимцова Л. Б. и др. Гелеобразование в водных растворах функционализированных полиакриламидов // Материалы. Технологии. Инструменты. 2011. Т. 16, № 3. С. 85–89.
24. Фомина Е. К., Круль Л. П., Бутовская Г. В. и др. Определение состава макромолекулярных комплексов микроэлементов с сополимером акриламида и акрилата натрия методом спектроскопии ЯМР ¹³C // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2016. № 4. С. 80–90.
25. Rivas B. L., Pooley S. A., Soto M., et al. Synthesis, characterization, and polychelogenic properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 1997. Vol. 35. P. 2461–2467.
26. Rivas B. L., Seguel G. V. Polychelates of poly(acrylic acid-co-acrylamide) with Cu(II), Co(II), and Ni(II) // Polym. Bull. 1998. Vol. 40. P. 431–437.
27. Полимеры синтетические водорастворимые «ВПП-3» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.lesohimik.by/product/promyshlennie/polimery-sinteticheskie-vodorastvorimye-vrp-3-detail> (дата обращения: 26.06.2017).
28. Murugan R., Mohan S., Bigotto A. FTIR and polarized raman spectra of acrylamide and polyacrylamide // J. Kor. Phys. Soc. 1998. Vol. 32, № 4. P. 505–512.
29. Magalhaes A. S. G., Neto M. P., Bezerra M. N., et al. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels // Quim. Nova. 2012. Vol. 35, № 7. P. 1464–1467.
30. Круль Л. П., Якимцова Л. В., Нарейко Е. И. и др. Влияние концентрации едкого натра на химический состав гидролизата нитрона Д // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 4. С. 95–97.
31. Vasilii S., Racovita S., Neagu V., et al. Desbrieres. J. Polymer-metal complexes based on gellan. Polimery. 2010. Vol. 55, № 11–12. P. 839–845.
32. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров : справочник. М., 2001.
33. Nara M., Morii H., Tanokura M. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy // Biochim. Biophys. Acta. 2013. Vol. 1828. P. 2319–2327.
34. Dudev T., Lim C. Effect of carboxylate-binding mode on metal binding / selectivity and function in proteins // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 40, № 1. P. 85–93.
35. Wang B., Liu M., Chen Y., et al. Effect of metal ions and pH values on the conformational transition of the copolymer chain in aqueous solutions // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 104, № 3. P. 1714–1722.
36. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений / под ред. Н. А. Костроминой. М., 1990.
37. Tomida T. K., Hamaguchi K., Tunashima S., et al. Binding properties of a water-soluble chelating polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly(acrylic acid) // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40, № 16. P. 3557–3562.
38. Sabbagh I., Delsanti M. Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect // Eur. Phys. J. 1999. Vol. 1. P. 75–86.
39. Avadanei M., Avadanei O., Fundueanua G. Effect of comonomer ratio and ionic strength on the thermo-induced conformational changes in N-isopropylacrylamide based copolymers: An ATR-FTIR spectroscopic study // Vibr. Spectr. 2012. Vol. 61. P. 133–143.
40. Soldatov V. S., Zelenkovskii V. S. Interionic interactions in carboxylic acid cation exchangers on the base of polyacrylic acid. Ab initio calculations // Solv. Extr. and Ion Exch. 2011. Vol. 29, № 3. P. 458–487.
41. Irving H., Williams R. J. P. The stability of transition metal complexes // J. Chem. Soc. 1953. № 10. P. 3192–3210.
42. Leung W. M., Axelson D. E., Van Dyke J. D. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate) // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 1987. Vol. 25. P. 1825–1846.

References

1. Abzaeva K. A., Voronkov M. G., Lopyrev V. A. [Biologically active derivatives of polyacrylic acid]. *Vysokomolek. Soed. Ser. B.* 1997. Vol. 39, No. 11. P. 1883–1904 (in Russ.).
2. Abzaeva K. A., Voronkov M. G., Zhilitskaya L. V., et al. [Antitumor effect of polymetalloacrylates – hemostatics of new generation]. *Khim.-farmatsevt. zh.* 2012. Vol. 46, No. 4. P. 11–13 (in Russ.).
3. Li W., Zhao H., Teasdale P. R., et al. Synthesis and characterisation of a polyacrylamide-polyacrylic acid copolymer hydrogel for environmental analysis of Cu and Cd. *React. Funct. Polym.* 2002. Vol. 52. P. 31–41.
4. Cavus S., Gurdag G., Sozgen K., et al. The preparation and characterization of poly(acrylic acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal. *Polym. Advan. Technol.* 2009. Vol. 20, No. 3. P. 165–172.
5. Xie J., Liu X., Liang J. Absorbency and adsorption of poly(acrylic acid-co-acrylamide) hydrogel. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 106. P. 1606–1613.
6. Han M., Chi L., Ye M., et al. Crosslinking reaction of polyacrylamide with chromium (III). *Polym. Bull.* 1995. Vol. 35, No. 1–2. P. 109–113.
7. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I., Kestelman V. N. Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites. *Springer ser. in mater. sci.* Dordrecht ; London ; New York, 2010.
8. Zezin A. B., Pogacheva V. B., Feldman V. I., et al. From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2010. Vol. 158. P. 84–93.
9. Zaitsev A. S., Levchenko B. F., Buikliskii V. D., et al. [Cobalt(II) and nickel(II) complex compounds with the acrylic acid-acrylamide copolymer]. *Zn. obshchei khim. [Russ. J. Gen. Chem.]*. 2011. Vol. 81, issue 5. P. 871 (in Russ.).
10. Plant feed solutions comprising nutritive metals : pat. GB 2411896, C 05 D 9/02 / Y. Tsivion ; applicant Yoram Tsivion. No. 0405446.6 ; appl. 11.03.04 ; print. 14.09.05.
11. Compositions supplying essential elements for preventing and correcting nutritional deficiencies in plants : pat. WO 2007/003388 A 2, C 05 D 9/02, C 05 D 9/00, C 05 F 11/00, C 05 G 3/02 / L. Filippini, M. Gusmeroli, S. Mormile, D. Portoso ; applicant IFAGRO S. P. A. No. PCT/EP2006/006425 ; appl. 30.06.06 ; print. 11.01.07.
12. Morlay C., Cramer M., Mongenot Y., et al. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids). *Talanta.* 1998. Vol. 45, No. 6. P. 1177–1188.
13. Iatridi Z., Bokias G., Kallitsis J. K. Physicochemical study of the complexation of poly(acrylic acid) with Cu²⁺ ions in water. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 108. P. 769–776.
14. Rahbari R., Francois J. Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solution. 2. Phase separation. *Polymer.* 1988. Vol. 29, May. P. 851–859.
15. Yokoi H., Kawata S., Iwaizumi M. Interaction modes between heavy metal ions and water-soluble polymers. 2. Spectroscopic and magnetic reexamination of the aqueous solutions of cupric ions and poly(acrylic acid). *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108, No. 12. P. 3361–3365.
16. Francois J., Heitz C., Mestdagh M. Spectroscopic study (u. v.-visible and electron paramagnetic resonance) of the interactions between synthetic polycarboxylates and copper ions. *Polymer.* 1997. Vol. 38, No. 21. P. 5321–5332.
17. Ismi I., Rift E. H., Lebkiri A., et al. Spectral characterization of PA–Cu under two polymeric forms and their complex PA–Cu. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015. Vol. 6, No. 2. P. 343–348.
18. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. ¹³C and water proton-nuclear magnetic relaxation of Cu(II)-poly(D-glutamic acid) complex in aqueous solution. *Polym. J.* 1979. Vol. 11, No. 5. P. 397–403.
19. Hiraoki T., Kaneko M., Hikichi K. ¹³C paramagnetic shift of Co(II) – poly(D-glutamic acid) complex. *Polym. J.* 1979. Vol. 11, No. 7. P. 591–593.
20. Iwaki O., Hikichi K., Kaneko M. An NMR study of poly(glutamic acid) metal complex. *Polym. J.* 1973. Vol. 4, No. 6. P. 623–627.
21. Fomina E. K., Krul' L. P., Grinyuk E. V. [Phase state of aqueous solutions of acrylamide sodium acrylate copolymers in the presence of copper, zinc, and manganese ions]. *Zn. prikl. khim. [Russ. J. Appl. Chem.]*. 2015. Vol. 88, No. 9. P. 1500–1504 (in Russ.).
22. Fomina E. K., Krul' L. P., Grinyuk E. V., et al. [Effect of Cu²⁺, Zn²⁺, and Mn²⁺ ions on the water absorption of polyelectrolyte hydrogels based on polyacrylonitrile fiber hydrolyzate]. *Zn. prikl. khim. [Russ. J. Appl. Chem.]*. 2014. Vol. 87, No. 9. P. 1345–1350 (in Russ.).
23. Krul' L. P., Grinyuk E. V., Yakimtova L. B., et al. [Gelation in aqueous solutions of a functionalized polyacrylamides]. *Materialy. Tekhnol. Instrumenty.* 2011. Vol. 16, No. 3. P. 85–89 (in Russ.).
24. Fomina E. K., Krul' L. P., Butovskaya G. V., et al. [Structure determination of the macromolecular complexes of microelements with copolymers of acrylamide and sodium acrylate by ¹³C NMR spectroscopy]. *Vestci NAN Belarusi. Ser. khim. navuk.* 2016. No. 4. P. 80–90 (in Russ.).
25. Rivas B. L., Pooley S. A., Soto M., et al. Synthesis, characterization, and polychelation properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide). *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 1997. Vol. 35. P. 2461–2467.
26. Rivas B. L., Seguel G. V. Polychelates of poly(acrylic acid-co-acrylamide) with Cu(II), Co(II), and Ni(II). *Polym. Bull.* 1998. Vol. 40. P. 431–437.
27. Polimery sinteticheskie vodorastvorimye «VRP-3». URL: <http://www.lesohimik.by/product/promyshlennie/polimery-sinteticheskie-vodorastvorimye-vrp-3-detail> (date of access: 26.06.2017) (in Russ.).
28. Murugan R., Mohan S., Bigotto A. FTIR and polarized raman spectra of acrylamide and polyacrylamide. *J. Kor. Phys. Soc.* 1998. Vol. 32, No. 4. P. 505–512.
29. Magalhaes A. S. G., Neto M. P., Bezerra M. N., et al. Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Quim. Nova.* 2012. Vol. 35, No. 7. P. 1464–1467.
30. Krul' L. P., Yakimtova L. B., Nareiko E. I., et al. Influence of the sodium hydroxide concentration on chemical composition of nitron hydrolyzate D. *Vestci NAN Belarusi. Ser. khim. navuk.* 1999. No. 4. P. 95–97 (in Russ.).
31. Vasiliu S., Racovita S., Neagu V., et al. Desbrieres. J. Polymer-metal complexes based on gellan. *Polimery.* 2010. Vol. 55, No. 11–12. P. 839–845.
32. Kuptsov A. Kh., Zhizhin G. N. Fur'e-spektry kombinatsionnogo rasseyaniya i infrakrasnogo pogloshcheniya polimerov : spravochnik. Moscow, 2001 (in Russ.).

33. Nara M., Morii H., Tanokura M. Coordination to divalent cations by calcium-binding proteins studied by FTIR spectroscopy. *Biochim. Biophys. Acta.* 2013. Vol. 1828. P. 2319–2327.
34. Dudev T., Lim C. Effect of carboxylate-binding mode on metal binding / selectivity and function in proteins. *Acc. Chem. Res.* 2007. Vol. 40, No. 1. P. 85–93.
35. Wang B., Liu M., Chen Y., et al. Effect of metal ions and pH values on the conformational transition of the copolymer chain in aqueous solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, No. 3. P. 1714–1722.
36. Kostromina N. A., Kumok V. N., Skoryk N. A. [Khimiya koordinatsionnykh soedinenii]. Moscow, 1990 (in Russ.).
37. Tomida T. K., Hamaguchi K., Tunashima S., et al. Binding properties of a water-soluble chelating polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly(acrylic acid). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40, No. 16. P. 3557–3562.
38. Sabbagh I., Delsanti M. Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect. *Eur. Phys. J.* 1999. Vol. 1. P. 75–86.
39. Avadanei M., Avadanei O., Fundueanua G. Effect of comonomer ratio and ionic strength on the thermo-induced conformational changes in N-isopropylacrylamide based copolymers: An ATR-FTIR spectroscopic study. *Vibr. Spectr.* 2012. Vol. 61. P. 133–143.
40. Soldatov V. S., Zelenkovskii V. S. Interionic interactions in carboxylic acid cation exchangers on the base of polyacrylic acid. Ab initio calculations. *Solv. Extr. and Ion Exch.* 2011. Vol. 29, No. 3. P. 458–487.
41. Irving H., Williams R. J. P. The stability of transition metal complexes. *J. Chem. Soc.* 1953. No. 10. P. 3192–3210.
42. Leung W. M., Axelson D. E., Van Dyke J. D. Thermal degradation of polyacrylamide and poly(acrylamide-co-acrylate). *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 1987. Vol. 25. P. 1825–1846.

Статья поступила в редколлегию 28.03.2017.
Received by editorial board 28.03.2017.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A.</i> Bismuth and lead underpotential deposition on bismuth telluride: new insights into the electrochemical synthesis of bismuth telluride and evaluation of real surface area [<i>Боковец А. С., Анискевич Е. Н., Рагойша Г. А., Стрельцов Е. А.</i> Подпотенциальное осаждение висмута и свинца на теллуриде висмута: новое понимание электрохимического синтеза теллурида висмута и оценки реальной площади поверхности]	3
<i>Боборико Н. Е., Свиридов Д. В.</i> Роль структурных факторов в формировании газочувствительных свойств нанокompозитов $TiO_2 - Fe_2O_3$	14
<i>Логвинович А. С., Свиридова Т. В., Агабеков В. Е., Свиридов Д. В.</i> Подавление коррозионных процессов на поверхности никеля с использованием сонохимически иммобилизованных контейнерных структур на основе оксидов переходных металлов	21
<i>Воробьева Т. Н., Кудачко А. А.</i> Зависимость состава, микроструктуры и свойств электрохимических покрытий Ni – Sn от условий осаждения из фторидно-хлоридного электролита	28
<i>Воробьева Т. Н., Конаков А. О.</i> Электрохимическое осаждение меди на сталь из электролита, содержащего ионы железа(II) и золь диоксида олова	36
<i>Соломаха Т. А., Третьяк Е. В., Трусова Е. Е.</i> Структурные и люминесцентные свойства порошков $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$ и стеклокерамики $BaO - B_2O_3 / BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$	43
<i>Оводок Е. А., Ивановская М. И., Позняк С. К., Гаевская Т. В., Азарко И. И.</i> Исследование парамагнитных центров в мезопористом диоксиде титана, полученном окислением карбида титана азотной кислотой, методом электронного парамагнитного резонанса	50
<i>Горбацевич Г. И., Стахевич С. И., Логинова Н. В., Осипович Н. П., Слабко И. Н., Ксендзова Г. А.</i> Стабилизация комплекса серебра(I) с 2-(4,6-ди- <i>трет</i> -бутил-2,3-дигидроксифенилсульфанил)уксусной кислотой в антимикробной лекарственной форме	59
<i>Заяц М. Ф., Лецев С. М., Фурс С. Ф., Жилко В. В.</i> Особенности экстракции фосфорорганических пестицидов и ее описание с позиции принципа аддитивности энергии Гиббса распределения	68
<i>Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Окаев Е. Б., Жилко В. В.</i> Тетрароданоцинкат- и тетрароданокобальтат-селективные электроды с низкими пределами обнаружения	78
<i>Рева О. В., Богданова В. В., Лукьянов А. С., Перевозников С. С., Андреева Т. Н.</i> Зависимость эффективности огнезащиты нетканого полиэфирного материала от химической природы азот- и фосфорсодержащего антипирена	85
<i>Фомина Е. К., Бутовская Г. В., Круль Л. П., Гринюк Е. В., Якименко О. В.</i> Определение качественного состава макромолекулярных комплексов ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) с сополимером акриламида и акрилата натрия	94

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Bakavets A. S., Aniskevich Y. M., Ragoisha G. A., Streltsov E. A.</i> Bismuth and lead underpotential deposition on bismuth telluride: new insights into the electrochemical synthesis of bismuth telluride and evaluation of real surface area	3
<i>Babaryka N. Y., Sviridov D. V.</i> The role of structural factors in the formation of gas sensing properties of $\text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites.....	14
<i>Logvinovich A. S., Sviridova T. V., Agabekov V. E., Sviridov D. V.</i> Suppression of corrosion processes at the nickel surface employing immobilized container structures based on transition metal oxides	21
<i>Vorobyova T. N., Kudaka A. A.</i> The dependence of composition, microstructure and properties of electroplated Ni – Sn coatings on conditions of deposition from fluoride-chloride electrolyte	28
<i>Vorobyova T. N., Konakov A. O.</i> Electrochemical copper plating on steel from the electrolyte containing iron(II) ions and tin dioxide sol	36
<i>Salamakha T. A., Tratsiak Y. V., Trusova E. E.</i> Structural and luminescence properties $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ powders and $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ glass-ceramics.....	43
<i>Ovodok E. A., Ivanovskaya M. I., Poznyak S. K., Gaevskaya T. V., Azarko I. I.</i> EPR study of paramagnetic centers in mesoporous titanium dioxide prepared by nitric acid oxidation of titanium carbide	50
<i>Harbatsevich H. I., Stakhevich S. I., Loginova N. V., Osipovich N. P., Slabko I. N., Ksendzova G. A.</i> Stabilization of the silver(I) complex with 2-(4,6-di- <i>tert</i> -butyl-2,3-dihydroxyphenylsulfanyl)acetic acid in the antimicrobial dosage form	59
<i>Zayats M. F., Leschev S. M., Furs S. F., Zhylko V. U.</i> Peculiarities of extraction of organophosphorus pesticides and its description from the perspective of the principle of additivity of Gibbs energy of distribution	68
<i>Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M., Akayeu Ya. B., Zhilko V. V.</i> Tetrathiocyanozincate- and tetrathiocyanocobaltate-selective electrodes with low detection limits.....	78
<i>Reva O. V., Bogdanova V. V., Lukyanov A. S., Perevoznikov S. S., Andreeva T. N.</i> Dependence of fire proof efficiency of nonwoven polyester material from the chemical nature of nitrogen and phosphorus-containing flame retardant.....	85
<i>Fomina E. K., Butovskaya G. V., Krul L. P., Grinyuk E. V., Yakimenko O. V.</i> Qualitative composition determination of macromolecular complexes of Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) ions with copolymer of acrylamide and sodium acrylate.....	94

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. 2017**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Почтовый адрес: ул. Кальварийская, 9, каб. 636, 637,
220004, г. Минск.

Тел. 259-70-74, 259-70-75.

E-mail: vestnikbsu@mail.ru
vestnikbsu@bsu.by

«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).

Редактор *Е. В. Павлова*
Технический редактор *В. В. Кильдишева*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 04.07.2017.
Тираж 145 экз. Заказ 452.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского
государственного университета».
ЛП № 02330/117 от 14.04.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

© БГУ, 2017

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 2. 2017**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: Niezaliežnasci Ave., 4, 220030, Minsk.

Correspondence address: Kal'varyjskaja Str., 9, office 636, 637,
220004, Minsk.

Tel. 259-70-74, 259-70-75.

E-mail: vestnikbsu@mail.ru
vestnikbsu@bsu.by

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

Editor *E. V. Pavlova*
Technical editor *V. V. Kil'disheva*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 04.07.2017.
Edition 145 copies. Order number 452.

Publishing Center of BSU.
License for publishing No. 02330/117, 14 April, 2014.
Čyrvonaarmiejskaja Str., 6, 220030, Minsk.

© BSU, 2017