

ВЕСТНИК

ISSN 0869–7698

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ  
НАУК

6  
2019

Научный журнал

Учредители

ФГБУ Дальневосточное отделение РАН

ФГБУНО Центральная научная

библиотека ДВО РАН

Журнал основан в 1932 г.

Издание прекращено в 1939 г.,

возобновлено в 1990 г.

# ВЕСТНИК

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ

РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ  
НАУК

6 (208). 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

### Синтез, структура и свойства комплексных соединений

Е.В. КОВАЛЕВА, Н.В. МАКАРЕНКО, А.А. УДОВЕНКО, Л.А. ЗЕМНУХОВА. Синтез, строение и свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами ..... 5

### Физикохимия поверхности и наноразмерных систем

А.М. ЗИАТДИНОВ. Физика и химия атомно-гладких краев графена ..... 23

А.М. ЗИАТДИНОВ, Н.С. САЕНКО. Наноструктуризация углеродного остова оксида графена при его термическом восстановлении в инертной среде ..... 36

К.В. НАДАРАИА, Д.В. МАШТАЛЯР, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Композиционные покрытия, формируемые сочетанием плазменного электролитического оксидирования и распыления фторполимера: состав, морфология и электрохимические свойства ..... 43

А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, Д.В. МАШТАЛЯР, В.С. ЕГОРКИН, И.Е. ВЯЛЫЙ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Композиционные покрытия нового поколения с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов ..... 58

### Перспективные материалы

Ю.М. НИКОЛЕНКО, Д.П. ОПРА, А.К. ЦВЕТНИКОВ, А.Ю. УСТИНОВ, В.Г. КУРЯВЫЙ, В.Ю. МАЙОРОВ, А.А. СОКОЛОВ, А.М. ЗИАТДИНОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Перспективные электродные материалы на основе производных лигнина для устройств преобразования и накопления энергии ..... 70

И.Г. МАСЛЕННИКОВА, В.К. ГОНЧАРУК. Стеклообразование и кристаллизация в системах  $ZrF_4-BaF_2-NaPO_3-SnF_2(PbF_2)-ErF_3$  ..... 78

М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.А. МЕДКОВ. Модифицирование функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом ..... 84

Е.Б. МЕРКУЛОВ, Л.Н. ИГНАТЬЕВА, Ю.В. МАРЧЕНКО. Висмутсодержащие фторцирконатфосфатные стекла ..... 90

### Химия окружающей среды и химическая технология

А.В. КОВЕХОВА, Л.А. ЗЕМНУХОВА, О.Д. АРЕФЬЕВА. Сорбционные свойства продуктов переработки отходов производства подсолнечника ..... 96

Е.А. ЖАДЬКО, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, Н.В. ПОЛЯКОВА, С.В. ЧУСОВИТИНА. Содержание некоторых микроэлементов в тканях одно- и двухлетнего приморского гребешка бухты Северная залива Петра Великого (Японское море) ..... 104

Д.А. ВОЛКОВ, А.Ю. ЧИРИКОВ, И.Ю. БУРАВЛЕВ, А.А. ЮДАКОВ. Очистка многокомпонентных неорганических сточных вод от катионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , включающая утилизацию осадка ..... 113

### Научная смена

Д.А. ШАШУРА, Ю.О. ПРИВАР. Влияние природы металлоцентра на эффективность извлечения фторхинолонов из водных сред металл-хелатными сорбентами на основе ковалентно-сшитого карбоксиэтилхитозана ..... 124

### Хроника

XI научная сессия-конкурс молодых ученых Владивостока. *Н.В. МАКАРЕНКО* ..... 132

### Ученые Дальнего Востока

Р.Л. ДАВИДОВИЧ. Воспоминания ученого-химика ..... 136

Авторский указатель статей, опубликованных в 2019 году ..... 152

**Главный редактор вице-президент РАН академик РАН В.И. СЕРГИЕНКО**

Заместитель главного редактора В.С. ЖЕРДЕВ

Ответственный секретарь Л.А. РУСОВА

Редакционная коллегия:

- акад. РАН А.В. АДРИАНОВ – научный руководитель (президент) Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН В.А. АКУЛИЧЕВ – научный руководитель Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН П.Я. БАКЛАНОВ – научный руководитель Тихоокеанского института географии ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН В.В. БОГАТОВ (зам. главного редактора) – главный ученый секретарь ДВО РАН, Владивосток
- чл.-корр. РАН С.Ю. БРАТСКАЯ – зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток
- чл.-корр. РАН Б.А. ВОРОНОВ – научный руководитель Института водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск
- акад. РАН М.А. ГУЗЕВ – директор Института прикладной математики ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН Г.И. ДОЛГИХ – зам. директора по научным вопросам Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН Ю.Н. ЖУРАВЛЁВ – главный научный сотрудник Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток
- чл.-корр. РАН А.Г. КЛЫКОВ – зав. отделом Федерального научного центра агроботехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки, Уссурийск
- акад. РАН Ю.Н. КУЛЬЧИН – научный руководитель Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН В.Л. ЛАРИН (зам. главного редактора) – научный руководитель Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток
- чл.-корр. РАН Б.В. ЛЕВИН – научный руководитель Института морской геологии и геофизики ДВО РАН, Южно-Сахалинск
- д.г.-м.н. Ю.А. МАРТЫНОВ – зав. лабораторией Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН П.А. МИНАКИР – научный руководитель Института экономических исследований ДВО РАН, Хабаровск
- д.ф.-м.н. С.В. ПРАНЦ – зав. отделом Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН В.А. СТОНИК – научный руководитель Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток
- акад. РАН А.И. ХАНЧУК – научный руководитель Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Владивосток

Scientific journal

Founders

Far Eastern Branch of RAS

Central Scientific Library, FEB RAS

The journal was found in 1932

The publication was discontinued in 1939,  
was resumed in 1990

# VESTNIK

OF THE FAR EAST BRANCH

OF THE RUSSIAN  
ACADEMY  
OF SCIENCES

6 (208). 2019

## CONTENTS

### Synthesis, structure and properties of complex compounds

E.V. KOVALEVA, N.V. MAKARENKO, A.A. UDOVENKO, L.A. ZEMNUKHOVA. Synthesis, structure and properties of antimony(III) fluoride complexes with amino acids ..... 5

### Physicochemistry of surface and nanosized systems

A.M. ZIATDINOV. Physics and chemistry of atomically smooth graphene edges ..... 23

A.M. ZIATDINOV, N.S. SAENKO. Nanostructuring of graphene oxide carbon skeleton at its thermal reduction in an inert atmosphere ..... 36

K.V. NADARAIA, D.V. MASHTALYAR, I.M. IMSHINETSKIY, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Composite coatings formed by combination of plasma electrolytic oxidation and fluoropolymer spraying: composition, morphology and electrochemical properties ..... 43

A.S. GNEDENKOV, S.L. SINEBRYUKHOV, D.V. MASHTALYAR, V.S. EGORKIN, I.E. VYALIY, S.V. GNEDENKOV. New generation composite coatings with the function of «active» corrosion protection of magnesium alloys ..... 58

### Non-conventional materials

Yu.M. NIKOLENKO, D.P. OPRA, A.K. TSVETNIKOV, A.Yu. USTINOV, V.G. KURYAVY, V.Yu. MAJOROV, A.A. SOKOLOV, A.M. ZIATDINOV, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Prospective electrode materials based on lignin derivatives for energy storage and conversion ..... 70

I.G. MASLENNIKOVA, V.K. GONCHARUK. Glass formation and crystallization in systems  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $NaPO_3$ - $SnF_2(PbF_2)$ - $ErF_3$  ..... 78

M.V. BELOBELETSKAYA, N.I. STEBLEVSKAYA, M.A. MEDKOB. Modification of functional materials based on metal oxides by extraction-pyrolytic method ..... 84

E.B. MERKULOV, L.N. IGNATIEVA, Yu.V. MARCHENKO. Bismuth-containing fluorozirconate phosphate glasses ..... 90

### Environmental chemistry and chemical technology

A.V. KOVEKHOVA, L.A. ZEMNUKHOVA, O.D. AREFIEVA. Sorption properties of wastes from the production of sunflower ..... 96

E.A. ZHAD'KO, N.I. STEBLEVSKAYA, N.V. POLYAKOVA, S.V. CHUSOVITINA. The content of some trace elements in the tissues of the annual and two-year coastal scallop of the Severnaya Bay of Peter the Great Gulf (Sea of Japan) ..... 104

D.A. VOLKOV, A.Yu. CHIRIKOV, I.Yu. BURAVLEV, A.A. YUDAKOV. Multicomponent inorganic wastewater purification from  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  cations, including sludge utilization ..... 113

### New scientific personnel

D.A. SHASHURA, Yu.O. PRIVAR. The influence of the nature of metalcenter on the efficiency of fluoroquinolones removal from aqueous media using metal-chelate sorbents based on covalently cross-linked carboxyethylchitosan ..... 124

### Current news

XI scientific conference-competition of young scientists, Vladivostok. *N.V. MAKARENKO* ..... 132

### Scientists of the Far East

R.L. DAVIDOVICH. Memoirs of chemist ..... 136

Author index of articles published in 2019 ..... 152

**Chief Editor V. I. SERGIENKO, Academician, Vice-President of RAS**

Deputy Chief Editor V.S. ZHERDEV

Executive Secretary L.A. RUSOVA

Editorial staff:

- A.V. ADRIANOV, Academician of RAS – Research Supervisor (President), A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS, Vladivostok
- V. A. AKULICHEV, Academician of RAS – Research Supervisor, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
- P.Ya. BAKLANOV, Academician of RAS – Research Supervisor, Pacific Geographical Institute, FEB RAS, Vladivostok
- V.V. BOGATOV, Academician of RAS (Deputy Chief Editor) – Chief Scientific Secretary, FEB RAS, Vladivostok
- S.Yu. BRATSKAYA, Corresponding Member of RAS – Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
- G.I. DOLGIKH, Academician of RAS – Deputy Director for Research, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
- M.A. GUZEV, Academician of RAS – Director, Institute of Applied Mathematics, FEB RAS, Vladivostok
- A.I. KHANCHUK, Academician of RAS – Research Supervisor, Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok
- A.G. KLYKOV, Corresponding Member of RAS – Head of the Department, Federal Scientific Center of Agrobiotechnology in the Far East named after A.K. Chaika, Ussuriysk
- Yu.N. KULCHIN, Academician of RAS – Research Supervisor, Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok
- V.L. LARIN, Academician of RAS (Deputy Chief Editor) – Research Supervisor, Institute of History, Archaeology and Ethnography of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok
- B.V. LEVIN, Corresponding Member of RAS – Research Supervisor, Institute of Marine Geology and Geophysics, FEB RAS, Yuzhno-Sakhalinsk
- Yu.A. MARTYNOV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences – Chief of Laboratory, Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok
- P.A. MINAKIR, Academician of RAS – Research Supervisor, Economic Research Institute, FEB RAS, Khabarovsk
- S.V. PRANTS, Doctor of Physical-Mathematical Sciences – Head of the Department, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
- V.A. STONIK, Academician of RAS – Research Supervisor, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
- B.A. VORONOV, Corresponding Member of RAS – Research Supervisor, Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, Khabarovsk
- Yu.N. ZHURAVLEV, Academician of RAS – Chief Researcher, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok

Е.В. КОВАЛЕВА, Н.В. МАКАРЕНКО,  
А.А. УДОВЕНКО, Л.А. ЗЕМНУХОВА

## Синтез, строение и свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами

*В рамках проводимых в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН систематических исследований строения и свойств комплексных фторидов металлов III–V групп Периодической системы химических элементов, направленных на изучение условий синтеза и выявление структурных особенностей этого класса соединений, из водных растворов были получены новые комплексные фториды сурьмы(III) с различными аминокислотами в кристаллическом состоянии. Изучено строение 12 синтезированных комплексных фторидов сурьмы(III) с аминокислотами, выявлены новые мотивы строения, получены сведения о физико-химических свойствах этих соединений, исследовано действие некоторых из них на патогенные микроорганизмы. Обобщены накопленные знания о комплексных фторсодержащих соединениях трехвалентной сурьмы с аминокислотами.*

*Ключевые слова:* фторид сурьмы(III), аминокислота, комплекс, структура, антимикробная активность.

**Synthesis, structure and properties of antimony(III) fluoride complexes with amino acids.** E.V. KOVALEVA, N.V. MAKARENKO, A.A. UDOVENKO, L.A. ZEMNUKHOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*As a part of the systematic research of the structure and properties of complex fluorides of metals of the III–V groups of the Periodic system of chemical elements, focused on the study of synthesis conditions and identify the structural features of this class of compounds, carried out at the laboratory of rare metals chemistry, Institute of Chemistry FEB RAS, a series of new complex fluorides of antimony(III) with various amino acids in the crystalline state have been obtained from aqueous solutions. The structure of 12 synthesized complex fluorides of antimony(III) with amino acids was studied, new structural motifs have been revealed, data on physical and chemical properties of these compounds were received, and an action of some of them in relation to pathogenic microorganisms was investigated. The purpose of this work is to summarize the accumulated knowledge of complex fluorine-containing compounds of trivalent antimony with amino acids.*

*Key words:* antimony(III) fluoride, amino acid, complex, structure, antimicrobial activity.

### Введение

В природе существует свыше ста минералов, в состав которых входит сурьма, чаще всего в соединениях с серой. Металлическая сурьма, извлекаемая из руд пиро- или гидрометаллургической переработкой, имеет повышенную хрупкость и в чистом виде применяется редко. Однако ее часто вводят в состав различных сплавов, наиболее известные из которых – «твердый свинец» (используется в химическом машиностроении, полупроводниковой и электронной технике, для изготовления электродов, пластин аккумуляторов, оболочек кабелей, стрелкового оружия и пуль), типографский и подшипниковые

---

КОВАЛЕВА Елена Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, \*МАКАРЕНКО Наталья Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, УДОВЕНКО Анатолий Алексеевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – профессор, доктор химических наук, заведующая лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: makarenko@ich.dvo.ru

сплавы. Соединения сурьмы широко применяются в производстве спичек и пиротехники, пластмасс, огнеупорных красок и эмалей, в текстильной промышленности, органическом синтезе, производстве фумигантов. Соединения сурьмы используют в косметологии и медицине, правда, в ограниченном количестве из-за неустановленного точно влияния на организм человека. Известно, что при накоплении сурьмы в организме угнетается активность многих ферментов. Соединения сурьмы при попадании в организм человека вследствие работы на вредном производстве или случайного употребления приводят в зависимости от дозы к острому или хроническому отравлению [31].

Сурьма, несмотря на невысокое первичное содержание этого элемента во Вселенной и в составе земной коры, по своей токсичности и распространенности входит в первую десятку наиболее опасных загрязнителей биосферы. Согласно токсикологическим данным европейских экологов [37], сурьма по степени опасности в почве занимает третье место среди тяжелых металлов/металлоидов.

В природе сурьма концентрируется в каменных углях, а также в составе минералов комплексных руд, осадочных породах и золе углей [3]. В окружающую среду сурьма попадает в результате выветривания горных пород, а также под воздействием техногенных факторов. Основными источниками загрязнения почвы сурьмой являются добыча и обогащение углей [2], черная и цветная металлургия, хранилища отходов при разработке полиметаллических месторождений [32], приборостроение, отходы нефтехимических производств [8], золошлаки теплоэлектростанций и летучие соединения при сжигании углей и муниципальных отходов. Вследствие миграции химических веществ из отходов – основных виновников загрязнения почв и водоемов [33], а также дальнего атмосферного переноса за пределы техногенной системы существует опасность попадания данного поллютанта в пищевые цепи. Согласно российскому ГОСТ<sup>1</sup>, разделяющему тяжелые элементы по общему токсикологическому критерию на три группы, сурьма относится к умеренно опасным, несмотря на то что ранее три металлоида – Sb, As и Se – были включены в Программу ООН по окружающей среде как наиболее опасные тяжелые элементы [4]. Биологическая опасность сурьмы в почве или воде может увеличиваться или уменьшаться из-за образования комплексных соединений при взаимодействии поллютанта с активными минеральными и органическими веществами.

Литературные сведения по токсикологии сурьмы чрезвычайно бедны и противоречивы. Несмотря на то что препараты сурьмы в течение нескольких столетий относятся к числу самых распространенных средств лечения таких паразитарных заболеваний, как лейшманиоз и шистосомоз – болезней, которые ежегодно поражают около 2 млн чел. в мире, молекулярный механизм клеточного действия ионов сурьмы не до конца ясен [34]. Недавние исследования подтверждают модель, согласно которой препараты сурьмы(V) являются пролекарствами, восстанавливающимися *in vivo* до сурьмы(III), вступающей во взаимодействие с белковыми молекулами ферментов, тем самым ингибируя активность паразитов [35, 36].

Интерес к координационным соединениям сурьмы(III), изучению их структурных типов и проявляемых ими свойств, в том числе биологических, вызван также полученными в последние десятилетия сведениями о проявлении некоторыми веществами цитотоксических свойств [39, 41, 43, 45–47]. Изучение закономерностей образования координационных соединений фторида Sb(III) с аминокислотами (AA), которые могут служить моделями белковых структур, представляет интерес для решения проблем направленного транспорта лекарственных средств в органы-мишени, химической модификации белков за счет присоединения к аминокислотным остаткам в молекуле белка определенных групп (в частности, для сайт-специфичного введения радиоактивных атомов фтора в биомолекулы), а также создания препаратов для детоксикации при сурьмяных отравлениях. Однако

---

<sup>1</sup> ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. Введен 01.01.1985 г.

сведений об этой группе соединений, как показано в обзоре [38], в настоящее время немного.

Принимая во внимание, что комплексные фтороантимонаты(III) представляют собой перспективные в прикладном отношении вещества [14], актуальной задачей является обобщение полученных нами сведений о строении и свойствах синтезированных веществ, которые могут оказаться полезными как при создании материалов с заданными свойствами, так и для понимания механизмов миграции элемента сурьмы в биосфере.

## Результаты и обсуждение

### 1. Синтез и строение комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) с аминокислотами

Все соединения синтезированы препаративным методом при взаимодействии в водном растворе трифторида сурьмы и аминокислоты в интервале мольных отношений AA : SbF<sub>3</sub> от 0,5–4 : 1; pH среды корректировали с помощью фтористоводородной кислоты. Полученные в процессе кристаллизации твердые фазы отделяли от маточного раствора фильтрованием в вакууме, промывали ацетоном и сушили на воздухе до постоянной массы. Синтезировано 13 соединений, которые анализировали доступными физико-химическими методами. Состав соединений зависит от соотношения реагентов и кислотности среды. Определены кристаллические структуры 12 комплексов фторида сурьмы(III) с AA (табл. 1).

Таблица 1

Кристаллографические и структурные данные комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами (AA)

Соединение	Кристаллографические данные					Уточнение R1	Длины связей Sb–F(O)
	Сингония	Пр. гр.*	a, Å b, Å c, Å	α, ° β, ° γ, °	Z		
SbOF·Gly [7]			5,82 6,27 54,43				
2SbF <sub>3</sub> ·Gly [7]	Моноклинная		8,20 10,66 20,66	93,40			
2SbF <sub>3</sub> ·Gly [42]	То же	Cc	11,5155(3) 12,3905(3) 8,0906(2)	134,261(1)	4	0,0132	Sb(1) F – 1,938(1), 1,963(1), 1,983(1), 2,555(2) O – 2,531(1) Sb(2) F – 1,933(2), 1,961(1), 1,984(2), 2,591(1) O – 2,440(2)
SbF <sub>3</sub> ·Gly [7]	-«-	Pb	6,955 6,462 6,748	90,33	2	0,0180	Sb(1) F – 1,920(3), 1,932(3), 2,028(3) O – 2,240(3)
(GlyH)SbF <sub>4</sub> [7]	-«-	P2 <sub>1</sub> /b	8,563 8,916 9,520	112,85	4	0,0263	Sb(1) F – 1,907(3), 1,909(3), 2,041(3), 2,095(2)
(AlaH)SbF <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O [26]	-«-	P2 <sub>1</sub> /c	12,1580(5) 7,4167(4) 10,1540(5)	108,222(2)	4	0,0272	Sb(1) F – 1,931(1), 1,950(1), 2,031(1), 2,187(1)
(AlaH)SbF <sub>4</sub> [26]	-«-	P2 <sub>1</sub> /c	10,483(1) 7,5906(8) 9,4237(9)	90,548(2)	4	0,0265	Sb(1) F – 1,919(2), 1,926(2), 2,052(2), 2,101(2)

Соединение	Кристаллографические данные					Уточнение R1	Длины связей Sb-F(O)
	Сингония	Пр. гр.*	a, Å b, Å c, Å	α, ° β, ° γ, °	Z		
SbF <sub>3</sub> ·Val [11]	-«-	P2 <sub>1</sub>	5,8924(8) 6,2386(9) 12,345(2)	95,553(3)	2	0,0194	Sb(1) F – 1,926(1), 1,962(2), 1,964(2) O – 2,524(2), 2,552(2)
(ValH)SbF <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O [27]	-«-	P2 <sub>1</sub> /c	12,2024(2) 6,1636(1) 15,5167(3)	109,35(1)	4	0,0173	Sb(1) F – 1,922(1), 1,939(1), 2,042(1), 2,134(2), 2,584(1)
SbF <sub>3</sub> ·Leu [25]	Ромбическая	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	5,7948(8) 6,2433(9) 28,594(4)		4	0,0311	Sb(1) F – 1,925(1), 1,950(1), 1,974(1) O – 2,474(1), 2,562(1)
(LeuH)SbF <sub>4</sub> [29]	То же	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	6,1459(6) 14,994(1) 24,789(2)		4	0,0365	Sb(1) F – 1,931(4), 1,941(5), 1,964(5), 2,366(5), 2,430(5) Sb(2) F – 1,927(4), 2,059(4), 2,086(4), 2,100(6), 2,120(5)
SbF <sub>3</sub> ·Phe [24]	Моноклиная	P2 <sub>1</sub>	5,8742(1) 6,2079(1) 15,5401(3)	90,741(1)	2	0,0193	Sb(1) F – 1,919(1), 1,956(1), 1,971(1) O – 2,506(1), 2,557(1)
(SerH)SbF <sub>4</sub> [28]	То же	P2 <sub>1</sub> /c	14,63(1) 6,245(6) 9,070(8)	104,88(3)	4	0,0198	Sb(1) F – 1,945(2), 1,947(2), 2,054(2), 2,112(2), 2,556(2)
(SerH)Sb <sub>2</sub> F <sub>7</sub> [23]	-«-	P2 <sub>1</sub>	6,6367(1) 5,9521(1) 13,5562(3)	92,14(1)	2	0,0187	Sb(1) F – 1,922(1), 1,939(2), 1,971(1), 2,361(2) Sb(2) F – 1,944(1), 1,946(2), 1,989(1), 2,314(2)

\* Пространственная группа симметрии.

### 1.1. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с аминокислотой (глицином)

Глицин, или α-аминоуксусная кислота C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (Gly), является одной из наиболее распространенных аминокислот, входящих в состав белков, и легко образует комплексы со многими металлами. С трифторидом сурьмы можно получить четыре комплексных соединения: молекулярные аддукты SbFO·(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), 2SbF<sub>3</sub>·(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>), SbF<sub>3</sub>·(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>) и тетрафтороантимонат(III) с катионом глициния (NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH) SbF<sub>4</sub> [7].

Характер связей в соединениях исследован методами ИК-, ЯКР <sup>121, 123</sup>Sb- [7, 10] и ЯМР-спектроскопии [42]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в молекулярных комплексах лиганд глицин имеет цвиттер-ионное строение и координируется к атому сурьмы через атом кислорода депротонированной карбоксильной группы.

#### Молекулярный аддукт SbFO·Gly

Кристаллическая структура молекулярного аддукта SbFO·(NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>) не установлена. Анализ ИК-спектра указывает, во-первых, на полимерное строение оксофторида

сурьмы(III)  $SbFO$  с мостиковыми связями  $Sb-O-Sb$ , а во-вторых, – на координацию  $Gly$  к атому сурьмы в этом комплексе через атом кислорода депротонированной карбоксильной группы. Отсутствие сигналов ЯКР  $^{121}, ^{123}Sb$  (табл. 2) подтверждает наличие полимерного строения молекулярного комплекса  $SbFO \cdot Gly$  [7].

Таблица 2

Параметры спектров ЯКР  $^{121}, ^{123}Sb$  фторидных комплексов сурьмы(III) с глицином и аланином при 77 К

Соединение	Частота перехода, МГц					$\eta$ , %	$e^2Qq/h$ , МГц	
	$^{121}Sb$		$^{123}Sb$				$^{121}Sb$	$^{123}Sb$
	1/2–3/2	3/2–5/2	1/2–3/2	3/2–5/2	5/2–7/2			
$2SbF_3 \cdot Gly^*$	76,63	151,07	47,94	91,64	138,15	10,6	504,7	645,4
	81,96	162,94	50,29	98,69	148,35	6,8	543,65	692,6
$SbF_3 \cdot Gly^*$	75,73	145,80	49,54	88,35	134,32	17,4	488,9	628,3
$SbFO \cdot Gly$	Сигналы не регистрируются							
$(GlyH)SbF_4^*$	79,43	151,99	51,97	91,14	138,71	18,8	510,2	649,5
$(AlaH)SbF_4$	80,19	160,27	48,77	97,32	146,01	2,3	534,3	681,4
	79,57	159,02	48,44	96,64	145,00	2,4	530,1	676,7
$SbF_3^*$	80,67	160,90	49,17	97,64	146,59	4,5	536,7	684,2

\*Соединения, проявляющие пьезоэлектрические свойства при температуре ниже комнатной.

### Кристаллическая структура $2SbF_3 \cdot Gly$

Для молекулярного аддукта  $2SbF_3 \cdot Gly$ , основываясь на данных ИК- и ЯКР  $^{121}, ^{123}Sb$ -спектроскопии, Р.Л. Давидович с соавторами [7] предположил димерную структуру комплекса с двумя неэквивалентными атомами сурьмы. Позднее [42] были получены монокристаллы биядерного комплекса состава  $2SbF_3 \cdot (C_2H_5NO_2)$ , имеющие отличные от приведенных в работе [7] параметры кристаллической решетки (табл. 1). Кристаллическая структура этого соединения представляет собой новый структурный тип фторидного комплексного соединения сурьмы(III). Она образована из молекулярных групп  $SbF_3(C_2H_5NO_2)$   $SbF_3$ , которые вторичными связями объединены в полимерные ленты, параллельные плоскости (bc). Более длинными связями  $Sb \dots F$  (2,674–3,177 Å) и водородными связями  $N-H \dots F$  и  $C-H \dots F$  ленты объединяются в трехмерный каркас. В элементарной ячейке кристаллической структуры  $2SbF_3 \cdot Gly$  содержатся две кристаллографически независимые молекулы  $SbF_3$  и одна нейтральная молекула глицина в цвиттер-ионной форме. Аминокислота координирует ионы металлов через бидентатно-мостиковую карбоксильную группу с образованием димерного комплекса (рис. 1); длины мостиковых связей различаются незначительно (табл. 1).

В сопоставлении с рентгеноструктурными данными исследованы колебательные спектры  $2SbF_3 \cdot Gly$  и проведено отнесение полос [5]. При 77 К структура этого комплекса содержит также две кристаллографически неэквивалентные позиции атомов сурьмы (табл. 2). Соединение проявляет пьезоэлектрические свойства при температуре ниже комнатной.

Координационные полиэдры атома  $Sb$  в структуре  $2SbF_3 \cdot Gly$  в пределах первой координационной сферы [30] представляют собой  $\psi$ -тригональные пирамиды  $SbF_3E$ , образованные тремя атомами  $F$  и стереохимически активной неподеленной электронной пары (НЭП) иона  $Sb^{3+}$ . С учетом мостиковых атомов  $O$  молекулы глицина и двух атомов фтора координационными полиэдрами атомов  $Sb$  являются  $\psi$ -тетрагональные бипирамиды  $SbF_4OE$ , у которых искажена экваториальная плоскость.

Ионная подвижность во фторидной и протонной подсистемах  $2SbF_3 \cdot Gly$  изучена методом ЯМР  $^{19}F$ ,  $^1H$  [42].

### Кристаллическая структура $SbF_3 \cdot Gly$

Моноклинные кристаллы монокомплекса трифторида сурьмы с глицином построены из молекулярных комплексов  $SbF_3 \cdot (^+NH_3CH_2COO^-)$ , соединенных водородными связями в

трехмерный каркас (табл. 1, рис. 2). Молекула глицина в комплексе находится в цвиттер-ионной форме.

Атомы сурьмы в структуре окружены тремя атомами фтора и одним атомом кислорода молекулы глицина. Координационный полиэдр атома Sb представляет собой  $\psi$ -тригональную бипирамиду  $SbF_3OE$  с вакантной вершиной в экваториальной плоскости, занятой НЭП атома сурьмы. Геометрические параметры полиэдра соответствуют модели Р. Гиллеспы для конфигурации  $SbX_4E$  [6]. При координации молекулы глицина имеет место перераспределение длин связей С–О в карбоксильной группе лиганда. Водородными связями  $N-H\cdots F$ ,  $C-H\cdots O$  и  $C-H\cdots F$  структурные единицы объединяются в трехмерный каркас. Аддукт характеризуется синглетным спектром ЯКР  $^{121}, ^{123}Sb$  при 77 К и является пьезоэлектриком при  $T < 298$  К (табл. 2).

### **Кристаллическая структура (GlyH)SbF<sub>4</sub>**

В комплексном тетрафтороантимонате(III) глициния группа COO протонирована. Структура образована из катионов  $NH_3CH_2COOH^+$  и анионов  $SbF_4^-$ , объединенных силами электростатического взаимодействия и водородными связями  $N-H\cdots F$  и  $O-H\cdots F$  в трехмерный каркас. Координационный полиэдр атома Sb представляет собой  $\psi$ -тригональную бипирамиду  $SbF_4E$ . Анионы в структуре сравнительно изолированы, ближайшее расстояние от атома сурьмы до атома фтора соседней группы  $SbF_4^-$  равно 3,121 Å (табл. 1, рис. 3).

Соединение (GlyH)SbF<sub>4</sub> характеризуется синглетным спектром ЯКР  $^{121}, ^{123}Sb$  при 77 К, как и большинство изученных нами ранее [13] комплексных тетрафтороантимонатов(III), а вещество проявляет пьезоэлектрические свойства при  $T < 298$  К (табл. 2).

Авторы обзора, посвященного соединениям аминокислот с неорганическими катионами и анионами [38], обсуждая роль молекулы глицина в структуре комплексов с галогенидами металлов как моно-, би- или тридентатного лиганда, делают вывод о большом разнообразии кристаллических структур в семействе этих соединений. Данное утверждение справедливо и по отношению к исследованным структурам синтезированных комплексов трифторида сурьмы с глицином, в которых координационные полиэдры атома сурьмы имеют различное строение.

### *1.2. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с $\beta$ -аминопропионовой кислотой (аланином)*

При взаимодействии в водном растворе трифторида сурьмы с  $\beta$ -аминопропионовой кислотой ( $\beta$ -аланином, Ala) в присутствии фтористоводородной кислоты выделены два соединения: в области мольных соотношений  $Ala : SbF_3$  1 : 1 и  $pH \approx 4$  образуется безводный тетрафтороантимонат(III)  $\beta$ -аланиния  $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4$ , а при снижении pH до 1–2 – комплексный кристаллогидрат состава  $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4 \cdot H_2O$ . Соединение  $(AlaH)SbF_4 \cdot H_2O$  является первым структурно исследованным комплексом среди многочисленных и разнообразных по составу фтороантимонатов(III) с одновалентными катионами, который кристаллизуется с молекулой воды [16, 26].

### **Кристаллические структуры (AlaH)SbF<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и (AlaH)SbF<sub>4</sub>**

Для соединений  $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4 \cdot H_2O$  и  $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4$  характерны сходные кристаллические структуры, которые образованы из катионов  $\beta$ -аланиния  $(C_3H_8NO_2)^+$  и комплексных анионов  $[SbF_4]_n^{n-}$  с полимерным цепочечным строением (табл. 1, рис. 4). Структура  $[NH_3(CH_2)_2COOH]SbF_4 \cdot H_2O$  содержит также молекулы кристаллизационной воды.

В комплексных анионах  $[SbF_4]_n^{n-}$  структур обоих соединений атомы Sb имеют в ближайшем окружении по четыре атома фтора, образующих с центральным атомом полиэдр в форме  $\psi$ -тригональной бипирамиды  $SbF_4E$ . Помимо прочных связей с четырьмя атомами фтора ближайшего окружения (первой координационной сферы) атомы Sb в структурах тетрафтороантимонатов(III)  $\beta$ -аланиния образуют сравнительно слабые связи с атомом F(4) соседнего комплекса, выступающим в качестве фторидного мостика. Длина

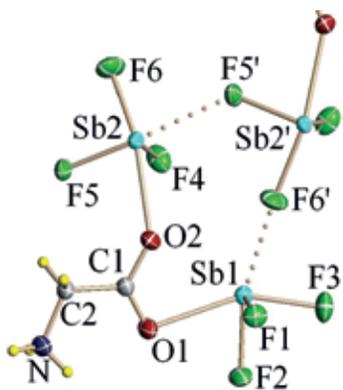


Рис. 1. Фрагмент структуры  $2\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$

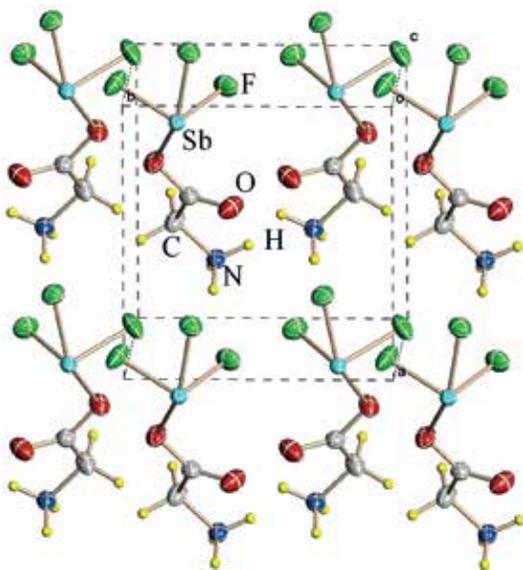


Рис. 2. Кристаллическая структура  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$

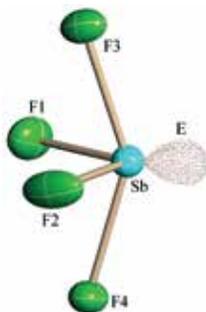
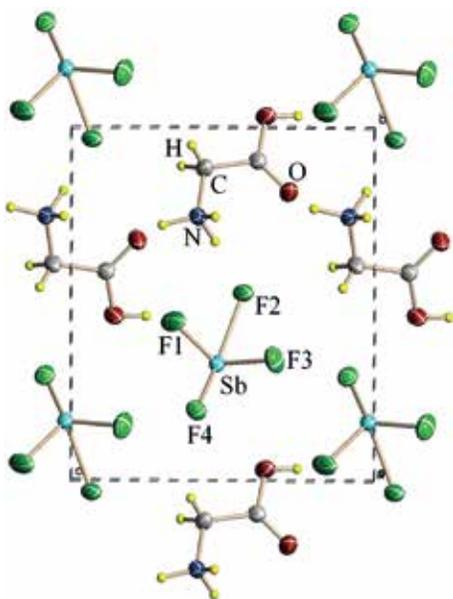


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры  $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$  вдоль оси  $a$

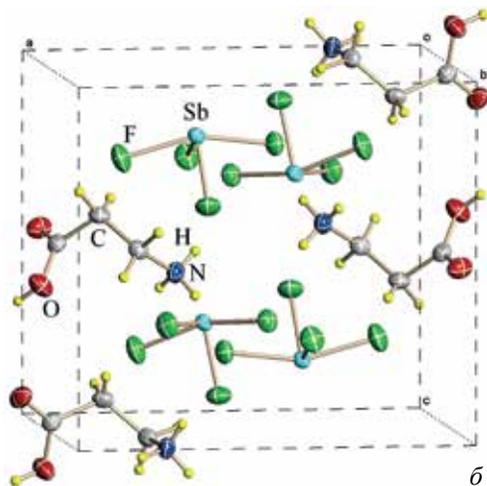
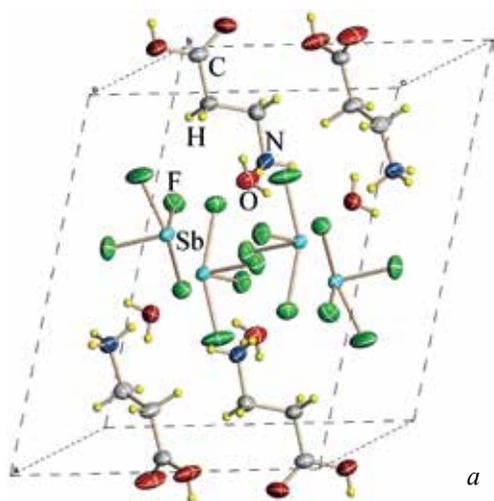


Рис. 4. Кристаллическая структура  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а) и  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$  (б)

мостиковой связи  $\text{Sb}\cdots\text{F}(4)^a$  в структуре  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  равна  $2,669(1)$  Å, а в структуре  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$  это расстояние составляет  $2,862(2)$  Å. Катионы  $\beta\text{-AlaH}^+$  в этих структурах имеют различную конформацию.

В структурах  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$  атомы водорода  $\text{NH}_3^-$  и  $\text{OH}^-$  групп катиона  $\beta\text{-AlaH}^+$ , а также атомы водорода кристаллизационных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей, объединяющей структурные элементы исследованных соединений в трехмерный каркас (рис. 4).

Атомы сурьмы в структуре комплекса  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$  при комнатной температуре занимают эквивалентные позиции. Спектр ЯКР  $^{121},^{123}\text{Sb}$  при 77 К указывает на появление в элементарной ячейке двух неэквивалентных положений атомов, что свидетельствует о фазовом переходе в веществе при понижении температуры (табл. 2).

### 1.3. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с аминокислотами (DL-валином)

С аминокислотой (DL-валином, Val) получены и структурно исследованы два координационных соединения трифторида сурьмы: аддукт состава  $\text{SbF}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-]$  и моногидрат тетрафтороантимоната(III) валиния –  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}]\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  [11, 16, 27]. Полученные соединения устойчивы при хранении на воздухе, хорошо растворимы в воде. При перекристаллизации соединений из воды моногидрат тетрафтороантимоната(III) валиния разлагается с образованием молекулярного аддукта  $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$ . Состав молекулярного комплекса не изменяется в процессе перекристаллизации. ИК-спектры поглощения синтезированных комплексов приведены в работах [11, 16].

#### Кристаллическая структура $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$

Кристаллическая структура молекулярного комплекса  $\text{SbF}_3[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-]$  образована группами  $\text{SbF}_3$  и молекулами валина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп аминокислоты в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси  $b$  ячейки и соединенные в структуре в sdвоенные слои, внутрь которых направлены НЭП катионов  $\text{Sb}^{3+}$  (табл. 1, рис. 5) [11].

Связь между цепями в двойных слоях осуществляется посредством водородных связей  $\text{N}\cdots\text{F}$  и  $\text{N}\cdots\text{O}$ , а также слабых взаимодействий между атомами  $\text{Sb}$  и атомами  $\text{F}$  соседних цепей. Координационный полиэдр атома сурьмы в структуре  $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$  представляет собой  $\psi$ -октаэдр  $\text{SbF}_3\text{O}_2\text{E}$ .

Молекулярное комплексное соединение  $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$  устойчиво при нагревании до  $150$  °С, в интервале температур  $200\text{--}400$  °С интенсивно разлагается с образованием смеси оксидов сурьмы(III и V): валентинита ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) и сервантита ( $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) [19]. Трансформация спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  аддукта  $\text{SbF}_3\cdot\text{Val}$  с изменением температуры описана в работах [15, 18–20].

#### Кристаллическая структура $(\text{ValH})\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Бесцветные прозрачные кристаллы моногидрата тетрафтороантимоната(III) DL-валиния относятся к моноклинной сингонии (табл. 1). В элементарной ячейке структуры  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2)\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (рис. 6) содержатся один кристаллографически независимый атом  $\text{Sb}$ , катион одного типа  $(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_2)^+$ , четыре атома  $\text{F}$  и одна молекула кристаллизационной воды [27].

Координационный полиэдр атома  $\text{Sb}$  в структуре  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_2)\text{SbF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  в пределах первой координационной сферы представляет собой  $\psi$ -тригональную бипирамиду  $\text{SbF}_4\text{E}$ , образованную четырьмя атомами  $\text{F}$  и стереохимически активной НЭП  $\text{E}$  иона  $\text{Sb}^{3+}$ . Посредством асимметричных мостиковых связей  $\text{Sb}\text{--}\text{F}(3)\cdots\text{Sb}$  ( $2,042$  и  $2,584$  Å соответственно)  $\psi$ -тригональные бипирамиды  $\text{SbF}_4\text{E}$  в структуре объединяются между собой в изогнутые полимерные анионные цепочки  $[\text{SbF}_4]_n^-$ , вытянутые вдоль оси  $b$  кристалла. С учетом мостикового атома  $\text{F}(3)^a$  координационным полиэдром атома  $\text{Sb}$  является  $\psi$ -тетрагональная бипирамида  $\text{SbF}_5\text{E}$ , у которой сильно искажена экваториальная плоскость.

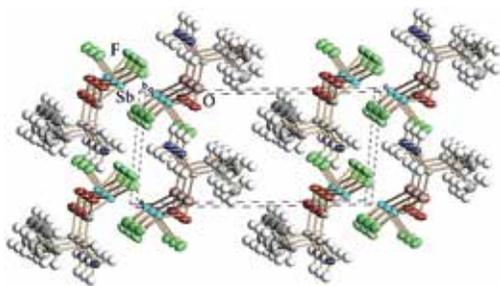


Рис. 5. Проекция структуры  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Val}$  вдоль оси  $b$

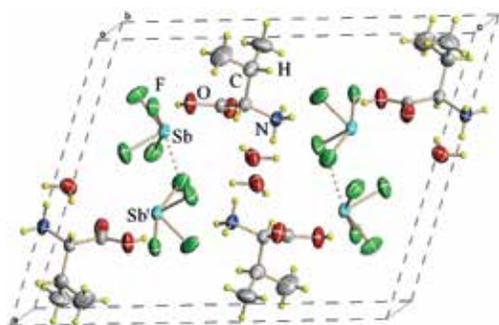


Рис. 6. Кристаллическая структура  $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

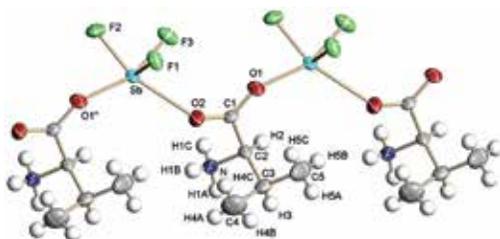


Рис. 7. Фрагмент полимерной цепи в структуре  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$

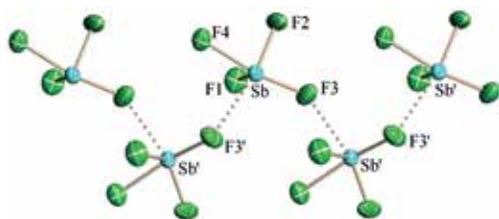
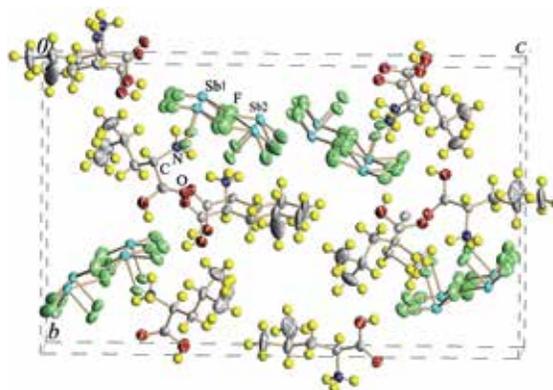


Рис. 8. Проекция кристаллической структуры  $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$  вдоль оси  $a$



В структуре атомы водорода  $\text{NH}_3^-$  и  $\text{COOH}$ -групп катиона валиния, а также кристаллизационной молекулы воды образуют систему водородных связей. Довольно прочная водородная связь осуществляется между  $\text{OH}$ -группой катиона и атомом  $\text{F}$  аниона  $\text{SbF}_4^-$  ( $\text{O}(1)-\text{H} \cdots \text{F}(4)$ ) (2,550 Å). Схожие по прочности водородные связи имеются и в структурах тетрафтороантимонатов(III) протонированных аминокислот глицина и  $\beta$ -аланина. Группа  $\text{NH}_3^+$  образует сравнительно прочные три водородные связи: две с атомами  $\text{F}$  и одну

с атомом О молекулы воды. Геометрические параметры этих связей весьма сходны с таковыми в структуре  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [26]. Молекула воды принимает также участие в образовании водородных связей  $\text{O}(3)-\text{H}(8) \cdots \text{O}(2)$  и  $\text{O}(3)-\text{H}(9) \cdots \text{F}(1)$ .

Таким образом, комплексные анионы  $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$  в структуре комплекса  $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , как и в тетрафтороантимонатах(III)  $\beta$ -аланиния, имеют полимерное цепочечное строение. Координационные полиэдры атома Sb в структуре  $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , как и в структурах  $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$ ,  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$  и  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , представляют собой в пределах первой координационной сферы  $\psi$ -тригональные бипирамиды  $\text{SbX}_4\text{E}$ . Катионы и анионы всех этих соединений водородными связями  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ ,  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  и  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$  объединяются в трехмерный каркас. Молекулы кристаллизационной воды в  $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , как и в  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , участвуют в образовании водородных связей.

Термические свойства и ионная подвижность во фторидной и протонной подсистемах  $(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{NO}_2)\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  изучены методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  [40].

#### *1.4. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с 2-амино-4-метилвалериановой кислотой (L-лейцином)*

Синтезированы и структурно исследованы два координационных соединения трифторида сурьмы(III) с лейцином (Leu), полученных в системе  $\text{Leu}-\text{SbF}_3-\text{H}_2\text{O}(\text{HF})$  в зависимости от условий синтеза: молекулярный аддукт  $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$  и тетрафтороантимонат(III) с протонированным катионом аминокислоты  $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$  [19]. Анализ ИК-спектров поглощения указывает на цвиттер-ионное строение Leu в аддукте  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$  и наличие протонированной группы COO в соединении  $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ .

#### **Кристаллическая структура $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$**

Кристаллическая структура  $\text{SbF}_3(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$  образована группами  $\text{SbF}_3$  и молекулами L-лейцина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси *b* кристалла [25]. В окружение атома сурьмы комплексного соединения входят три атома фтора молекулы  $\text{SbF}_3$  и два карбоксильных мостиковых атома О от двух соседних молекул L-лейцина (табл. 1, рис. 7). Связи Sb–O в структуре по сравнению со связями Sb–F сравнительно слабые (преимущественно ионные) и характерны для мостиковых связей Sb–O. Координационным полиэдром атома сурьмы, как и в структуре аддукта  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Val}$ , является  $\psi$ -октаэдр  $\text{SbF}_3\text{O}_2\text{E}$ .

В окружении атома Sb в пределах второй координационной сферы имеется еще одна более слабая связь  $\text{Sb} \cdots \text{F}(1)^b$ , посредством которой полимерные цепи в структуре попарно объединяются между собой в ленты, связанные водородными связями  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$  и  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  в трехмерный каркас. Геометрические характеристики групп  $\text{SbF}_3$  и L-лейцина, входящих в состав соединения, не претерпели существенных изменений по сравнению с таковыми в кристаллах  $\text{SbF}_3$  и L-лейцина.

Молекулярный комплекс  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$  устойчив при нагревании до 180 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению с последующим разложением соединения. Состав продуктов разложения не исследован [19]. Трансформация спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  аддукта  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$  с изменением температуры показана в работах [15, 18–20].

#### **Кристаллическая структура $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$**

Кристаллическая структура тетрафтороантимоната(III) L-лейцина  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)\text{SbF}_4$ , образованная из катионов  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)^+$  и комплексных анионов  $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$  [29], существенно отличается от рассмотренных выше структур тетрафтороантимонатов(III) с протонированными катионами аминокислот [7, 26, 27], в которых координационные полиэдры атомов Sb имеют  $\psi$ -тригонально-бипирамидальную геометрию ( $\text{SbF}_4\text{E}$ ). В элементарной ячейке кристаллической структуры  $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$  (табл. 1, рис. 8) содержатся два кристаллографически независимых атома сурьмы (Sb(1) и Sb(2)), имеющих различное координационное окружение, и два типа катионов  $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)^+$ .

Координационный полиэдр атома Sb(1) в структуре  $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$  представляет собой  $\psi$ -тетраэдр  $Sb(1)F_3E$ , образованный тремя атомами F и стереохимически активной НЭП  $E$  иона  $Sb^{3+}$ . Атом Sb(2) в структуре  $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$  окружен пятью атомами F и НЭП. Образованный ими координационный полиэдр  $Sb(2)F_5E$  имеет  $\psi$ -октаэдрическую геометрию. Вторичных связей Sb–F атом Sb(2) не образует. В кристаллической структуре  $(LeuH)SbF_4$  полиэдры атомов Sb(1) и Sb(2) объединяются посредством мостиковых атомов F(4) и F(8) в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси  $a$  ячейки. В полимерной цепи расстояния  $Sb(1)\cdots Sb(2)$  и  $Sb(1)\cdots Sb(2)'$  практически одинаковые. Минимальное расстояние  $Sb\cdots Sb$  в структуре равно 4,364 Å. Весьма слабой связью  $Sb(1)\cdots F(3)^b$  (2,933(5) Å) полимерные цепи в структуре  $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$  объединяются в ленты (рис. 8), между которыми расположены оба типа катионов  $(C_6H_{14}NO_2)^+$ . Системой водородных связей  $N-H\cdots F$ ,  $N-H\cdots O$  и  $O-H\cdots F$  полимерные ленты в структуре объединяются в трехмерный каркас.

Катионы  $(C_6H_{14}NO_2)^+$  в структуре имеют типичную для них геометрию, однако группы  $NH_3$  в них по-разному развернуты относительно связей N–C, что объясняется разным расположением образованных ими водородных связей. Геометрические характеристики связей в обоих катионах  $(C_6H_{14}NO_2)^+$  являются характерными для протонированного катиона аминокислоты.

Кристаллическая структура  $(C_6H_{14}NO_2)SbF_4$  представляет собой новый структурный тип тетрафтороантимоната(III). Полимерные цепочечные комплексные анионы  $[Sb_2F_8]^{2n-}$  в структуре образованы из димеров  $Sb_2F_8$ , каждый из которых составлен из групп  $SbF_3$  и  $SbF_5$ , соединенных мостиковыми атомами фтора, в качестве которых выступают атомы F группы  $SbF_5$ .

Тетрафтороантимонат(III) лейциния претерпевает необратимый фазовый переход при 130 °С, сопровождающийся изменением агрегатного состояния вещества (становится вязким) и последующим разложением с образованием металлической сурьмы [19]. Изменения спектра ЯМР  $^{19}F$  в области 300–420 К комплекса  $(LeuH)SbF_4$  обсуждаются в работах [15, 18–20].

### *1.5. Комплексное фторсодержащее соединение сурьмы(III) с 2-амино-3-фенилпропионовой кислотой (L-фенилаланином)*

Трифторид сурьмы с ароматической аминокислотой L-фенилаланином (Phe) образует одно комплексное соединение – молекулярный аддукт состава  $SbF_3(C_9H_{11}NO_2)$ . Изучение ИК-спектра поглощения этого комплекса указывает на цвиттер-ионное строение данной аминокислоты, как и в рассмотренных выше аддуктах [19, 24].

#### **Кристаллическая структура $SbF_3\cdot Phe$**

Кристаллическая структура молекулярного аддукта  $SbF_3(C_9H_{11}NO_2)$  образована из групп  $SbF_3$  и молекул L-фенилаланина, объединенных атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп молекул аминокислоты в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси  $b$  кристалла (табл. 1, рис. 9) [19, 24].

В структуре молекулярного аддукта атом сурьмы окружен тремя атомами фтора на расстояниях, незначительно отличающихся от длин связей Sb–F в структуре кристалла  $SbF_3$ . Помимо трех атомов F в ближайшее окружение атома Sb входят также два карбоксильных мостиковых атома O от двух соседних молекул L-фенилаланина. По сравнению со связями Sb–F связи Sb–O в структуре сравнительно слабые (преимущественно ионные) и характерны для мостиковых связей Sb–O. Аналогичные по длине мостиковые связи Sb–O найдены в кристаллических структурах молекулярных комплексных соединений фторида сурьмы(III) с D- и L-валином и L-лейцином, также имеющих цепочечное строение. В кристаллической структуре молекулярного комплекса полимерные цепи посредством сравнительно слабой связи  $Sb\cdots F(3)^b$  (2,877(1) Å) попарно объединяются между собой в ленты. Последние водородными связями  $N-H\cdots F$  и  $N-H\cdots O$  связаны в бислои, параллельные

плоскости *ab*. В свою очередь, ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями слои объединяются в трехмерный каркас.

Аддукт  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Phe}$  начинает разлагаться при 203 °С. Конечным продуктом, полученным при 600 °С, является смесь оксидов сурьмы(III и V), как и в случае с комплексом  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Val}$  [19]. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  аддукта  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Phe}$  с изменением температуры исследован в работах [19, 20].

#### *1.6. Комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) с 2-амино-3-гидроксипропионовой кислотой (DL-серином)*

Из водного раствора трифторида сурьмы с DL-серином (Ser) в системе Ser –  $\text{SbF}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  (HF) получены кристаллы двух координационных соединений с протонированными, согласно ИК-спектрам поглощения [19, 23, 28], катионами аминокислоты: тетрафтороантимоната(III) DL-сериния  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$  и гептафтородиантимоната(III) DL-сериния  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$  – первого в группе координационных соединений трифторида сурьмы с аминокислотами. Полученные комплексные соединения устойчивы при хранении на воздухе, хорошо растворимы в воде.

#### **Кристаллическая структура (SerH) $\text{SbF}_4$**

Кристаллы комплексного соединения  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$  относятся к моноклинной сингонии (табл. 1) и содержат четыре формульные единицы в элементарной ячейке [28]. Кристаллическая структура (SerH) $\text{SbF}_4$  образована из катионов  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3^+$  и комплексных анионов  $[\text{SbF}_4]_n^-$ , имеющих полимерное цепочечное строение. В ближайшем окружении атома Sb в структуре находятся четыре атома фтора, которые формируют его координационный полиэдр –  $\psi$ -тригональную бипирамиду  $\text{SbF}_4\text{E}$ . Длины аксиальных связей Sb–F в полиэдре несколько больше длин экваториальных связей, а аксиальный и экваториальный углы вокруг атома Sb в полиэдре меньше соответствующих углов в 180 и 120° в правильной тригональной бипирамиде, как и во всех известных комплексных анионах  $\text{SbX}_4\text{E}$  [13]. Посредством мостиковой связи  $\text{Sb} \dots \text{F}$  координационные полиэдры атомов Sb в структуре (SerH) $\text{SbF}_4$  объединяются в изогнутые полимерные анионные цепи  $[\text{SbF}_4]_n^-$ , вытянутые вдоль оси *b* кристалла (расстояние  $\text{Sb} \dots \text{Sb}^a$  в полимерной цепи равно 4,372 Å). Более слабыми мостиковыми связями  $\text{Sb} \dots \text{F}$  полимерные цепи объединяются в слои, параллельные плоскости *uz*. Между полимерными слоями расположены катионы  $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3^+$  (рис. 10).

Катионы сериния и комплексные анионы  $[\text{SbF}_4]_n^-$  структуры водородными связями, образованными атомами водорода группы  $\text{NH}_3$  с атомами фтора комплексного аниона  $[\text{SbF}_4]_n^-$ , а также гидроксильными атомами кислорода катиона сериния, объединяются в трехмерный каркас.

Изменения спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{SbF}_4$  в зависимости от температуры проанализированы в работе [20].

#### **Кристаллическая структура (SerH) $\text{Sb}_2\text{F}_7$**

Структура  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$  сформирована из катионов DL-сериния  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)^+$  и анионных димерных комплексов  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$  [23]. Бесцветные прозрачные кристаллы этого вещества относятся к моноклинной сингонии. В элементарной ячейке кристаллической структуры  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$  содержатся два кристаллографически независимых атома Sb, семь атомов F и один тип катиона  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)^+$  (табл. 1, рис. 11).

Координационные полиэдры атомов Sb(1) и Sb(2) в структуре (SerH) $\text{Sb}_2\text{F}_7$ , в пределах первой координационной сферы [30] представляют собой  $\psi$ -тригональные бипирамиды  $\text{SbF}_4\text{E}$ , которые объединены общей вершиной с атомом F<sub>4</sub> в димерный комплексный анион  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ . Кроме коротких длин связей Sb–F у атомов сурьмы в пределах второй координационной сферы имеются еще пять более слабых связей  $\text{Sb} \dots \text{F}$  2,621(2) – 3,140(2) Å, с помощью которых димерные анионные комплексы объединяются в анионные слои  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]_n^-$ , параллельные плоскости (001).

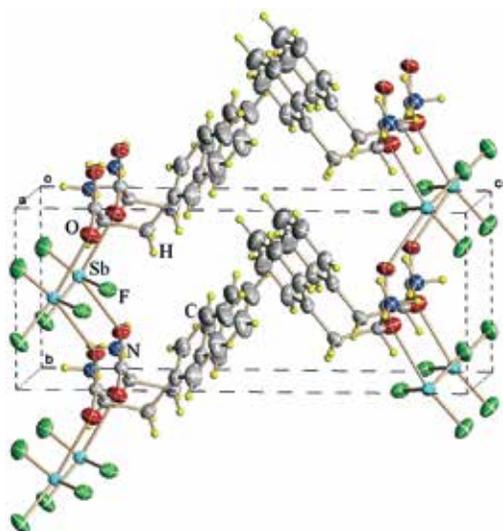


Рис. 9. Фрагмент полимерной цепи в структуре  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Phe}$

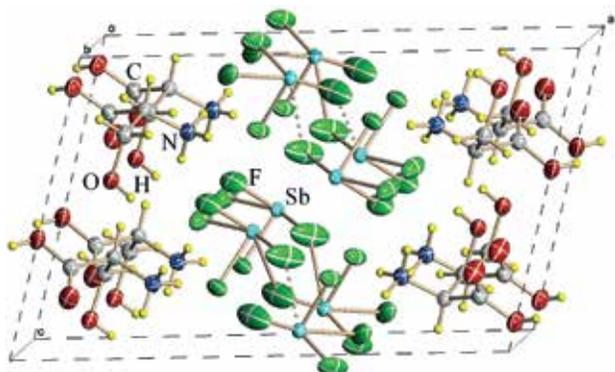
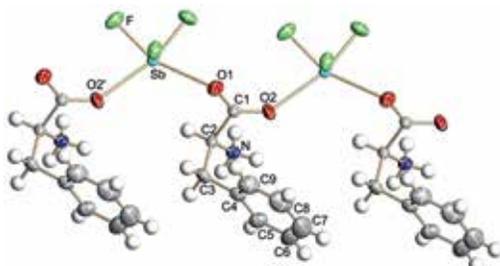


Рис. 10. Проекция кристаллической структуры  $(\text{SerH})\text{SbF}_4$  на плоскость  $xz$

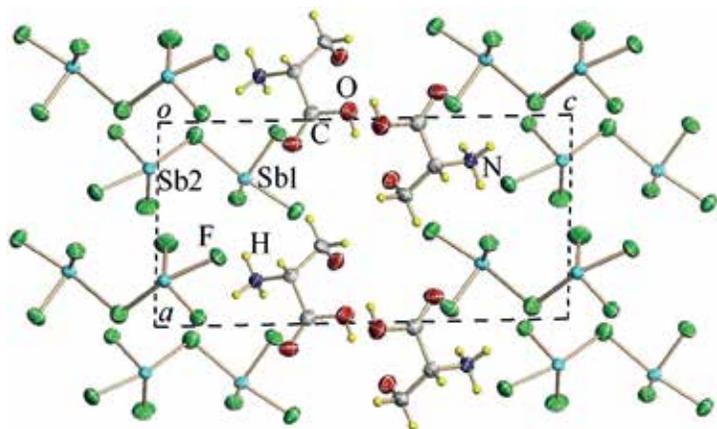
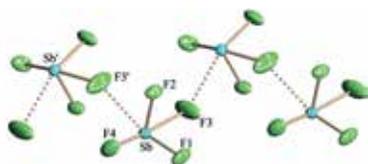


Рис. 11. Строение кристаллической структуры  $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$

Катион  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)^+$  в структуре гексафтородиантимоната(III) *DL*-сериния имеет типичную для него геометрию, аналогичную таковой в структуре тетрафтороантимоната(III) *DL*-сериния. Геометрические характеристики связей в обоих катионах характерны для протонированных катионов аминокислот.

Катионы сериния и комплексные анионы  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$  структуры  $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$  объединяются в каркас водородными связями, в образовании которых принимают участие все атомы водорода катиона, за исключением атома H(1B) фрагмента  $(-\text{CH}_2-)$ .

Кристаллическое строение  $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$  существенно отличается от тетрафтороантимоната(III) *DL*-сериния, в структуре которого координационные полиэдры атома Sb, также имеющие конфигурацию  $\psi$ -тригональной бипирамиды, объединяются посредством мостиковых атомов фтора в изогнутые полимерные анионные цепи.

Анализ структурных данных показывает, что полиэдры сурьмы в исследованных ранее комплексных гептафтородиантимонатах(III) состава  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  ( $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{C}_2\text{N}_3\text{H}_4^+$ ) весьма разнообразны. Число неэквивалентных позиций атомов сурьмы в элементарной ячейке зависит от природы катиона и варьирует от 2 до 6. Структурные мотивы в комплексах сурьмы(III) с отношением F : Sb, равным 3,5, в большинстве своем различаются. Кристаллическая структура  $(\text{SerH})\text{Sb}_2\text{F}_7$  весьма схожа со структурами исследованных ранее гептафтородиантимонатов(III), образованных из катионов рубидия и 1,2,4-триазолия и димерных комплексных анионов  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ . Координационными полиэдрами атомов сурьмы в  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  [44] являются  $\psi$ -тригональные бипирамиды  $\text{Sb}(1)\text{F}_4\text{E}$  и  $\text{Sb}(2)\text{F}_4\text{E}$ , объединенные в слой. Сходное строение имеет и гептафтородиантимонат(III) 1,2,4-триазолия [22], в элементарной ячейке которого также обнаружены две неэквивалентные позиции атомов сурьмы  $\text{Sb}(1)\text{F}_4\text{E}$  и  $\text{Sb}(2)\text{F}_4\text{E}$ . Катионы  $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_4^+$  в этом соединении, располагаясь в пустотах между слоями из димерных анионов  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ , объединяют водородными связями между собой как сами слои, так и димерные комплексы в слоях.

Термические свойства  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_3)\text{Sb}_2\text{F}_7$  и ионная подвижность во фторидной и протонной подсистемах соединения, изученная методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ , описаны в работе [40].

Таким образом, при исследовании взаимодействия в водной среде трифторида сурьмы с алифатическими аминокислотами (глицин,  $\beta$ -аланин, *DL*-валин, *L*-лейцин), оксиаминокислотой *DL*-серином и ароматическим *L*-фенилаланином получен ряд комплексных соединений в кристаллическом состоянии. На основании анализа их строения установлено, что структуры синтезированных комплексов имеют ряд общих черт. Так, комплексные анионы  $[\text{SbF}_4]_n^-$  в структурах тетрафтороантимонатов(III) протонированных аминокислот (за исключением соединения с глицином, в структуре которого анионы сравнительно изолированы) имеют полимерное цепочечное строение. Координационные полиэдры атома Sb в структурах  $(\text{GlyH})\text{SbF}_4$ ,  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$ ,  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{SerH})\text{SbF}_4$  в пределах первой координационной сферы представляют собой  $\psi$ -тригональные бипирамиды  $\text{SbX}_4\text{E}$ . Стереохимически активная неподеленная электронная пара катиона  $\text{Sb}^{3+}$  занимает позицию в координационном полиэдре и входит в координационное число центрального атома. Для атомов сурьмы характерны эквивалентные позиции в элементарной ячейке, за исключением комплекса  $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$  с двумя разными положениями центрального атома. Катионы и анионы всех этих соединений водородными связями  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$ ,  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  и  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$  объединяются в трехмерный каркас (молекулы кристаллизационной воды в моногидратных соединениях также участвуют в образовании водородных связей).

В изученных молекулярных комплексах, за исключением  $2\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$ , в ближайшее окружение комплексообразователя помимо атомов фтора входят атомы кислорода карбоксильных групп аминокислоты.

## 2. Состояние фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами в водных растворах

Сведения о состоянии в водных растворах комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами получены методом протонного магнитного резонанса для пяти молекулярных аддуктов ( $\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$ ,  $2\text{SbF}_3 \cdot \text{Gly}$ ,  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Val}$ ,  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Leu}$ ,  $\text{SbF}_3 \cdot \text{Phe}$ ) и трех тетрафтороантимонатов(III) – аланиния  $(\text{AlaH})\text{SbF}_4$ , валиния  $(\text{ValH})\text{SbF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и лейциния  $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$  [12, 16]. Результаты исследования показали, что химические сдвиги протонов в комплексах аминокислот с трифторидом сурьмы мало отличаются от сдвигов исходных аминокислот, что указывает на малую константу устойчивости комплексов в растворах.

В нейтральных растворах для всех изученных соединений, кроме комплекса с лейцином состава  $(\text{LeuH})\text{SbF}_4$ , химические сдвиги протонов совпадают с химическими сдвигами в аминокислотах.

Полученные данные коррелируют с результатами исследования возможности извлечения сурьмы из водных растворов фторидных комплексов сурьмы(III) методом цементации, основанном на вытеснении металла из раствора его соли другим металлом, имеющим более отрицательный стандартный потенциал [12]. Количество выделившейся в процессе цементации металлической сурьмы зависит от концентрации ее ионов в растворе, которая связана с устойчивостью комплексов в растворе. Следует отметить, что вопросы процесса гидролиза фторидных соединений сурьмы(III) до сих остаются открытыми, хотя ранее предпринимались попытки определить строение фторидных комплексов в растворе [17].

В ряду испытуемых веществ фтороантимонаты(III) с протонированным катионом аминокислоты обладают более низкой устойчивостью по сравнению с молекулярными аддуктами сурьмы(III) с АА. Наибольшее количество сурьмы (81–96 %) извлечено из растворов комплексов тетрафтороантимонатов(III) валиния, аланиния и лейциния. Продукт имеет химический состав, близкий к характеристикам сурьмы марки СУ-2<sup>2</sup>, используемой для изготовления сурьмянистого свинца, антифрикционных сплавов, сплавов для оболочек кабелей и производства аккумуляторов общего назначения. Следовательно, комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) могут служить сырьем для получения чистой металлической сурьмы<sup>3</sup> [12].

### 3. Антимикробная активность фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами

Антимикробную активность соединений определяли методом диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий тест-объект [5]. В качестве тестовых культур использовались типовые штаммы грамположительных и грамотрицательных бактерий и дрожжей: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*. Результаты тестового исследования антимикробной активности веществ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Антимикробная активность фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами

Соединение	Концентрация раствора, М/л	Зона отсутствия роста, мм				
		<i>E. coli</i>	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>
2SbF <sub>3</sub> ·Gly	0,01	30	25	30	0	13
	0,001	16	0	25	0	0
(ValH)SbF <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,01	29	28	27	0	0
	0,001	18	30	27	0	0
(SerH)Sb <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	0,01	32	29	30	0	11
	0,001	0	30	0	0	0
KSbF <sub>4</sub>	0,01	30	25	25	0	0
	0,001	0	0	0	0	0
SbF <sub>3</sub>	0,01	33	28	30	0	11
	0,001	17	0	28	0	0

Как видно из табл. 3, значимую биоцидную активность комплексные соединения трифторида сурьмы с глицином, валином и серином при концентрации водного раствора

<sup>2</sup> ГОСТ 1089-82. Сурьма. Технические условия. Введен 01.01.1983 г.

<sup>3</sup> Способ получения металлической сурьмы из сурьмяного сырья: пат. 2409686 РФ / Земнухова Л.А, Макаренко Н.В. – № 2010113835/02; заявл. 08.04.2010; опубл. 20.01.2011, Бюл. № 2.

0,01 М/л проявили по отношению к трем штаммам бактерий (*E. coli*, *Ps. aeruginosa*, *B. subtilis*). Глициновый и сериновый комплексы продемонстрировали умеренную антимикробную активность по отношению к дрожжевым микроорганизмам *C. albicans*. На штамм золотистого стафилококка ни один комплекс токсического влияния не оказал. При десятикратном разбавлении растворов наблюдается явная дифференциация веществ по их действию на микроорганизмы. Так, ингибирующий эффект глицинового и валинового комплексов, оказываемый на штаммы *E. coli* и *B. subtilis*, сохраняется либо ослабляется, а серинового – совсем не проявляется. По-другому понижение концентрации соединений влияет на штамм *Ps. aeruginosa*: токсическое действие валинового и серинового комплексов не уменьшается, а глицинового – исчезает. Известно, что биологическое действие вещества зависит как от его природы (катиона), так и от концентрации.

В качестве веществ сравнения в эксперимент были включены трифторид сурьмы и тетрафтороантимонат(III) калия, влияние которых на морской бактериоценоз и опухолевые клетки К562 (клеточная линия эритромиелобластома человека) исследовано ранее [9, 21]. Трехфтористая сурьма в обоих случаях проявила только ингибирующие свойства, действие же комплексного тетрафтороантимоната(III) калия в зависимости от концентрации может быть токсическим или, напротив, стимулирующим. В настоящем исследовании поведение  $SbF_3$  и  $K_2SbF_6$  по отношению к патогенным микроорганизмам при низкой концентрации тоже различно.

Комплексные соединения фторида сурьмы(III) с аминокислотами жирного ряда ( $AlaH$ )  $SbF_4 \cdot H_2O$ ,  $(AlaH)SbF_4$ ,  $SbF_3 \cdot Val$  и  $(ValH)SbF_4 \cdot H_2O$  не оказывают достоверного влияния на развитие ассоциации морских бактерий [16]. По-видимому, данные соединения не включаются в клеточный метаболизм тестируемых объектов.

## Заключение

В группе координационных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами получены соединения трех типов: молекулярные комплексы (аддукты) с глицином, валином, лейцином и фенилаланином, с соотношением комплексообразователя к лиганду, равным 1 к 1 и 2 к 1; тетрафтороантимонаты(III) с протонированными катионами глицина, аланина, лейцина и сериния; гептафтородиантимонат(III) с протонированным катионом сериния. Отношение F : Sb в полученных соединениях равно 1, 3, 3,5 и 4.

Аминокислоты, не имеющие дополнительных донорных групп (глицин, аланин, валин, лейцин), бидентатны: содержат и кислую (карбоксыльную) группу, и основную аминогруппу. Такие аминокислоты координируют ионы металлов либо монодентатно, через атом кислорода карбоксыльной группы, либо бидентатно, с образованием так называемого глицинатного пятичленного хелатного кольца, или посредством обоих атомов кислорода карбоксыльной группы. Аминокислоты, имеющие дополнительные донорные группы (фенилаланин, серин), способны к образованию более сложных структур. Тем не менее многообразие типов координации среди синтезированных комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами не выявлено в сравнении с известными фтороантимонатами(III) с катионами щелочных металлов и аммония, в которых отношение F : Sb может принимать значения 1, 2, 3, 3,25, 3,33, 3,50, 3,75, 4 и 5 [13]. Известно, что тип координации зависит также от природы иона металла [1]. «Глицинподобный» тип координации аминокислот, присущий комплексным соединениям переходных металлов с аминокислотами, по-видимому, не реализуется в случае координации трифторида сурьмы, поскольку менее сильные по степени жесткости донорные группы лигандов (атомы азота аминогруппы), конкурирующие в координации с более жесткими донорными центрами (ионами фтора и атомами кислорода карбоксыльной группы), уступают им. Основные способы координации аминокислот к иону трехвалентной сурьмы осуществляются либо путем связывания по карбоксыльной группе, либо путем участия в системе водородных связей.

Синтезированные комплексные фторсодержащие соединения сурьмы(III) в водных растворах имеют малую константу устойчивости; устойчивость фтороантимонатов(III) с протонированными катионами аминокислот ниже по сравнению с молекулярными аддуктами фторида сурьмы(III) с аминокислотами.

Комплексные соединения трифторида сурьмы с глицином, валином и серином при концентрации водного раствора 0,01 М/л проявили выраженный бактерицидный эффект по отношению к грамотрицательным (*Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*) и грамположительной (*Bacillus subtilis*) бактериальным культурам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. Амбидентатность полиидентатных лигандов // Наука Юга России. 2018. Т. 14, № 1. С. 51–58.
2. Власов П.А. Закономерности распределения сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донбасса // Донецкие чтения. 2016. Образование, наука и вызовы современности: материалы I Междунар. науч. конф. / под общ. ред. С.В. Беспаловой. Донецк: Донецкий национ. ун-т, 2016. С. 308–311.
3. Водяницкий Ю.Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах // Почвоведение. 2012. № 3. С. 368–375.
4. Водяницкий Ю.Н. Оценка суммарной токсикологической загрязненности почв тяжелыми металлами и металлоидами // Агрохимия. 2017. № 2. С. 56–63.
5. Войт Е.И., Удовенко А.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В., Беленева И.А., Земнухова Л.А. Структура и свойства молекулярного комплекса фторида сурьмы(III) с  $\gamma$ -глицином // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60, № 4. С. 656–665.
6. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
7. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Координационная химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
8. Егорова Г.И. Отходы нефтехимических производств. Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. 126 с.
9. Земнухова Л.А., Никитин В.М., Корякова М.Д., Спешнева Н.В. Исследование биологических свойств фторидных комплексных соединений сурьмы(III) // Журн. приклад. химии. 2002. Т. 75, № 6. С. 971–975.
10. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л. Исследование фторидных комплексных соединений сурьмы(III) методом спектроскопии ЯКР  $^{121,123}\text{Sb}$  // Изв. АН. Серия: Химия. 1998. № 11. С. 2232–2236.
11. Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Удовенко А.А., Ковалева Е.В. Комплексные соединения фторида сурьмы(III) с *DL*-валином. Кристаллическая структура молекулярного комплекса  $\text{SbF}_3\{(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+\text{COO}^-)\}$  // Координационная химия. 2005. Т. 31, № 2. С. 125–131.
12. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В. Свойства комплексных фторантимонатов(III) с аминокислотами // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84, № 5. С. 825–830.
13. Земнухова Л.А. Синтез, спектроскопия ЯКР и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV): дис. ... д-ра хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 1998. 290 с.
14. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Бровкина О.В., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И. Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 5. С. 560–572.
15. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Макаренко Н.В., Слободюк А.Б., Меркулов Е.Б., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. Термические свойства и ионная подвижность в комплексных фторидах сурьмы(III) с  $\alpha$ -аминокислотами // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57, № 9. С. 1344–1349.
16. Ковалева Е.В. Синтез, строение и свойства фторсодержащих соединений сурьмы(III): дис. ... канд. хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 2004. 132 с.
17. Лапгаш Н.М., Ковалева Е.В., Машковский А.А., Белолипец А.Ю., Земнухова Л.А. Гидролиз фторидных соединений сурьмы(III) // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48, № 5. С. 907–913.
18. Макаренко Н.В., Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Меркулов Е.Б. Синтез, термические свойства и ионная подвижность в комплексных фторидах сурьмы(III) с  $\alpha$ -аминокислотами // Химия и химическое образование: тез. докл. V Междунар. симпоз., Владивосток, 12–18 сент. 2011 г. Владивосток: Дальневост. федер. ун-т, 2011. С. 86–87.
19. Макаренко Н.В. Фторокомплексные соединения сурьмы(III) с кислород- и азотсодержащими органическими лигандами: синтез, состав, строение, свойства: дис. ... канд. хим. наук / Ин-т химии ДВО РАН. Владивосток, 2011. 176 с.
20. Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Кавун В.Я., Земнухова Л.А. Фторокомплексные соединения сурьмы(III) с  $\alpha$ -аминокислотами: синтез, строение, свойства // Успехи синтеза и комплексообразования: тез. докл. II Всерос. науч. конф. с междунар. участием, Москва, 23–27 апр. 2012 г. М.: Рос. ун-т дружбы народов, 2012. Ч. 2. С. 26.
21. Мамонтова В.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Токсическое действие фторидных соединений сурьмы(III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха и эмбрионы морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* // Исследовано в России. 2004. Т. 7. С. 1222–1231.

22. Удовенко А.А., Горбунова Ю.Е., Земнухова Л.А., Михайлов Ю.Н., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура гептафтороантимоната(III) 1,2,4-триазолия ( $C_2N_3H_4$ ) $Sb_2F_7$  // Координационная химия. 1998. Т. 24, № 9. С. 655–657.
23. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура гептафтородиантимоната(III) *DL*-сериния // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 7. С. 1712–1716.
24. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного аддукта фторида сурьмы(III) с *L*-фенилаланином // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 630–634.
25. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура молекулярного комплексного соединения фторида сурьмы(III) с *L*-лейцином // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 4. С. 792–795.
26. Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Давидович Р.Л. Кристаллическая структура моногидрата и безводного тетрафторантимоната(III)  $\beta$ -аланиния // Координационная химия. 2005. Т. 31, № 4. С. 243–247.
27. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Ковалева Е.В., Земнухова Л.А. Кристаллическая структура моногидрата тетрафтороантимоната(III) *DL*-валиния // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 6. С. 1474–1479.
28. Удовенко А.А., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Макаренко Н.В. Кристаллическая структура тетрафтороантимоната(III) *DL*-сериния // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 3. С. 558–562.
29. Удовенко А.А., Макаренко Н.В., Давидович Р.Л., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) *L*-лейциния // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 940–944.
30. Удовенко А.А., Волкова Л.М. Кристаллохимия соединений трехвалентной сурьмы // Координационная химия. 1981. Т. 7, № 12. С. 1763–1813.
31. Чонбашева Ч.К., Сулайманова Ч.Т. Хроническая сурьмяная интоксикация у работников современного производства Кыргызстана // Вестн. КРСУ. 2014. Т. 14, № 5. С. 188–190.
32. Эпов М.И., Юркевич Н.В., Бортникова С.Б., Карин Ю.Г., Саева О.П. Определение состава горнорудных отходов геохимическими и геофизическими методами (на примере хвостохранилища Салаирского горно-обогатительного комбината) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58, № 12. С. 1944–1954.
33. Юркевич Н.В., Гаськова О.Л., Саева О.П., Корнеева Т.В. Формы миграции химических элементов из сульфидных отходов горнодобывающей промышленности // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2014. Т. 2, № 3. С. 163–169.
34. Abdolmaleki S., Yarmohammadi N., Adibi H., Ghadermazi M., Ashengroph M., Rudbari H. A., Bruno G. Synthesis, X-ray studies, electrochemical properties, evaluation as in vitro cytotoxic and antibacterial agents of two antimony(III) complexes with dipicolinic acid // Polyhedron. 2019. Vol. 159. P. 239–250.
35. Baiocco P., Colotti G., Franceschini S., Ileri A. Molecular basis of antimony treatment in Leishmaniasis // J. Med. Chem. 2009. Vol. 52, N 8. P. 2603–2612.
36. Caballero A.B., Salas J.M., Sánchez-Moreno M. Metal-Based Therapeutics for Leishmaniasis // Leishmaniasis. Trends in Epidemiology, Diagnosis and Treatment / ed. D. Claborn. DOI: 10.5772/57376. – <https://www.intechopen.com/books/leishmaniasis-trends-in-epidemiology-diagnosis-and-treatment/metal-based-therapeutics-for-leishmaniasis>
37. Crommentuijn T., Polder M.D., Van de Plassche E.J. Maximum Permissible Concentrations and Negligible Concentrations for metals, taking background concentrations into account. RIVM Report 601501001. Bilthoven, Netherlands, 1997. 260 p.
38. Fleck M., Petrosyan A.M. Salts of amino acids: crystallization, structure and properties. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2014. 574 p.
39. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Hadjiliadis N. Recent advances on antimony (III/V) compounds with potential activity against tumor cells // J. Inorg. Biochem. 2015. Vol. 153. P. 293–305.
40. Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Slobodyuk A.B., Makarenko N.V., Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A. Thermal properties and ion mobility in the antimony(III) fluoride complexes with *DL*-valine ( $C_5H_{12}NO_2$ ) $SbF_4 \cdot H_2O$  and *DL*-serine ( $C_3H_8NO_3$ ) $Sb_2F_7$ . Crystal structure of ( $C_5H_{12}NO_2$ ) $SbF_4 \cdot H_2O$  compound // J. Fluor. Chem. 2019. Vol. 217. P. 50–57.
41. Keogan D.M., Jago R.D., Griffith D.M., Oliveira S.S.C., Sengenito L.S., Branquinho M.H., Santos A.L.S., Twamley B. Novel antimony(III) hydroxamic acid complexes as potential anti-leishmanial agents // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, N 21. P. 7245–7255.
42. Makarenko N.V., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Kovaleva E.V., Zemnukhova L.A. Crystal structure and ion mobility in the antimony(III) fluoride complex with glycine  $2SbF_3 \cdot (C_2H_5NO_2)$  // J. Fluor. Chem. 2018. Vol. 213. P. 56–60.
43. Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Owczarzak A.M., Kubicki M., Hadjikakou S.K. Synthesis, characterization and biological activity of antimony(III) or bismuth(III) chloride complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation // Polyhedron. 2014. Vol. 67. P. 89–103.
44. Tichit D., Ducourant B., Fourcade R., Mascherpa G. Structure cristalline de  $RbSb_2F_7$  // J. Fluor. Chem. 1979. Vol. 13, N 1. P. 45–53.
45. Tiekink E.P.T. Anticancer Activity of Molecular Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth // Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth / ed. H. Sun. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. P. 293–310.
46. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Manol M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. New antimony(III) halide complexes with dithiocarbamate ligands derived from thiuram degradation: The effect of the molecule's close contacts on in vitro cytotoxic activity // Mater. Sci. Eng.: C. 2016. Vol. 58. P. 396–408.
47. Zemnukhova L.A., Mamontova V.A. Toxical effects of antimony(III) fluoride compounds on the embryos of sea urchin *Strongylocentrotus intermedius* and Erlich carcinoma tumor cells // Fluorine Chemistry: Abstracts of Papers: XVI Int. Symp. Durham, UK, 2000. P. 1–2.

А.М. ЗИАТДИНОВ

## Физика и химия атомно-гладких краев графена

*Реальный графен имеет конечные латеральные размеры, поэтому его свойства зависят от формы и химического состояния краев. Вблизи зигзагообразных краев графена стабилизируется специфическая  $\pi$ -электронная зона с острым максимумом плотности состояний на уровне Ферми, совпадающем по энергии с точкой Дирака (так называемая топологическая нулевая мода). Электроны этой зоны обладают особыми квантово-механическими свойствами, потенциально способными инициировать нетривиальные физические явления (магнитное упорядочение, сверхпроводимость, высокотемпературная дробно-квантованная проводимость, спин-зависимый транспорт и др.). На седлообразных краях графена подобная зона не существует, однако графеновые наноленты с такими краями являются полупроводниками, величина энергетической щели которых изменяется обратно пропорционально ширине ленты. Химическая функционализация краев графена может радикально изменить его свойства. В частности, при определенной химической модификации креслообразных краев графена около них также стабилизируется краевая  $\pi$ -электронная зона с нетривиальными квантовыми свойствами.*

*В статье представлен краткий обзор собственных и литературных данных по физике и химии краев графена, в том числе о способах придания им атомно-гладких форм и химической функционализации, а также о методах характеристики краев. Сделан вывод о перспективности производных графена с атомно-гладкими и химически функционализированными краями в качестве материалов для новой техники и технологий.*

*Ключевые слова: графен, нанографен, атомно-гладкие края, функционализация, краевые  $\pi$ -электронные состояния, методы характеристики краев графена.*

**Physics and chemistry of atomically smooth graphene edges.** A.M. ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*Real graphene has a finite lateral dimensions, therefore its properties depend on the shape and the chemical state of the edges. Near zigzag edges of graphene the specific  $\pi$ -electronic band stabilizes with the sharp maximum of the density of states on the Fermi level coinciding in energy with the Dirac point (so-called topological zero mode). The electrons of mentioned band possess special quantum-mechanical properties being potentially capable of initiating non-trivial physical phenomena (magnetic ordering, superconductivity, high-temperature fractional quantized conductivity, spin-dependent transport, etc.). Such a band does not exist on armchair edges of graphene; however, graphene nanoribbons with armchair edges are semiconductors whose energy gap varies inversely with their width. The chemical functionalization of graphene edges can radically change its properties. In particular, with a certain chemical modification of the armchair edges of graphene, an edge  $\pi$ -electron band with non-trivial quantum properties can also be stabilized near them. This article provides a brief overview of our own and literature data on the physics and chemistry of graphene edges, including methods of giving them atomically smooth forms and chemical functionalization, as well as methods for characterizing the edges. It is concluded that graphene derivatives with atomically smooth and chemically functionalized edges are promising materials for new technique and technologies.*

*Key words: graphene, nanographene, atomically smooth edges, functionalization, edge  $\pi$ -electronic states, methods for characterization of graphene edges.*

---

ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 0265-2019-0001).

Графен – аллотроп углерода с двумерной атомно-тонкой сотовидной структурой [13]. В решетке графена  $2s$ -,  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбитали от каждого атома углерода гибридизуются в три  $sp^2$ -орбитали, каждая из которых образует  $\sigma$ -связь со смежным атомом (рис. 1). Оставшиеся негибридизованные  $p_z$ -орбитали, перпендикулярные решетке графена, образуют сопряженную сеть  $\pi$ -связей (рис. 1), делокализованные электроны которой ответственны за уникальные электронные свойства графена, в частности за скорость переноса, которая всего в 300 раз меньше скорости света [24].

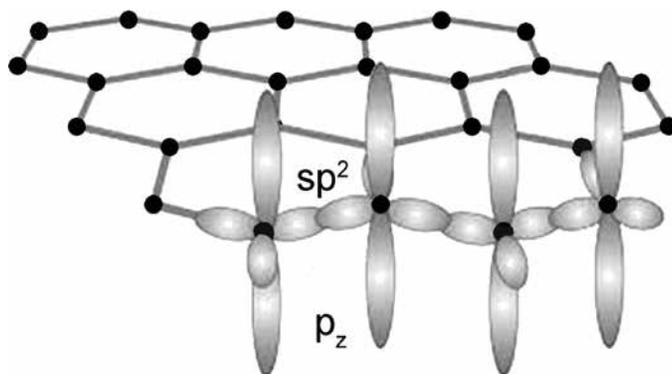


Рис. 1. Схематическое изображение структуры графеновой плоскости и типов С-С связей:  $sp^2$ -орбитали образуют  $\sigma$ -связи,  $p_z$ -орбитали –  $\pi$ -связи

Нарушение ароматичности решетки графена, например путем создания краев, радикально изменяет его свойства [27]. Край в графене формируется в результате разрыва  $\sigma$ -связей между смежными атомами углерода  $\pi$ -сопряженной сетки. В зависимости от ориентации края относительно сотовой структуры возможны две его основные конфигурации: зигзагообразная или креслообразная (рис. 2, а). Однако край может развиваться не только вдоль особого кристаллографического направления и потому может иметь более сложную геометрию, с чередующимися зигзагообразными и креслообразными сегментами, которую в литературе называют «хиральной» [24].

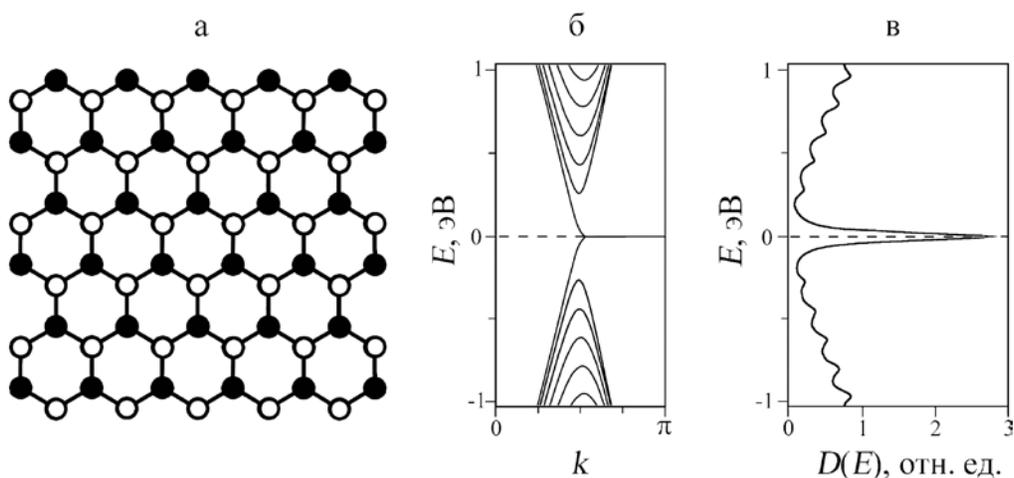


Рис. 2. Сотовидная углеродная структура (нанографен) с креслообразными и зигзагообразными краями (а), зонная структура энергетического спектра графеновой наноленты с шестью зигзагообразными рядами в зависимости от волнового вектора  $k$  (б) и соответствующая ей диаграмма плотности электронных состояний  $D$  от энергии  $E$  (в). Горизонтальная пунктирная линия обозначает положение уровня Ферми. Темными и светлыми точками обозначены атомы углерода разных подрешеток графена. Диаграммы начерчены с учетом литературных данных [12, 38, 39, 58]

Ненасыщенность  $p_z$ -орбиталей и разрыв  $\pi$ -сопряжения увеличивают энергию электронов в любой краевой позиции графена, что является причиной их повышенной химической активности и специфических физических свойств [19, 42]. В отсутствие реагентов (т.е. в идеальном вакууме) все атомы на краях графена являются двойными радикалами, поскольку они имеют ненасыщенные  $sp^2$ - и  $p_z$ -орбитали. Однако системы  $\pi$ -сопряжения на краях графена зигзагообразной, креслообразной и хиральной конфигураций существенно отличаются друг от друга, что приводит к различиям их реакционной активности и электронных характеристик. Свойства графена зависят также от природы химических групп, присоединенных к краевым атомам углерода. В частности, химическая функционализация краев может повысить  $p$ - или  $n$ -легирование, приводя к изменению электропроводящих свойств графена.

Согласно расчетам [17], на креслообразном краю графена энергия  $p_z$ -электронов может понизиться за счет образования тройных связей между внешними атомами углерода. На зигзагообразном краю графена  $p_z$ -электроны стабилизированы на каждом краевом атоме, что обеспечивает устойчивую синглетную радикальную конфигурацию краевых атомов, ответственную за так называемую краевую  $\pi$ -электронную зону [39]. При некоторых условиях энергия этих электронов также может понизиться за счет плоской реконструкции шестиугольных бензольных колец в пятиугольные и семиугольные структуры [28]. Краевая  $\pi$ -электронная зона может стабилизироваться и на креслообразных краях, если их определенным образом химически модифицировать [67].

Влияние краев сотовидной углеродной структуры на ее электронное строение и свойства ожидаемо растет по мере уменьшения ее латеральных размеров [39]. При заданных нанометрических латеральных размерах частицы (нанографена\* или нанографеновой ленты) наличие и степень проявления ее особых квантовых свойств всецело определяются формой и химическим состоянием ее краев. Поэтому эксперименты и расчеты, нацеленные на получение новых знаний о физико-химических свойствах краев сотовидных углеродных структур, о характере и степени влияния формы краев и видов их химической функционализации на свойства графена и его производных с нанометрическими латеральными размерами, принципиально важны как для фундаментальной науки об этих структурах, так и для решения задач их практического применения.

В настоящей работе представлен краткий обзор методов физической и химической функционализации краев сотовидных углеродных структур (графена и нанографенов), специфических квантовых свойств электронов краевых состояний, данных о влиянии краев на электронное строение и свойства рассматриваемых углеродных структур, а также эффективных методов характеристики их краев.

## Физика краев графена

Края графена стали объектом повышенного внимания исследователей после публикации теоретических работ К. Накада и др. [39] и М. Фуджиты и др. [12], в которых авторы сообщили об обнаружении критической зависимости энергетического спектра на уровне Ферми сотовидной углеродной структуры от конфигурации ее краев и латеральных размеров. Согласно результатам этих расчетов, которые позже были подтверждены в других работах [45, 51, 58], вблизи зигзагообразных краев сотовидной углеродной сетки стабилизируется специфическая краевая  $\pi$ -электронная зона с острым максимумом плотности состояний на уровне Ферми, совпадающим по энергии с точкой Дирака (рис. 2, б, в). Практически вся плотность заряда в краевом состоянии (~90 %) локализована в пределах

---

\*Термин «нанографен», используемый для наименования кусочка плоской сотовидной углеродной сетки, хотя бы один латеральный размер которой является нанометрическим, общепринят и соответствует рекомендованной редколлегией журнала «Carbon» номенклатуре для двумерных углеродных систем [6]. Очевидно, приведенное определение нанографена охватывает и так называемые графеновые наноленты.

всего нескольких зигзагообразных рядов атомов [12, 39, 45, 51, 58]. Влияние краевой зоны на электронное строение и свойства нанографенов определяется их латеральными размерами и является доминирующим фактором при размерах частиц  $\sim 3$  нм [12]. Электроны краевой зоны обладают особыми квантово-механическими свойствами и могут не только существенно изменить известные характеристики графена, но и инициировать в них новые физические явления, такие как краевой магнетизм [12, 39, 45, 51, 58], краевая сверхпроводимость [48], краевой спин-зависимый транспорт [51], спин-поляризованное полуметаллическое (*half-metallic*) поведение [51] и другие нетривиальные качества [2, 38, 59]. Расчеты [16] и эксперименты [69] показывают, что специфические  $\pi$ -электронные состояния стабилизируются также на зигзагообразных краях несколькослойных нанографенов (нанографитов). При выполнении некоторых условий возможна их стабилизация и на хиральных краях графена [66].

Вблизи креслообразных краев сотовидных углеродных структур нет дисбаланса между двумя  $\pi$ -электронными подрешетками графена (рис. 2, а), по этой причине около них не существует и краевая  $\pi$ -электронная зона. Однако нанографенам с креслообразными краями также присущи перспективные качества. В частности, они являются полупроводниками [51]. Причем ширина их энергетической щели, порожденной квантовым размерным эффектом, изменяется обратно пропорционально латеральным размерам частицы [51]. Кроме того, при низких температурах в них можно инициировать гигантскую спин-орбитальную связь Рашба, благодаря которой в образцах формируются спиральные моды, позволяющие фильтровать спины [26].

К сегодняшнему дню положительные результаты ряда экспериментов [40, 43, 68], нацеленных на обнаружение вблизи зигзагообразных краев сотовидных углеродных структур специфических краевых  $\pi$ -электронных состояний с нулевой энергией (так называемых топологических нулевых мод), перевели вопрос об их существовании из дискуссионной плоскости в разряд общепризнанных знаний (см., например, рис. 3). Поэтому нынешние экспериментальные исследования физических свойств нанографенов в основном ориентированы на поиск и изучение их теоретически предсказанных качеств, обусловленных атомно-гладкими краями, а также на определение зависимостей этих качеств от латеральных размеров частиц. Важным результатом исследований в указанном направлении

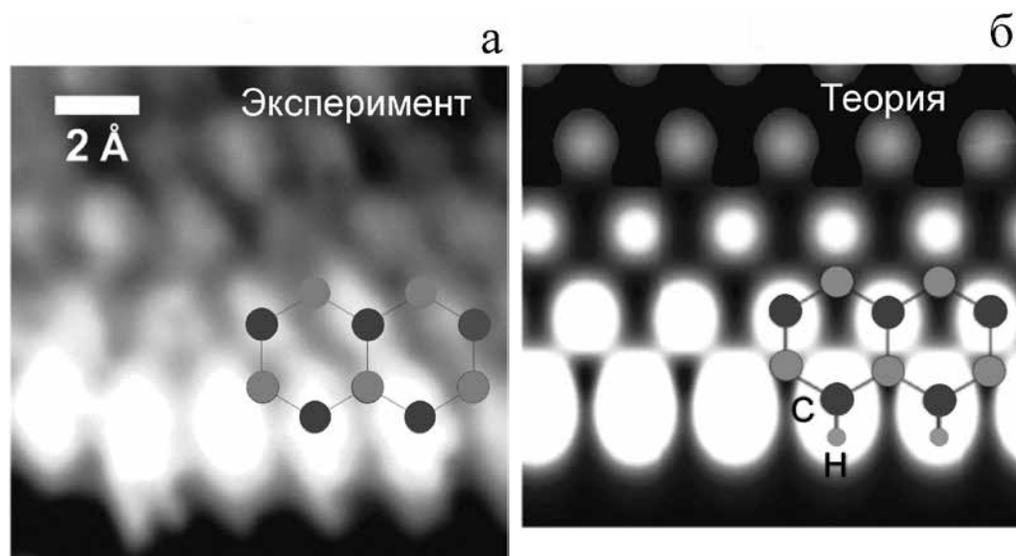
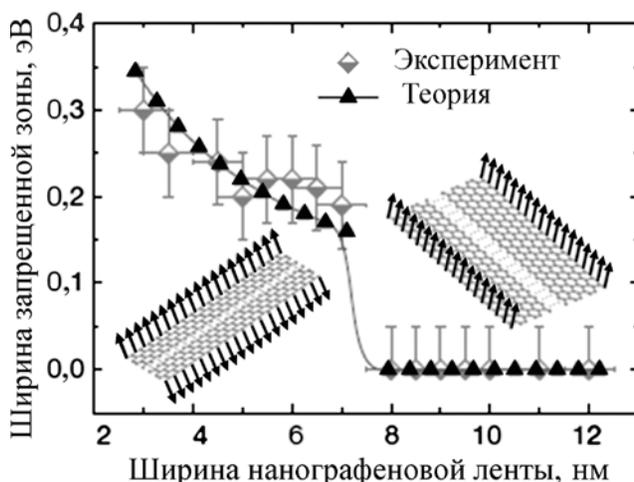


Рис. 3. СТМ-изображение (а) и ТФП-моделирование (б) зигзагообразного края графена. Решетка графена схематично показана в фрагментах а и б; в фрагменте б показаны также атомы водорода, образующие связи с краевыми атомами графена [68]

Рис. 4. Величина энергетической щели графеновой наноленты с зигзагообразными краями в зависимости от ее ширины. Зонная структура ленты контролируется краевым магнетизмом и имеет отчетливый переход из полупроводникового (антиферромагнитного) в металлическое (ферромагнитное) состояние. Теоретические значения ширины запрещенной зоны были получены в рамках модели среднего поля Хаббарда; сплошные линии проведены только для удобства восприятия [36]



стало обнаружение стабильного при комнатной температуре *s-p*-электронного магнетизма на зигзагообразных краях нанографена, а также эффекта переключения магнитной связи между противоположными краями частицы из антиферромагнитной в ферромагнитную конфигурацию – по достижении ее латеральным размером некоторого критического значения (рис. 4) [36]. Другой значимый результат был получен при изучении неравновесной электропроводности и магнитопроводимости вдоль зигзагообразных краев методами зондовой микроскопии и спектроскопии в широком температурном интервале [25]. Согласно данным этих исследований, зигзагообразные края нанографена даже при комнатной температуре являются идеальными одномерными дробно-квантованными проводниками (рис. 5), бесщелевые состояния которых топологически защищены от обратного рассеяния, а сама проводимость вдоль них осуществляется посредством спин-поляризованных состояний. В числе прорывных результатов исследований физических свойств нанографенов с атомно-гладкими краями также следует отметить экспериментальные подтверждения полупроводниковой природы нанографенов с креслообразными краями и предсказанной теорией характера зависимости величины их энергетической щели от ширины графеновой наноленты [32]. Относительно недавно в нанографенах с креслообразными краями был обнаружен и изучен эффект фотолюминесценции [50].

### Химия краев графена

Очевидно, результативность экспериментальных исследований свойств плоских сотовидных углеродных структур и их производных с физически

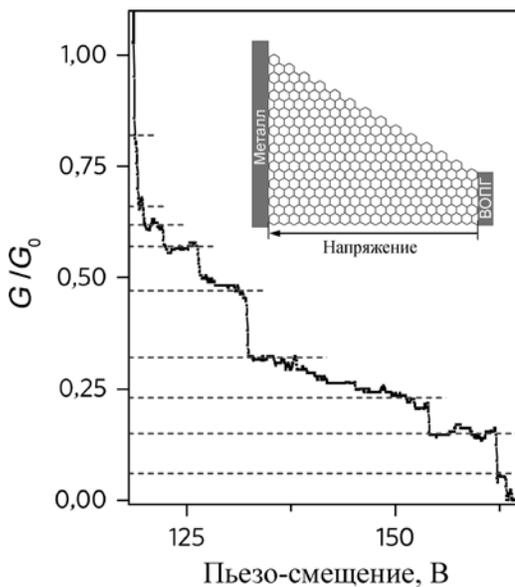


Рис. 5. Дробно-квантованная электропроводность ( $G/G_0$ ) вдоль зигзагообразного края графена в зависимости от пьезо-смещения ( $G_0 = 2e^2/h$ , где  $e$  – заряд электрона,  $h$  – постоянная Планка;  $T = 100$  К). Вычисленные дробно-квантованные проводящие состояния этого же края указаны штриховыми линиями. На врезке представлена схема эксперимента; стрелка указывает направление приложенного напряжения; ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит [25]

и/или химически функционализированными краями, как и шансы последующего использования этих объектов в практике, во многом определяются умением синтезировать (получать) частицы, имеющие края определенной конфигурации в их желаемом химическом состоянии. Понимание этой связи ориентировало исследователей на поиск эффективных методов синтеза (получения) сотовидных углеродных структур с атомно-гладкими краями. Впервые эта задача была решена путем использования в опытах разницы в термической стабильности и химической активности креслообразных и зигзагообразных краев графена [19]. Сегодня апробированы и многие другие методы получения таких структур, в том числе: путем раскрытия углеродных нанотрубок [29], посредством обработки ультразвуком интеркалированного графита [32], с использованием химических подходов «снизу вверх» («bottom up») [47, 57], путем анизотропного травления графеновых листов 1) наночастицами никеля [8], 2) в процессе газохимического осаждения [15, 66], 3) при карботермической обработке [5, 41], 4) в плазме различных газов и их смесей [18, 61]. Следует особо отметить, что относительно недавно с помощью химического подхода «снизу вверх» были получены граммовые количества графеновых нанолент с креслообразными краями [57]. В то же время в литературе пока отсутствуют сведения о способах получения аналогичного количества нанографенов с зигзагообразными краями. В известных методах синтеза таких структур образуются только их отдельные экземпляры и счетные множества на различных подложках [5, 8, 15, 18, 19, 29, 41, 47, 57, 61].

В нанографенах из-за их малых латеральных размеров изменение химического состояния краевых атомов углерода приводит к изменению электронной плотности и около других атомов частицы, что вызывает трансформацию их энергетического спектра и свойств [1–4, 69]. В то же время первые пробные расчеты [54] и эксперименты [3, 69] продемонстрировали устойчивость краевых  $\pi$ -электронных состояний нанографенов к выбранным формам химической функционализации атомов в краевых зигзагообразных позициях и к присутствию некоторых адсорбатов. Обнаруженное обратимое изменение плотности краевых  $\pi$ -электронных состояний на уровне Ферми нескольких слоев нанографенов под влиянием адсорбированных акцепторных молекул [3, 69] было объяснено их спиновым расщеплением, инициированным переносом малой доли электронной плотности с нанографита на адсорбат (рис. 6).

Согласно расчетам [21] и экспериментам [32], некоторые виды химической функционализации креслообразных краев нанографена заметно изменяют ширину его запрещенной зоны, что открывает новые перспективы управления электронными свойствами таких структур и последующего использования полученных знаний для разработки на их основе активных элементов полупроводниковой техники. Как отмечено выше, краевые  $\pi$ -электронные состояния можно инициировать и на «пассивных» креслообразных участках краев, если их определенным образом химически модифицировать [67].

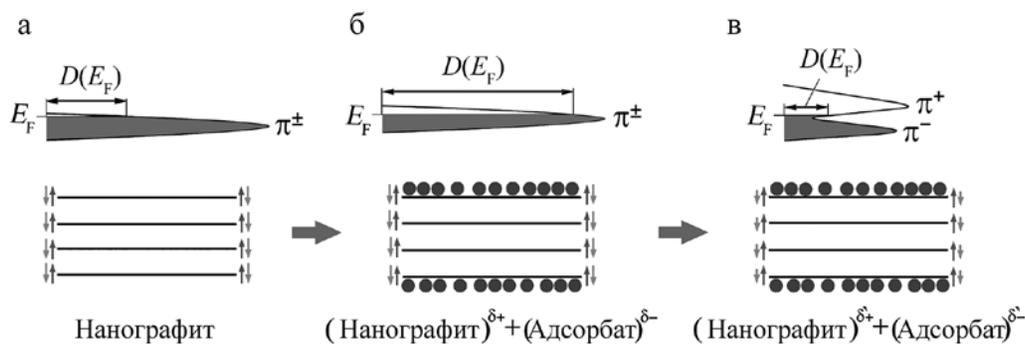


Рис. 6. Схематическое изображение плотности краевых  $\pi$ -электронных состояний вблизи уровня Ферми  $D(E_F)$  до (а) и после (б) адсорбции акцепторных молекул на нанографен, а также после спинового расщепления краевых состояний (в) [69]

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза (получения) сотовидных углеродных структур как с физически, так и с химически функционализированными краями. Причем в некоторых методах физической функционализации краев (посредством придания им определенной геометрической конфигурации) одновременно происходит и их химическая функционализация (формирование химических связей между краевыми атомами углерода и молекулами выбранного реагента). Далее рассмотрим более подробно некоторые наиболее распространенные методы функционализации краев сотовидных углеродных структур.

В методе **прямой лучевой литографии** физическая функционализация краев графена путем придания им атомно-гладких форм осуществляется посредством выбивания атомов из решетки или разрыва связей С–С пучком сильно сфокусированных электронов или ионов [14]. Эти эксперименты проводятся без литографических резистов, что предохраняет края частиц от загрязнений и делает метод особенно подходящим для получения чистых краев, пригодных для их последующей химической функционализации [64]. В режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) пучок электронов фокусируется на пятно с диаметром  $\sim 1 \text{ \AA}$  (что меньше размера атома), а его положение контролируется с субнанометрической точностью. Эта уникальная техника литографии позволяет получать по желанию края как зигзагообразной, так и креслообразной формы. Отсутствие аморфизации и новых структурных дефектов при высокотемпературной лучевой литографии графена свидетельствует о наличии механизма его самовосстановления, при котором адатомы углерода (выбитые из решетки или возникающие из-за богатых углеродом загрязнений) мигрируют по поверхности графена и «залечивают» его дефектные участки. Для создания атомно-гладких краев графена используют также пучки ионов гелия [62]. Слабое взаимодействие ионов гелия с графеном позволяет создавать их пучки с диаметром  $\sim 2,5 \text{ \AA}$  [62], что уже сравнимо с диаметром пучка электронов в технике СПЭМ [64].

Нанографены с атомно-гладкими краями можно получить также **методом анизотропного плазменного травления** сотовидных углеродных структур. По сути, такое травление – это химическая реакция между частицами плазмы и атомами углерода, которая начинается преимущественно с химически активных участков углеродной структуры, таких как ее края и дефекты. Оно является анизотропным, поскольку зигзагообразные края химически более активны, чем креслообразные [19].

Травление графена в присутствии водородной плазмы показало, что его гидрирование происходит преимущественно на краях и завершается формированием протяженных зигзагообразных участков, состоящих из цепочечных структур чередующихся моно- и дигидрогенизированных атомов углерода [20]. При этом целостность базальной плоскости графена не нарушается. Отношение числа моно- и дигидрогенизированных атомов углерода на краях зависит от парциального давления и температуры плазмы. При данной температуре плазмы количество краев с дигидрогенизированными атомами углерода (с  $\text{CH}_2$ -концами) растет пропорционально парциальному давлению водорода [35].

При анизотропном травлении графена в присутствии кислорода ( $\text{O}_2$ ) формируются окисленные зигзагообразные края. Теория предсказывает [31], что наиболее стабильными конфигурациями таких краев являются кетоны и эфиры. Принципиальное различие между ними заключается в структуре связи кислорода с атомами углерода. В кетонах  $\text{sp}^2$ -гибридизация краевых атомов углерода сохраняется, а эфирные группы связывают два смежных краевых атома углерода и формируют плоскую конфигурацию графена [31]. Как и в случае гидрирования краев, движущими причинами их окисления являются химическая активность элементов плазмы и избыточная энергия краевых атомов. Зигзагообразные края графена склонны к образованию сложных циклических эфиров путем этерификации карбоксильных групп [49]. Этот процесс имеет отрицательную энергию образования, и его можно использовать для электрохимической функционализации краев [49].

Другим важным механизмом пассивации краев графена является его аминирование. В простейшей теоретической модели аминирования зигзагообразные края графена, при их экспонировании в плазме аммиака, преобразуются в цепочечные структуры, состоящие из групп NH через каждые два моногидрированных атома углерода [49]. При этом на креслообразных краях графена более вероятным является чередование моногидрогенизированных атомов углерода и групп NH<sub>2</sub> [49]. Эксперимент частично подтвердил выводы вышеуказанных квантово-химических расчетов и показал, что травление графена в разреженной плазме NH<sub>3</sub> приводит к функционализации его краев атомами азота [23]. Аминирование краев графена было реализовано и в экспериментах, в которых графен в атмосфере NH<sub>3</sub> саморазогревался под воздействием электронного пучка [60]. Саморазогрев графена обеспечивает краевые атомы графена энергией, необходимой для реакций функционализации.

В общем случае химические реакции краев графена с плазмой определяются составом газовой смеси, парциальным давлением и температурой [63], которые регулируют реакционную способность как частиц плазмы, так и самого графена. Например, низкие температуры в опытах стимулируют рекомбинацию реакционноспособных частиц в молекулы до достижения ими поверхности графена, уменьшая таким образом количество реагентов. Высокие температуры, наоборот, провоцируют сильное увеличение реакционной способности атомов в базальной плоскости, приводя к неконтролируемым скоростям реакции и к потере селективности по краям [63]. Точно так же давление и мощность плазмы влияют на энергию ионов и радикалов, достигающих графена, способствуя или ограничивая скорость реакции и ее избирательность на краях.

**Органический синтез функциональных краев графена** посредством полимеризации исходных блоков ароматических молекул (также известный как метод «снизу вверх») на сегодняшний день является наиболее перспективным способом получения производных графена с функционализированными краями [65]. К примеру, он осуществляется посредством реакции 1,4-тетрафенилбензола с бромфенилбороновой кислотой с получением производного гексафенилбензола. На второй стадии синтеза производный гексафенилбензола взаимодействует с *n*-бутиллитием и 2-изопропоксид-4,4,5,5-тетраметилдиоксабороланом с образованием соединения, которое впоследствии полимеризуется с образованием полифенилена [65]. Далее полученный полифенилен подвергается реакции графенизации путем дегидрирования с образованием соединения, которое является предшественником графена. Графеновые наноленты, образующиеся после удаления водорода из этого прекурсора, имеют длину до 100 нм [57]. Их топология полностью определяется химической структурой прекурсора, что позволяет получать атомарно точные структуры, в частности ленты с перестраиваемой конфигурацией и химией краев. Это уникальное преимущество данного метода перед другими способами синтеза (получения) графеновых нанолент с функционализированными краями. Его недостатком является то, что размеры синтезированных частиц пока значительно меньше размеров графенов, получаемых методами механического расщепления графита [13] или химического осаждения углеводородов из газовой фазы [33].

**Функционализация краев графена посредством анодного окисления (анодно-окислительная литография)** производится с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) или атомно-силового микроскопа (АСМ). В обоих методах зонд (или наконечник) движется над графеном в непосредственной близости от его поверхности. Адсорбаты на поверхности графена образуют мениск, который соединяет поверхность с зондом (наконечником), обеспечивая анодное окисление реагентами. Разность потенциалов, приложенная между поверхностью и зондом (наконечником), запускает реакцию окисления, вытравливая атомы углерода графена и создавая функциональные края [44]. Анодное окисление является электрохимически управляемым процессом и контролируется приложенным напряжением смещения, скоростью перемещения наконечника, расстоянием между зондом (наконечником) и графеном, а также относительной влажностью воздуха.

В СТМ-литографии функционализированные (окисленные) края графена создаются посредством туннельного тока. На поверхности графена туннельный ток избирательно протекает через атомы в верхней части пробы, что ограничивает окисление проводящим каналом нанометрической ширины [7].

АСМ-литография работает без туннельного тока. При этом методе приложенное напряжение смещения распределяется от кончика иглы к графену через мениск [30]. Размер проводящего канала сопоставим с размером мениска. Разрешение АСМ-литографии на краях достигает 10–15 нм [30].

Анодное окисление графена приводит к образованию оксидов углерода на фигурных краях, что обычно считается недостатком этого метода, тогда как его можно рассматривать и как ценный инструмент для контроля химического состава краев, особенно с точки зрения их постфункционализации.

**Функционализация краев графена в растворе** осуществляется двумя путями. При первом чешуйки графена с функционализированными краями образуются при расщеплении графита в процессе органической реакции. Например, при ацилировании графита с использованием поли- (фосфорной кислоты) и пентоксида фосфора в присутствии 4-аминобензойной кислоты от него отщепляются чешуйки, представляющие собой 4-аминобензоил-функционализированный графен [34]. В этих опытах выход реакции и степень функционализации графена можно существенно повысить путем предварительного создания/активации в графите новых краев, например с помощью шаровой мельницы (т.е. бомбардировкой графита стальными шариками). Второй подход заключается в повторной химической функционализации в растворе краев графеновых хлопьев, уже отслоившихся от графита в растворе [46]. Селективная функционализация краев в растворе была осуществлена также на нанографенах, синтезированных методом «снизу вверх» [55]. В этих опытах полициклические ароматические углеводороды различного размера и топографии хлорировались в  $CCl_4$  при 808 °С в присутствии  $AlCl_3$  в качестве катализатора. Селективность хлорирования по краям нанографенов была достигнута с помощью реакций электрофильного замещения, происходящих только с электронами  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода краевых С–Н групп.

## Методы характеристики краев графена

Для характеристики конфигурации, химической функциональности, электронных и магнитных свойств краев графена используют набор взаимодополняющих физических методов. Тем не менее в связи с тем, что атомы на краях представляют лишь малую часть от общего числа атомов графена, существует проблема выявления различий структуры и химического состава его краев и базальной плоскости. В настоящее время только несколько физических методов позволяют проводить прямое дифференцированное исследование атомов углерода на краях и в базальной плоскости графена.

**СТМ-микроскопия** с атомным разрешением в состоянии эффективно отличить атомы на краях и в базальной плоскости графена. СТМ-измерения позволяют определить конфигурацию краев графена (рис. 3, а), а в сочетании с квантовохимическими расчетами идентифицировать их химический состав (рис. 3, б) и установить характер влияния тонкой химии краев на электронные свойства графена [27, 38, 40, 43, 59, 67, 68].

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)**, называемая также электронной спектроскопией для химического анализа, широко используется для изучения химического состава и функциональности поверхности [56]. Однако в этом методе диаметр пучка рентгеновских фотонов достигает нескольких микрометров, что не позволяет исследовать порознь атомы на краях и в базальной плоскости графена. Тем не менее в ряде случаев удается разделить вклады этих атомов в РФЭС-спектр путем разложения его остовных линий на компоненты. Например, указанным способом был выявлен и успешно

проанализирован вклад галогенизированных краевых атомов углерода в РФЭС-спектр C1s-фотоэлектронов несколькослойных нанографенов [1, 4, 69].

**Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)** широко используется для характеристики как атомной структуры, так и электронных свойств графена [37]. КР-спектроскопия позволяет определить количество графеновых слоев в несколькослойных системах [9], она чувствительна к дефектам, в том числе к наличию краев и к их конфигурации [10]. Метод КР дает информацию и о типах дефектов, образующихся при функционализации графена, но не способен прямо идентифицировать состав химических групп, прикрепленных к краям. В некоторых случаях по изменению положения и интенсивности пиков КР-спектра удается определить знак и даже степень легирования, вызванного химической функционализацией краев графена [22].

**Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ)** изучает характеристические потери энергии электронного пучка при прохождении через пленку или отражении от поверхности [11]. Имея атомное разрешение, метод СХПЭЭ позволяет определить химический состав в конкретном месте образца [53], например на краях графена. Этот метод позволяет также идентифицировать одноатомное замещение в графене. Изучение неупругого рассеяния при взаимодействии электронного пучка и графена выявило снижение энергии некоторых пиков СХПЭЭ при переходе от базальной плоскости графена к его креслообразным краям и далее к краям зигзагообразной формы [52]. Измерения характеристических потерь энергии электронов обычно осуществляются на просвечивающем электронном микроскопе при различных режимах визуализации этого прибора. Как правило, опыты проводятся на взвешенных образцах, чтобы избежать влияния на результаты измерений подложки. Последнее актуально для графена, поскольку его толщина на порядок меньше расстояния проникновения электронов в вещество.

## Заключение

В настоящее время работы по синтезу (получению) функционализированных краев соевидных углеродных структур и изучению их специфических физических и химических свойств находятся в восходящей фазе и образуют новый перспективный раздел науки об углеродных материалах. В то же время в литературе пока отсутствуют сведения о работах, нацеленных на получение и исследование свойств пространственно протяженных ансамблей нанографенов с атомно-гладкими краями, в том числе их перколяционных структур и композитов. Отсутствуют также сведения об опытах по сглаживанию краев нанографенов, входящих в состав или являющихся основными структурными блоками наноструктурированных углеродных материалов, с целью иницирования у них новых перспективных качеств, в том числе путем объединения нанографенов со атомно-гладкими краями в различные перколяционные структуры. Имеются только единичные (несистематизированные) сведения о влиянии внешних физических факторов и химических реагентов на свойства нанографенов со сглаженными краями и их пространственно протяженных структур. Все вышесказанное ориентирует исследователей на решение новых важных задач. Среди них: 1) синтез нанографенов с атомно-гладкими краями и их краевых ковалентных соединений в количествах, необходимых для формирования пространственно протяженных ансамблей этих наноструктур, 2) выращивание пространственно протяженных ансамблей, в том числе перколяционных структур нанографитов с атомно-гладкими краями и их краевых ковалентных соединений на различных поверхностях и в матрицах, 3) комплексное сравнительное исследование свойств нанографитов с атомно-гладкими краями, их краевых ковалентных соединений и наноструктурированных материалов с акцентом на выявление и изучение макроскопических свойств последних, иницированных специфическими квантовыми качествами наноуглеродов, а также порожденных взаимодействием наноуглеродов друг с другом и/или с веществом матрицы,

а также 4) накопление и систематизация знаний о влиянии различных физических факторов и химических реагентов на свойства нанографенов с атомно-гладкими краями и наноструктурированных углеродных материалов на их основе. Успешное решение перечисленных задач будет способствовать разработке новых методов синтеза (получения) нанографенов с функционализированными краями, получению новых знаний об их физических и химических свойствах и ориентирует специалистов на потенциально перспективные направления разработки новых функциональных материалов на основе наноразмерных соотвидных углеродных структур с атомно-гладкими краями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М., Николенко Ю.М. Изменение электронного строения нанографена и нанографита путем химической модификации их краев с целью получения новых функциональных материалов // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 23–29.
2. Зиятдинов А.М. Нанографиты, их соединения и пленочные структуры // Изв. АН. Серия хим. 2015. Т. 64, № 1. С. 1–14.
3. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльнич П.Г. Структура, электронное строение и магнитные свойства мультислойных графеновых нанокластеров и их изменения под влиянием адсорбированных молекул // Изв. АН. Серия хим. 2017. Т. 66, № 5. С. 837–848.
4. Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М. Синтез и исследование нанографитов с химически модифицированными краями // ЖНХ. 2012. Т. 57, № 11. С. 1528–1534.
5. Arnold M.S., Copalan P., Safron N.S., Kim M. Nanostructured graphene with atomically-smooth edges // US Pat. 20130108839 (02/05/2013); Chem. Abstr. 2013. Vol. 158. P. 623038.
6. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascón J.M.D., Zhang J. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // Carbon. 2013. Vol. 65, N 1. P. 1–6.
7. Biro L.P., Lambin P. Nanopatterning of graphene with crystallographic orientation control // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 2677–2689.
8. Campos L.C., Manfrinato V.R., Sanchez-Yamagishi J.D., Kong J., Jarillo-Herrero P. Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene // Nano Lett. 2009. Vol. 9. P. 2600–2604.
9. Cancado L., Reina A., Kong J., Dresselhaus M.S., Cancado L. Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. Article number: 245408.
10. Casiraghi C., Hartschuh A., Qian H., Piscanec S., Georgi C., Fasoli A., Novoselov K.S., Basko D.M., Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene edges // Nano Lett. 2009. Vol. 9. P. 1433–1441.
11. Egerton R.F. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM // Rep. Prog. Phys. 2009. Vol. 72. Article number: 016502.
12. Fujita M., Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar localized states at zigzag graphite edge // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. Vol. 65. P. 1920–1926.
13. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nat. Mater. 2007. Vol. 6. P. 183–191.
14. Girit C.O., Jannik C., Erni R., Rossel M.D., Kisielowski C., Yang L., Park C.-H., Crommie M.F., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. Graphene at the edge: stability and dynamics // Science. 2009. Vol. 323. P. 1705–1708.
15. Guo W., Wu B., Li Y., Wang L., Chen J., Chen B., Zhang Z., Peng L., Wang S., Liu Y. Governing rule for dynamic formation of grain boundaries in grown graphene // ACS Nano. 2015. Vol. 9. P. 5792–5798.
16. Harigaya K., Enoki T. Mechanism of magnetism in stacked nanographite with open shell electrons // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 351, N 2. P. 129–134.
17. He K., Lee G.-D., Robertson A.W., Yoon E., Warner J.H. Hydrogen-free graphene edges // Nat. Commun. 2014. Vol. 5. Article number: 3040.
18. Hug D., Zihlmann S., Rehm M.K., Kalyoncu Y.B., Camenzind T.N., Marot L., Watanabe K., Taniguchi T., Zumbühl D.M. Anisotropic etching of graphite and graphene in a remote hydrogen plasma // npj: 2D Materials and Application. 2017. Vol. 1. Article number: 21.
19. Jia X., Hofmann M., Meunier V., Sumpter B.G., Campos-Delgado J., Romo-Herrera J.M., Son H., Hsieh Y.P., Reina A., Kong J., Terrones M., Dresselhaus M.S. Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons // Science. 2009. Vol. 323. P. 1701–1705.
20. Jia X., Campos-Delgado J., Terrones M., Meunier V., Dresselhaus M.S. Graphene edges A review of their fabrication and characterization // Nanoscale. 2011. Vol. 3. P. 86–95.
21. Jippo H., Ohfuchi M. First-principles study of edge-modified armchair graphene nanoribbons // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. Article number: 183715.
22. Kalbac M., Reina-Cecco A., Farhat H., Kong J., Kavan L., Dresselhaus M.S. The influence of strong electron and hole doping on the raman intensity of chemical vapor-deposition graphene // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 6055–6063.

23. Kato T., Jiao L., Wang X., Wang H., Li X., Zhang L., Hatakeyama R., Dai H. Room-temperature edge functionalization and doping of graphene by mild plasma // *Small*. 2011. Vol. 7. P. 574–577.
24. Katsnelson M.I. Graphene: carbon in two dimensions // *Mater. Today*. 2007. Vol. 10. P. 20–27.
25. Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S., Agarwala A., Biswas T., Sarker S.K., Krishnamurthy H.R., Jain M., Shenoy V.B., Ghosh A. Quantized edge modes in atomic-scale point contacts in graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2017. Vol. 12, N 6. P. 564–568.
26. Klinovaja J., Loss D. Giant spin-orbit interaction due to rotating magnetic fields in graphene nanoribbons // *Phys. Rev. X*. 2013. Vol. 3. Article number: 011008.
27. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K. Edge state on hydrogen-terminated graphite edges investigated by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73. Article number: 125415.
28. Koskinen P., Malola S., Hakkinen H. Self-passivating edge reconstructions of graphene // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80. Article number: 073401.
29. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // *Nature*. 2009. Vol. 458. P. 872–876.
30. Kurra N., Prakash G., Basavaraja S., Fisher T.S., Kulkarni G.U., Reifengerger R.G. Charge storage in mesoscopic graphitic islands fabricated using AFM bias lithography // *Nanotechnol.* 2011. Vol. 22. Article number: 245302.
31. Lee G., Cho K. Electronic structures of zigzag graphene nanoribbons with edge hydrogenation and oxidation // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79. Article number: 165440.
32. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors // *Science*. 2008. Vol. 319. P. 1229–1232.
33. Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banjeree S.K., Colombo L., Ruoff R.S. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils // *Science*. 2009. Vol. 324. P. 1312–1314.
34. Liu K., Chen S., Luo Y., Jia D., Gao H., Hu G., Liu L. Edge-functionalized graphene as reinforcement of epoxy-based conductive composite for electrical interconnects // *Compos. Sci. Technol.* 2013. Vol. 88. P. 84–91.
35. Lu Y.H., Wu R.Q., Shen L., Yang M., Sha Z.D., Cai Y.Q., He P.M., Feng Y.P. Effects of edge passivation by hydrogen on electronic structure of armchair graphene nanoribbon and band gap engineering // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. Article number: 122111.
36. Magda G., Jin X., Hagymasi I., Vancso P., Osvath Z., Nemes-Incze P., Hwang C., Biro L.P., Tapasztó L. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons // *Nature*. 2014. Vol. 514, N 7524. P. 608–611.
37. Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy in graphene // *Phys. Rep.* 2009. Vol. 473. P. 51–87.
38. Meunier V., Souza Filho A.G., Barros E.B., Dresselhaus M.S. Physical properties of low-dimensional  $sp^2$ -based carbon nanostructures // *Rev. Mod. Phys.* 2016. Vol. 88. Article number: 025005.
39. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 17954–17961.
40. Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73, N 8. Article number: 085421.
41. Oberhuber F., Blien S., Schupp F., Weiss D., Eroms J. Anisotropic etching of graphene // *Phys. Status Solidi A*. 2017. Vol. 214. Article number: 160045.
42. Okada S. Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, N 4. Article number: 041408(R).
43. Pan M., Girão E.C., Jia X., Bhaviripudi S., Li Q., Kong J., Meunier V., Dresselhaus M.S. Topographic and spectroscopic characterization of electronic edge states in CVD grown graphene nanoribbons // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 1928–1933.
44. Park J., Kim K.B., Park J.-Y., Choi T., Seo Y. Graphite patterning in a controlled gas environment // *Nanotechnol.* 2011. Vol. 22. Article number: 335304.
45. Pisani L., Chan J.A., Montanari B., Harrison N.M. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75. Article number: 064418.
46. Quintana M., Montellano A., del Rio Castillo A.E., Van Tendeloo G., Bittencourt C., Prato M. Positive graphene by chemical design: tuning supramolecular strategies for functional surfaces // *Chem. Commun. (Camb)*. 2011. Vol. 47. P. 9330–9332.
47. Ruffieux P., Wang S., Yang B., Sánchez-Sánchez C., Liu J., Dienel T., Talirz L., Shinde P., Pignedoli C.A., Passerone D., Dumslaff T., Feng X., Müllen K., Fasel R. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology // *Nature*. 2016. Vol. 531. P. 489–492.
48. Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y. Theory of superconductivity of carbon nanotubes and graphene // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. Vol. 76. Article number: 033702.
49. Seitsonen A.P., Saitta A.M., Wassmann T., Lazzeri M., Mauri F. Structure and stability of graphene nanoribbons in oxygen, carbon dioxide, water, and ammonia // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82. Article number: 115425.

50. Senkovskiy B.V., Pfeiffer M., Alavi S.K., Bliesener A., Zhu J., Michel S., Fedorov A.V., German R., Hertel D., Haberer D., Petaccia L., Fischer F.R., Meerholz K., van Loosdrecht P.H.M., Lindfors K., Grüneis A. Making graphene nanoribbons photoluminescent // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17. P. 4029–4037.
51. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Energy gaps in graphene nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. Article number: 216803.
52. Suenaga K., Koshino M. Atom-by-atom spectroscopy at graphene edge // *Nature.* 2010. Vol. 468. P. 1088–1090.
53. Suenaga K., Tence M., Mory C., Colliex C., Kato H., Okazaki T., Shinohara H., Hirahara K., Bandow S., Iijima S. Element-selective single atom imaging // *Science.* 2000. Vol. 290. P. 2280–2282.
54. Taira R., Yamanaka A., Okada S. Electronic structure and electric polarity of edge-functionalized graphene nanoribbons // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 56, N 8. Article number: 085103.
55. Tan Y.-Z., Yang B., Parvez K., Narita A., Osella S., Beljonne D., Feng X., Mullen K. Atomically precise edge chlorination of nanographenes and its application in graphene nanoribbons // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4. Article number: 2646.
56. Turner N.H. *Surface Analysis: X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy* // *Anal. Chem.* 1988. Vol. 60. P. 377–387.
57. Vo T.H., Shekhirev M., Kunkel D.A., Morton M.D., Berglund E., Kong L., Wilson P.M., Dowben P.A., Enders A., Sinitiskii A. Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. Article number: 3189.
58. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1999. Vol. 59, N 12. P. 8271–8282.
59. Wang S., Talirz L., Pignedoli C.A., Feng X., Müllen K., Fasel R., Ruffieux P. Giant edge state splitting at atomically precise graphene zigzag edges // *Nat. Commun.* 2016. Vol. 7. Article number: 11507.
60. Wang X., Li X., Zhang L., Yoon Y., Weber P. K., Wang H., Guo J., Dai H. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia // *Science.* 2009. Vol. 324. P. 768–771.
61. Wang G., Wu S., Zhang T., Chen P., Xiaobo W., Shuopei W., Duoming S., Shi D., Watanabe K., Taniguchi T., Zhang G. Patterning monolayer graphene with zigzag edges on hexagonal boron nitride by anisotropic etching // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109. Article number: 05310.
62. Ward B.W., Notte J.A., Economou N.P. Helium ion microscope: A new tool for nanoscale microscopy and metrology // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2006. Vol. 24. P. 2871–2875.
63. Xie L., Jiao L., Dai H. Selective etching of graphene edges by hydrogen plasma // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 14751–14753.
64. Xu Q., Wu M.-Y., Schneider G.F., Houben L., Malladi S.K., Dekker C., Yucelen E., Dunin-Borkowski R.E., Zandbergen H.W. Lithography-based fabrication of nanopore arrays in freestanding SiN and graphene membranes // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7. P. 1566–1572.
65. Yang X., Dou X., Rouhanipour A., Zhi L., Rader H.J., Mullen K. Two-dimensional graphene nanoribbons // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 4216–4217.
66. Zhang X., Yazyev O.V., Feng J., Xie L., Tao C., Chen Y.-C., Jiao L., Pedramrazi Z., Zettl A., Louie S.G., Dai H., Crommie M.F. Experimentally engineering the edge termination of graphene nanoribbons // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7. P. 198–202.
67. Ziatdinov M., Lim H., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T., Kim Y. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 5145–5154.
68. Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. Visualization of electronic states on atomically smooth graphitic edges with different types of hydrogen termination // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87. Article number: 115427.
69. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, N 39. P. 26957–26968.

А.М. ЗИАТДИНОВ, Н.С. САЕНКО

## Наноструктуризация углеродного остова оксида графена при его термическом восстановлении в инертной среде

*В пленках оксида графена и его термически восстановленных производных методом рентгеновской дифракции выявлены пространственно протяженные структуры наноразмерных  $\pi$ -сопряженных участков и/или фрагментов углеродного каркаса, в том числе их двумерные электрически связанные перколяционные сетки. Изучены зависимости структурных характеристик указанных образований от температуры отжига оксида графена. Сделан вывод о потенциальной пригодности некоторых из обнаруженных наноструктурированных фаз оксида графена для формирования в них перколяционных сеток нанографенов с преимущественно зигзагообразными краями, проявляющих нетривиальные квантовые качества элементов сетки.*

*Ключевые слова:* графен, оксид графена, нанографен, перколяционная сетка, зигзагообразные края.

**Nanostructuring of graphene oxide carbon skeleton at its thermal reduction in an inert atmosphere.**  
A.M. ZIATDINOV, N.S. SAENKO (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*In films of graphene oxide and its thermally reduced derivatives by X-ray diffraction spatially extended structures of nanoscale  $\pi$ -conjugated sections and/or fragments of a carbon skeleton, including their two-dimensional electrically coupled percolation networks, were revealed. The dependences of the main structural characteristics of these formations on the annealing temperature of graphene oxide were studied. The conclusion is drawn about the potential suitability of some of the found nanostructured graphene oxide phases for the formation of percolation networks of nanographenes with predominantly zigzag edges exhibiting non-trivial quantum properties of network elements.*

*Key words:* graphene, graphene oxide, nanographene, percolation network, zigzag edges.

Экспериментальное обнаружение принципиально новых квантовых свойств электронов  $\pi$ -состояний, локализованных на зигзагообразных краях сотовидных углеродных структур [10, 13, 14, 17, 18, 21, 23, 25, 26, 28], ориентировало исследователей на поиск способов их переноса на макроуровень с целью последующего использования в функциональных материалах. Одним из очевидных путей решения этой задачи является формирование в различных матрицах или на различных поверхностях пространственно протяженных, в том числе перколяционных структур нанографенов с зигзагообразными краями. Однако в настоящее время такие работы неосуществимы из-за отсутствия способов получения нужного для них количества нанографенов с зигзагообразными краями. Другой возможный путь решения рассматриваемой задачи – придание преимущественно зигзагообразной формы краям нанографенов, уже являющихся элементами пространственно

\*ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией, САЕНКО Никита Сергеевич – младший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 0265-2019-0001).

протяженной структуры, например элементами перколяционной сетки в наноструктурированном углеродном материале. Очевидно, что работам в указанном направлении должны предшествовать поиск и изучение свойств углеродных материалов, содержащих такие структуры.

В данной работе мы сообщаем об обнаружении различных пространственно протяженных структур наноразмерных  $\pi$ -сопряженных областей и фрагментов углеродного каркаса, в том числе двумерных перколяционных сеток электрически связанных нанографенов, в пленках оксида графена (ОГ) и его термически восстановленных производных (ТВОГ), а также о некоторых результатах их исследований.

## Объекты и методы

В научной литературе под термином «оксид графена» понимают частицы графена с присоединенными по краям или внутри сотовидной углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами [6, 7]. Спектр применения ОГ необычайно широк, он используется в биомедицине, фармакологии, для химической сепарации, экстракции металлов, очистки от радионуклидов, в суперконденсаторах и т.д. [6, 7]. В подавляющем большинстве способов получения ОГ используют окисление кусочков графита в водной среде сильных кислот в присутствии высокоактивных окислителей [6, 7]. В данной работе использовался ОГ, приготовленный по модифицированной методике Хаммерса [8, 9], с учетом нашего опыта по синтезу кислородсодержащих соединений графита [1, 2, 27]. Восстановление пленок ОГ осуществлялось путем их отжига в атмосфере аргона при некоторой фиксированной температуре ( $T_{\text{отж}}$ , °C); в дальнейшем из соображений удобства и краткости изложения в ряде случаев  $T_{\text{отж}}$  будет приводиться в нижнем индексе аббревиатуры ТВОГ, например: ТВОГ<sub>250</sub>. Скорость нагрева ОГ от комнатной температуры до  $T_{\text{отж}}$  была  $\sim 5^\circ\text{C} \times \text{мин}^{-1}$ . После достижения желаемой  $T_{\text{отж}}$  образец выдерживали при ней в течение  $\sim 40$  мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Шаг изменения  $T_{\text{отж}}$  выбирали исходя из требований решаемой задачи.

Рентгеновские дифрактограммы пленок ОГ и ТВОГ были записаны на приборе D8 («Bruker», ФРГ) в установке Брэгга–Брентано с источником  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,15417$  нм) в угловом диапазоне  $2\theta = 5\text{--}90^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$ .

Морфологию пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) марки JSM-6700F FE-SEM («JEOL», Япония) при ускоряющем напряжении в 5 кВ.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок было измерено четырехконтактным методом на лабораторной установке, а за ее значение при данной температуре принимали среднее значение сопротивления по данным четырех измерений от различных участков образца.

## Экспериментальная часть

Интерференционную функцию рентгеновского рассеяния пленки ОГ (профиль рентгеновского рассеяния после коррекции на поглощение, поляризацию, лоренц-фактор и атомный форм-фактор) можно аппроксимировать суммой четырех лоренцианов, с максимумами при  $2\theta$ , равными  $12, 21,1, 32,4$  и  $42,4^\circ$  (рис. 1, спектр 1). Первый и последний пики типичны для дифрактограмм ОГ [4, 6, 22] и относятся соответственно к отражениям (002) и (10). Присутствующие между ними широкие малоинтенсивные пики в литературе обычно относят к отражениям от разупорядоченных метастабильных структур, образующихся в ходе химической обработки графита для получения ОГ [4]. Наличие в дифрактограмме пленки ОГ отражения (002) и его значительная ширина свидетельствуют о том, что она состоит из множества тонких пачек (стопок) окисленных углеродных слоев, т.е. имеет ламинарное строение. Присутствие в дифрактограмме двумерного отражения (10) указывает

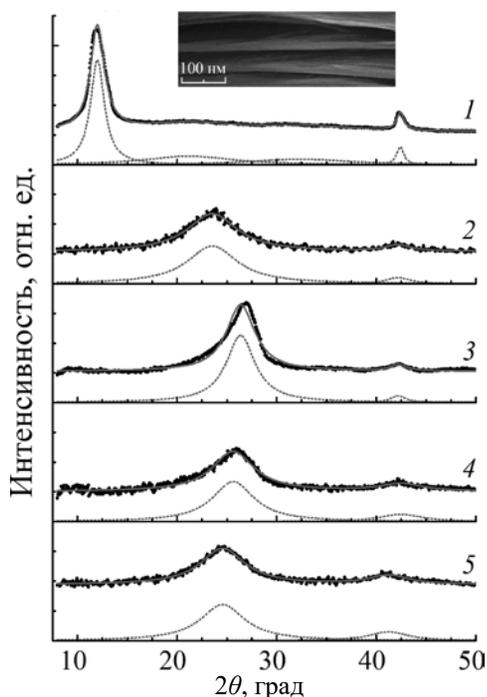


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции пленок ОГ (1), ТВОГ<sub>250</sub> (2), ТВОГ<sub>750</sub> (3), ТВОГ<sub>900</sub> (4) и ТВОГ<sub>1000</sub> (5) и их разложения на лоренцианы (штриховые линии). Сплошная линия – сумма всех лоренцианов. Для наглядности экспериментальные спектры и результаты их разложений на компоненты сдвинуты вдоль оси ординат. Во врезке представлено СЭМ-изображение поперечного среза пленки ОГ

на наличие в этих слоях упорядоченных областей. Ламинарное строение пленки ОГ подтверждает и СЭМ-изображение ее поперечного среза (рис. 1, врезка). Здесь уместно отметить, что в научной литературе терминами «графен» и «оксид графена» называют не только отдельные (изолированные) слои этих веществ, но и их пачки (стопки), содержащие до 8 слоев, поскольку им также присущи свойства монослоев [6, 15].

По характерным особенностям зависимостей координаты  $2\theta_{002}$  и ширины  $\Delta W_{002}$  отражения (002) от  $T_{отж}$  (см. таблицу, рис. 1) можно выделить три температурных интервала восстановления пленки ОГ. До ТВОГ<sub>250</sub> отражение (002), уширяясь, смещается в сторону больших значений  $2\theta$  (рис. 1, спектр 2). От ТВОГ<sub>250</sub> до ТВОГ<sub>750</sub> оно продолжает смещаться в сторону больших углов, но при этом заметно сужается (рис. 1, спектр 3). От ТВОГ<sub>750</sub> до ТВОГ<sub>1000</sub> отражение (002), уширяясь, смещается несколько в сторону меньших значений  $2\theta$  (рис. 1, спектры 4, 5).

Координата  $2\theta_{10}$  двумерного пика (10) слабо зависит от температуры восстановления ОГ (см. таблицу, рис. 1). При этом зависимость его ширины  $\Delta W_{10}$  от  $T_{отж}$  является заметной и немонотонной (см. таблицу, рис. 1). Слабоинтенсивные отражения,

**Значения параметров рентгеновских отражений, структур оксида графена и его термически восстановленных производных**

Образец	Параметр			
	$2\theta_{002}$ ( $2\theta_{10}$ ), град	$\Delta W_{002}$ ( $\Delta W_{10}$ ), град	$d_c$ ( $r_{c-c}$ ), нм	$L_c$ ( $L_a$ ), нм
ОГ	12,00 (42,42)	1,70 (0,88)	0,737 (0,1419)	4,65 (17,20)
ТВОГ <sub>250</sub>	23,53 (42,18)	6,09 (2,98)	0,378 (0,1427)	1,28 (5,08)
ТВОГ <sub>750</sub>	26,58 (42,21)	3,51 (1,90)	0,339 (0,1426)	2,20 (7,97)
ТВОГ <sub>900</sub>	25,63 (42,49)	5,10 (5,19)	0,347 (0,1417)	1,52 (2,92)
ТВОГ <sub>1000</sub>	24,56 (41,24)	5,40 (4,75)	0,362 (0,1458)	1,44 (3,20)

наблюдаемые в ОГ между отражениями (002) и (10), исчезают при его отжиге, что подтверждает предположение о метастабильной их природе.

Присутствие широкого отражения (002) в дифрактограммах всех изученных ТВОГ означает, что они состоят из множества тонких пачек (стопок) восстановленных или частично восстановленных углеродных слоев, т.е. они, как и пленки ОГ, имеют ламинарное строение. Присутствие в этих дифрактограммах двумерного отражения (10) указывает на наличие в ТВОГ упорядоченных участков/фрагментов углеродного каркаса. Немонотонные изменения параметров пика (002) и ширины пика (10) от  $T_{отж}$  (см. таблицу, рис. 1) свидетельствуют о наличии нескольких механизмов восстановления пленок ОГ, каждый из которых доминирует в определенном температурном интервале.

Пленка ОГ при комнатной температуре имеет большое поверхностное электрическое сопротивление  $\sim 2,2 \times 10^6$  Ом/□, которое значительно уменьшается при ее восстановлении. В пленках ТВОГ<sub>250</sub>, ТВОГ<sub>750</sub>, ТВОГ<sub>900</sub> и ТВОГ<sub>1000</sub> оно равно  $\sim 6,5 \times 10^5$ ,  $\sim 1,5 \times 10^3$ ,  $\sim 7 \times 10^2$  и  $\sim 4,5 \times 10^2$  Ом/□ соответственно.

## Результаты и их обсуждение

Основные структурные параметры пленок ОГ и ТВОГ определены из их спектров рентгеновской дифракции. Средняя толщина ( $L_c$ ) тонких пачек ОГ и ТВОГ оценена путем подстановки параметров отражения (002) в уравнение Шеррера [19] с коэффициентом  $K$ , равным 0,9 (см. таблицу). Средние латеральные размеры ( $L_a$ ) малых упорядоченных областей в слоях ОГ и фрагментов углеродного каркаса в ТВОГ были оценены путем подстановки параметров двумерного отражения (10) в уравнение Шеррера [19] с константой Уоррена, равной 1,84 [24] (см. таблицу). Средние межслоевые расстояния ( $d_c$ ) в тонких пачках ОГ и ТВОГ и средние межатомные расстояния ( $r_{c-c}$ ) в упорядоченных областях углеродного каркаса определили с помощью выражения Брэгга [5], используя соответственно значения углов  $\theta_{002}$  и  $\theta_{10}$  (см. таблицу). Среднее число слоев  $n$  в пачках (стопках) ОГ и ТВОГ определено с помощью очевидного выражения  $n = L_c/d_c + 1$ .

Расчеты, выполненные с использованием указанных выше подходов и выражений, показывают, что пленки ОГ состоят из множества тонких пачек, содержащих в среднем 7–8 окисленных углеродных слоев, удаленных друг от друга на  $d_c = 0,737$  нм (см. таблицу). В ОГ межслоевые расстояния, близкие к найденному значению  $d_c$ , характерны для соединений, у которых между окисленными слоями углерода присутствует в среднем один слой молекул воды [12]. При нормальных условиях молекулы воды в них фиксированы (трансляционные движения «заморожены») и примыкают к окисленным гидрофильным слоям углерода с обеих сторон [16].

Оксид графена относится к соединениям переменного состава (бертоллидам) и характеризуется неоднородным строением, в том числе вариацией химического состава вдоль углеродных слоев [6, 7]. С учетом этого небольшие упорядоченные области в слоях ОГ, на наличие которых указывает двумерное отражение (10) в его дифрактограмме (рис. 1, спектр 1), можно интерпретировать как неокисленные участки  $sp^2$ -гибридизованного углерода (далее  $sp^2$ -«островки»; рис. 2, а). Высокое поверхностное сопротивление пленки ОГ свидетельствует о плохом электрическом контакте между рассматриваемыми «островками». Очевидной причиной электрической изолированности  $sp^2$ -«островков» является присутствие между ними непроводящих участков (прослоек) с высоким содержанием матричного  $sp^3$ -гибридизованного углерода. Следует также отметить, что при выбранной геометрии эксперимента само присутствие отражения (10) в дифрактограмме пленки ОГ свидетельствует о непараллельности плоскостей  $sp^2$ -«островков» и поверхности подложки, что можно объяснить волнистой морфологией пленок (рис. 1, врезка).

Значение  $d_c$  в ТВОГ<sub>250</sub> примерно в 2 раза меньше, чем в ОГ (см. таблицу). Такое аномальное уменьшение межслоевого расстояния можно объяснить лишь уходом (испарением) из межслоевых пространств ОГ интеркалированных молекул воды. Обращает на себя внимание тот факт, что наблюдаемое при этом уменьшение средней толщины пачек ОГ заметно превосходит ее ожидаемое уменьшение вследствие выявленного изменения межслоевого расстояния (см. таблицу). Указанное расхождение свидетельствует о частичном расслоении пачек ОГ при 250 °С. По всей видимости, причиной этого является переход молекул воды в межслоевых пространствах в газоподобное состояние, что существенно увеличивает их давление на углеродные слои.

По данным РФЭС, при 250 °С ОГ покидает и некоторая часть кислородсодержащих групп – в основном это гидроксильные и карбоксильные группы [29]. Известно [3, 16], что уход последних из ОГ происходит без разрыва ароматических связей в слоях углерода. По

этой причине обеднение внутренних областей пленок указанными группами должно приводить как к увеличению размеров существующих  $sp^2$ -«островков», так и к зарождению там новых подобных образований [20]. Очевидно, одновременно между  $sp^2$ -«островками» могут появиться и тонкие проводящие каналы, состоящие, например, из цепочек восстановленных  $sp^2$ -углеродов и/или их ароматических колец (рис. 2, б). Поверхностное электрическое сопротивление в ТВОГ<sub>250</sub> в несколько раз меньше, чем в ОГ, что согласуется с наличием в нем перколяционной сетки электрически связанных  $sp^2$ -«островков».

Средний латеральный размер упорядоченных областей углеродного остова в ТВОГ<sub>250</sub> заметно меньше, чем в ОГ (см. таблицу). Указанный факт можно объяснить тем, что в рассматриваемом образце латеральные размеры большинства новых  $sp^2$ -«островков», сформировавшихся при уходе из ОГ кислородсодержащих функциональных групп, существенно меньше, чем у аналогичных образований в исходной пленке ОГ (рис. 2, б).

При увеличении  $T_{отж}$  от 250 до 750 °С углеродные слои сближаются еще на 0,039 нм (см. таблицу). Частично указанное изменение  $d_c$  может быть вызвано уходом из пленок молекул воды из областей между кислородсодержащими функциональными группами. Другой его причиной может быть доминирующий в этом температурном интервале уход из пленок гидроксильных групп [29]. Происходящее при этом увеличение  $L_a$  (см. таблицу) логично связать с увеличением средних латеральных размеров всех (как старых, так и новых)  $sp^2$ -«островков». Обращает на себя внимание то, что в ТВОГ<sub>750</sub> несмотря на меньшее, чем в ТВОГ<sub>250</sub>, межслоевое расстояние, сами пачки частично восстановленного ОГ толще (см. таблицу). Следовательно, некоторые углеродные слои, отщипавшиеся от указанных пачек при 250 °С вследствие «закипания» интеркалированных слоев воды, при более высоких температурах восстановления вновь воссоединяются с ними.

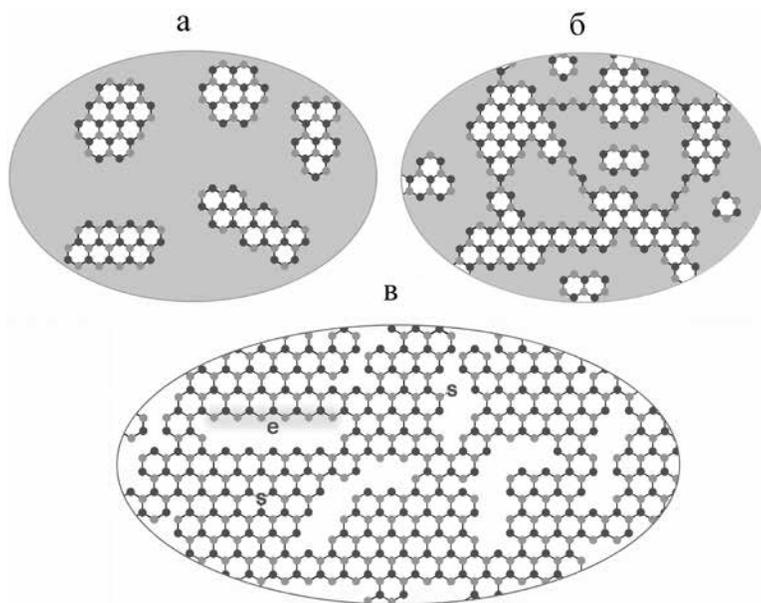


Рис. 2. Схематические изображения «островков»  $sp^2$ -углерода в исходной пленке оксида графена (а), их электрически связанных перколяционных кластеров в частично восстановленном оксиде графена (б) и нанофрагментированном оксиде графена (в). Точки и серый фон отвечают атомам углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и областям матричного (окисленного)  $sp^3$ -углерода соответственно. Буквами «s» и «e» обозначены локализованные электроны (спины) и подвижные электроны  $\pi$ -состояний, стабилизированных на одном из зигзагообразных краев многоатомной вакансии углеродной сетки (на краю нанографена) соответственно. Атомы углерода разных подрешеток окрашены в различные оттенки серого цвета

С увеличением  $T_{\text{отж}}$  нарастает уход из ОГ эпоксидных групп [29]. Уход этих групп сопровождается разрывом ароматических связей в областях между  $sp^2$ -«островками», поскольку при этом часть из них конвертируется в газ  $CO_2$  и/или  $CO$ , используя для этого матричный углерод [3, 11, 16]. По-видимому, уменьшение  $L_a$  более чем в два раза при увеличении  $T_{\text{отж}}$  от 750 до 1000 °С (см. таблицу) связано именно с указанным механизмом восстановления пленок ОГ. В ТВОГ<sub>1000</sub> значения  $d_c$  и  $L_c$  соответственно больше и меньше, чем в ТВОГ<sub>750</sub> (см. таблицу). Эти данные в полном согласии с изложенной выше моделью дефектообразования в ТВОГ<sub>>750</sub> можно объяснить соответственно появлением (и движением) в межслоевых пространствах ТВОГ<sub>1000</sub> газообразных продуктов восстановления ОГ и повторным расщеплением его частично восстановленных пачек из-за давления указанных продуктов на углеродные слои.

Таким образом, из данных рентгеновской дифракции следует, что в ряду изученных пленок ТВОГ углеродный остов наиболее фрагментирован в пленках, восстановленных около 1000 °С. В этих пленках из-за большого числа дефектов углеродные слои только условно можно считать графенами. По-видимому, правильней рассматривать их как двумерные сетки нанографенов, электрически связанных друг с другом посредством небольшого числа общих атомов углерода (рис. 2, в).

От ТВОГ<sub>750</sub> до ТВОГ<sub>1000</sub> поверхностное электрическое сопротивление пленок уменьшается, несмотря на их растущую дефектность. Однако это кажущееся противоречие, поскольку пленки ТВОГ не являются химически однородными проводниками. Из-за этого в пленках, подвергнутых термообработке при более высоких температурах, будет больше не только дефектов, но и восстановленных  $\pi$ -сопряженных фрагментов углеродного остова (элементов перколяционной сетки), окаймленных частью этих дефектов.

## Заключение

Строение и свойства углеродного каркаса ОГ при его термическом восстановлении в инертной среде изменяются под воздействием различных физико-химических факторов, максимум эффективности каждого из которых приходится на определенный температурный интервал восстановления. Данные о природе этих факторов и о характере их влияний на углеродный остов ОГ позволяют путем выбора температурного режима восстановления ОГ получать его производные, содержащие определенные пространственно протяженные структуры наноразмерных  $\pi$ -сопряженных участков и/или фрагментов углеродного каркаса, в том числе двумерные перколяционные сетки электрически связанных нанографенов. Все вышесказанное позволяет рассматривать наноструктурированные производные ОГ в качестве объектов, перспективных для формирования в них перколяционных сеток нанографенов с преимущественно зигзагообразными краями и нетривиальными квантовыми свойствами.

Авторы признательны к.х.н. А.В. Герасименко (Институт химии ДВО РАН) за предоставленные спектры рентгеновской дифракции, а также сотрудникам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН за консультации по синтетической части работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. Синтез и исследование интеркалированных кислородсодержащих соединений графита // ЖНХ. 1985. Т. 30, № 7. С. 1658–1664.
2. Николенко Ю.М., Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Зиятдинов А.М. Исследования кислород- и кислород-фторсодержащих соединений, синтезированных на основе графита, методом рентгеноэлектронной спектроскопии // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 5. С. 727–747.
3. Bagri A., Mattevi C., Acik M., Chabal J., Chhowalla M., Shenoy C.B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide // Nat. Chem. 2011. Vol. 2, N 7. P. 581–587. DOI: 10.1038/nchem.686.

4. Blanton T.N., Majumdar D. Characterization of X-ray irradiated graphene oxide coatings using X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy // *Powder Diffraction*. 2013. Vol. 28, N 2. P. 68–71. DOI: 10.1017/S0885715613000109.
5. Bragg W.L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal // *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1914. Vol. 17. P. 43–57.
6. Dimeev A.M., Eigler S. Graphene oxide: fundamentals and applications // U.K.: J. Wiley and Sons, 2017. 464 p. DOI: 10.1002/9781119069447.
7. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 228–240. DOI: 10.1039/b917103g.
8. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., Ohba M. Thin-Film Particles of Graphite Oxide 1: High Yield Synthesis and Flexibility of the Particles // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 2929–2937. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.07.003.
9. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80. P. 1339. DOI: 10.1021/ja01539a017.
10. Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S., Agarwala A., Biswas T., Sarker S.K., Krishnamurthy H.R., Jain M., Shenoy V.B., Ghosh A. Quantized edge modes in atomic-scale point contacts in graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2017. Vol. 12. P. 564–568. DOI: 10.1038/nnano.2017.24.
11. Li L.-C., Grossman J.C. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. Article number: 8335. DOI: 10.1038/ncomms9335.
12. Liu R., Gong T., Zhang K., Lee C. Graphene oxide papers with high water adsorption capacity for air dehumidification // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. Article number: 9761. DOI: 10.1038/s41598-017-09777-y.
13. Magda G., Jin X., Hagymasi I., Vancso P., Osvath Z., Nemes-Incze P., Hwang C., Biro L.P., Tapasztó L. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons // *Nature*. 2014. Vol. 514, N 7524. P. 608–611. DOI: 10.1038/nature13831.
14. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 17954–17961. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17954.
15. Orlita M., Faugeras C., Plochocka P., Neugebauer P., Martinez G., Maude D.K., Barra A.-L., Sprinkle M., Berger C., de Heer W.A., Potemski M. Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. Article number: 267601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.267601.
16. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide // *Carbon*. 2012. Vol. 50, N 9. P. 3210–3228. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
17. Pisani L., Chan J.A., Montanari B., Harrison N.M. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75. Article number: 064418. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.064418.
18. Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y. Theory of Superconductivity of Carbon Nanotubes and Graphene // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. Vol. 76, N 3. Article number: 033702. DOI: 10.1143/JPSJ.77.054703.
19. Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse.* 1918. Vol. 2. P. 98–100. DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2\_7.
20. Shi H., Wang C., Sun Z., Zhou Y., Jin K., Redfern S.A.T., Yang G. Tuning the nonlinear optical absorption of reduced graphene oxide by chemical reduction // *Optics Express*. 2014. Vol. 22, N 16. P. 19375–19385. DOI: 10.1364/OE.22.019375.
21. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.J. Energy gaps in graphene nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. Article number: 216803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.216803.
22. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2014. Vol. 195. P. 145–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>.
23. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. Article number: 8271. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271.
24. Warren B.E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices // *Phys. Rev.* 1941. Vol. 59, N 9. P. 693–698. DOI: 10.1103/PhysRev.59.693.
25. Yu R., Cox J.D., de Abajo F.J.G. Nonlinear Plasmonic Sensing with Nanographene // *Phys. Rev. Lett.* 2016. Vol. 117. Article number: 123904. DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.123904.
26. Ziatdinov M., Lim H., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T., Kim Y. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 5145–5154. DOI: 10.1039/C6CP08352H.
27. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC C<sub>5n</sub>HNO<sub>3</sub> // *Synth. Met.* 1993. Vol. 59, N 2. P. 253–258. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91034-Y.
28. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 26957–26968. DOI: 10.1039/c7cp03423g.
29. Ziatdinov A.M. The Structure and Properties of Graphene Oxide Films and their Changes under High-Temperature Reduction in Inert Atmosphere // *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5, N 12, pt 3. P. 26183–26189. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.051.

К.В. НАДАРАИА, Д.В. МАШТАЛЯР, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ,  
С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

## Композиционные покрытия, формируемые сочетанием плазменного электролитического оксидирования и распыления фторполимера: состав, морфология и электрохимические свойства

*Представлен метод формирования композиционных полимерсодержащих покрытий путем сочетания плазменного электролитического оксидирования и дальнейшего нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена распылением из суспензии. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализов установлены составы покрытий и их морфологические особенности. Представленные данные подтверждают внедрение фторполимерного материала в состав композиционного покрытия на базе ПЭО-слоя. Установлено, что композиционное покрытие состоит из магния, кислорода, кремния, фтора, входящих в состав таких соединений, как оксид магния, силикат магния, фторид магния и политетрафторэтилен. Данные потенциодинамической поляризации свидетельствуют о снижении плотности тока коррозии более чем на 3 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием. Методом электрохимической импедансной спектроскопии описан механизм переноса заряда на границе раздела фаз покрытие / электролит. Показано, что композиционные покрытия обладают высокой стойкостью к долговременному воздействию коррозионной среды.*

*Ключевые слова:* магниевые сплавы, композиционные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, распыление, ультрадисперсный политетрафторэтилен, коррозия.

**Composite coatings formed by combination of plasma electrolytic oxidation and fluoropolymer spraying: composition, morphology and electrochemical properties.** K.V. NADARAIA<sup>1, 2</sup>, D.V. MASHTALYAR<sup>1, 2</sup>, I.M. IMSHINETSKIY<sup>1</sup>, S.L. SINEBRYUKHOV<sup>1</sup>, S.V. GNEDENKOV<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok).

*Presented a method of the formation of composite polymer-containing coatings on a MA8 magnesium alloy by combination the method of plasma electrolytic oxidation (PEO) and the subsequent incorporation of superdispersed polytetrafluoroethylene to the PEO layer from a suspension by spray-coating. The composition of the coatings and their morphological features were determined by SEM, EDS and XRD analyses. The presented data confirm the embedding*

---

\*НАДАРАИА Константинэ Вахтангович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), старший преподаватель (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

\*E-mail: nadaraikv@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» (проекты № 18-5-055, № 18-3-3-001, № 18-3-002). Рентгенофазовый анализ образцов проведен в рамках государственного заказа Института химии ДВО РАН (государственное задание № 0265-2019-0001).

*of fluoropolymeric material in the composition of the composite coating based on PEO layer. It is established that the composite coating consists of magnesium, oxygen, silicon, fluorine, which are components of such compounds as magnesium oxide, magnesium silicate and polytetrafluoroethylene. The data of potentiodynamic polarization indicate a decrease in the corrosion current density by more than 3 orders of magnitude in comparison with a basic PEO coating. The charge transfer at the coating / electrolyte interface is described by the method of electrochemical impedance spectroscopy. It has shown that composite coatings are highly resistant to long-term exposure a corrosive environment.*

*Key words: magnesium alloys, composite coatings, plasma electrolytic oxidation, spray-coating, superdispersed polytetrafluoroethylene, corrosion.*

## **Введение**

Магниевые сплавы, благодаря малой плотности в сочетании с высокой удельной прочностью, высокой способностью к поглощению вибрации и другими важными физико-химическими свойствами рассматриваются как ценный материал для различных областей промышленности [5, 6]. К таким отраслям, в первую очередь, можно отнести машиностроение, в том числе автомобильную промышленность, приборостроение, самолетостроение и производство космической техники, а также медицину [6, 20, 27]. Однако магний является термодинамически активным металлом, что способствует его высокой подверженности коррозионным разрушениям в результате воздействия агрессивных сред [4, 19]. При этом окисление магния не вызывает формирования на его поверхности достаточно прочного оксидного слоя, который мог бы снижать скорость растворения данного металла. Также магний и его сплавы относятся к материалам с пониженной износостойкостью [24]. В связи с этим высока вероятность нарушения целостности магниевых деталей в узлах трения, при контакте со средой, содержащей какие-либо абразивные компоненты. Таким образом, использование магниевых сплавов в некоторых механизмах и машинах ограничено, с одной стороны, высокой коррозионной активностью, а с другой – недостаточной износостойкостью.

Для защиты от коррозии и трибологического износа широко используется формирование на сплавах покрытий [2, 10, 19, 21]. Особый интерес в качестве одного из существующих методов поверхностной обработки магниевых сплавов представляет плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [8, 11, 18, 30]. Суть данного метода заключается в формировании под воздействием высокой напряженности электрического поля (до 1–10 МВ/см) на границе раздела обрабатываемый металл / электролит короткоживущих плазменных разрядов, в канале которых происходит транспорт веществ из электролита к материалу подложки и их дальнейшее взаимодействие [29]. После затухания разряда зона пробоя резко охлаждается вплоть до температуры электролита. Данный эффект существенно влияет на физико-химические свойства формируемых поверхностных слоев [1]. Таким образом, метод ПЭО позволяет формировать многофункциональные износ- и коррозионностойкие, диэлектрические покрытия на поверхности различных металлов и сплавов (в том числе магниевых) [7, 11].

Примечательны морфологические особенности структуры слоев, формируемых в процессе ПЭО. Благодаря резкому охлаждению зоны пробоя в ПЭО-покрытии присутствуют некоторые дефекты, такие как сквозные поры и микротрещины [25, 31]. Через эти дефекты агрессивная среда может проникать к материалу подложки, что в дальнейшем приводит к его разрушению. В то же время наличие развитой морфологии у ПЭО-слоя позволяет использовать его как основу, заполняемую различными материалами, т.е. формировать композиционные покрытия [6, 13, 14]. В качестве инертного материала рационально использовать политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладающий рядом важных характеристик. ПТФЭ химически стабилен, устойчив в широком диапазоне температур, обладает антифрикционными и электроизоляционными свойствами, а также низкой поверхностной энергией [9, 22]. Композиционные покрытия (КП), полученные на базе ПЭО-слоев с использованием ПТФЭ, обладают повышенными в сравнении с ПЭО-покрытиями защитными характеристиками [16, 26, 28].

В предыдущих работах в качестве способа формирования полимерсодержащих слоев нами был использован метод погружения образца в суспензию ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) [15, 16, 28]. Однако в ряде случаев нанесение покрытия методом погружения затруднено. К примеру, при отсутствии требуемых площадей для установки ванн с суспензиями, необходимости малого расхода вещества и т.п. В связи с этим нами был разработан метод формирования полимерсодержащих слоев, в котором фторполимерная компонента наносится на базовое ПЭО-покрытие путем распыления. В данной статье приведены подробные данные об описываемом методе, а также о свойствах полученных композиционных покрытий.

## Материалы и методики экспериментов

**Образцы.** В качестве материалов для изготовления исследуемых образцов использовали магниевый сплав МА8 (система Mg–Mn–Ce, в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg). Размеры образцов составляли  $30 \times 15 \times 1$  мм. Перед нанесением покрытий с целью стандартизации поверхности образцы подвергали механической обработке шлифовальной бумагой последовательно с уменьшением зернистости до 10 мкм (среднее значение шероховатости  $R_a$ , определенное с использованием профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd, Великобритания), не превышало 12,5 мкм). Затем образцы промывали дистиллированной водой и спиртом с применением ультразвуковой ванны.

**Формирование покрытий.** В соответствии с ранее разработанными принципами направленного плазменно-электрохимического синтеза покрытий на поверхности металлов и сплавов [18] и выводами, сделанными из анализа литературных данных [4], для формирования базового ПЭО-слоя был использован силикатно-фторидный электролит, содержащий 15 г/л ортосиликата натрия ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) и 5 г/л фторида натрия (NaF).

Образцы обрабатывались в два этапа в биполярном режиме, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [15, 18]. На первом этапе в анодной компоненте напряжение повышали с 20 до 240 В со скоростью 1,05 В/с, катодная компонента была зафиксирована потенциостатически на значении –40 В. На втором этапе напряжение изменялось в анодной части с 240 до 200 В со скоростью 0,07 В/с, в катодной с –40 до –10 В со скоростью 0,05 В/с. Длительность первого этапа 200 с, второго – 600 с. Соотношение анодного и катодного импульсов было равно 1, таким образом, коэффициент заполнения был равен 50 %, частота поляризующего сигнала – 300 Гц. При проведении процесса нанесения ПЭО-покрытия использовались среднеквадратичные значения тока и напряжения. Во время процесса окисливания температуру электролита ( $8 \pm 1$  °С) контролировали с помощью охлаждающей установки ChillerSmart H150-3000 (LabTech Group, Великобритания).

Для создания композиционных покрытий в данной работе применяли ультрадисперсный политетрафторэтилен торговой марки «Форум<sup>®</sup>», полученный методом термодиффузионного синтеза фторопласта марки Ф-4 [23]. УПТФЭ представляет собой порошок, в котором размер частиц варьирует от 0,2 до 1,5 мкм (средний размер 0,35 мкм). С целью повышения технологичности нанесения композиционного слоя в данной работе использовали 15%-ю суспензию порошка УПТФЭ в изопропиловом спирте [15, 23].

Композиционные покрытия формировали методом распыления фторполимерной суспензии УПТФЭ с помощью пистолета-распылителя (рис. 1) при давлении 3 бар (0,3 МПа). Скорость потока была равна 123 м/с. Расстояние от образца с ПЭО-покрытием до сопла составляло 20 см. Время распыления 5 мин. Далее образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре и подвергали термообработке при 310 °С в течение 15 мин в нагретой муфельной печи L9/13/B180 (Nabertherm, Германия), затем охлаждали их вместе с печью. С целью исследования влияния кратности обработки фторполимерным материалом на свойства ПЭО-слоя УПТФЭ наносили один (КП-1х), два (КП-2х) и три (КП-3х) раза.

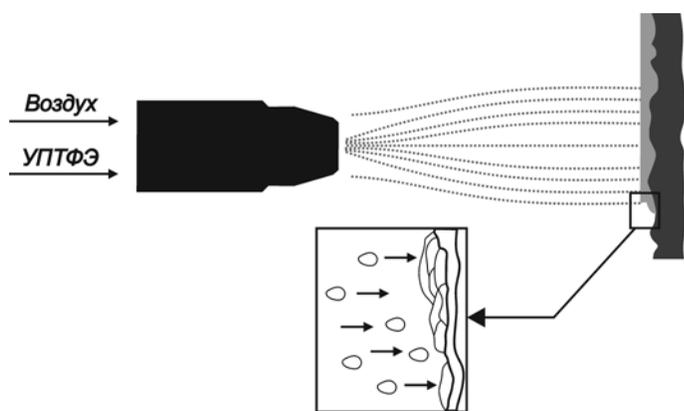


Рис. 1. Схематическое представление процесса нанесения фторполимерного материала на ПЭО-покрытие путем распыления

учения видимой пористости  $P$  покрытий полученные СЭМ-изображения обрабатывали с применением программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США). Монохромное СЭМ-изображение преобразовывалось в 8-битную версию (оттенки серого), затем усиливалась контрастность. С помощью установки порога яркости области, занятые порами, были идентифицированы с применением ImageJ. С целью разделения пор и других микрообъектов для каждого образца был выбран собственный порог чувствительности в зависимости от типа покрытия. Пористость покрытий рассчитывали как процент площади, занимаемой порами, по отношению к общей площади образца. Шлифы анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа EVO 40 (Carl Zeiss, Германия). Дополнительно данный микроскоп был оснащен прибором для проведения элементного анализа методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

Фазовый состав поверхностных слоев определяли в Центре коллективного пользования «Дальневосточный центр структурных исследований» на многоцелевом рентгеновском дифрактометре Rigaku (SmartLab, Япония) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). При съемке использовалась классическая фокусировка по геометрии Брега–Брентано в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до  $80^\circ$  с шагом сканирования  $0,02^\circ$  и временем экспозиции 1 с в каждой точке. Относительное содержание фаз в покрытии оценивали по отношению интенсивностей самых сильных линий. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) была использована программа поиска «EVA» с банком данных «PDF-2» для порошковых образцов.

**Изучение электрохимических свойств.** Электрохимические свойства образцов магниевго сплава без покрытия, с ПЭО-покрытием и с композиционными покрытиями были исследованы методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Образцы исследовали с применением электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе NaCl. В качестве противоиэлектрода использовали ниобиевую сетку, покрытую платиной. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Для стандартизации результатов исследований рабочая площадь поверхности образцов составляла  $1 \text{ см}^2$ . Перед началом электрохимических измерений для установления коррозионного потенциала  $E_c$  и достижения стационарных условий эксперимента образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин. Последнее измеренное значение потенциала стабилизировалось потенциостатически при проведении измерений ЭИС. Во время записи импедансного спектра синусоидальный сигнал имел амплитуду 10 мВ (среднеквадратичное значение). Измерение проводили при стабилизированном

Термическая обработка проводилась после каждого нанесения полимера с целью оплавления полимера и внедрения его в пористую часть покрытия.

#### **Исследование состава и морфологии покрытий.**

Для оценки морфологических особенностей исследуемых образцов был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Evex Mini-SEM (Evex Analytical Instruments, США). С целью из-

значении электродного потенциала в диапазоне частот от 0,01 Гц до 0,1–1 МГц при логарифмической развертке 7 точек на декаду.

Для оценки динамики изменения электрохимических свойств полученных покрытий образцы выдерживали в 3%-м растворе NaCl при комнатной температуре в течение 24 ч.

Потенциодинамические измерения проводили со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Развертка осуществлялась в диапазоне от  $E_c - 0,15$  В до  $E_c + 0,50$  В. При описании экспериментальной зависимости плотности тока  $I$  от потенциала  $E$  был использован метод Левенберга–Марквардта (LEV) [12, 17]:

$$I = I_c \left( 10^{\frac{E-E_c}{\beta_a}} + 10^{\frac{E-E_c}{\beta_c}} \right). \quad (1)$$

Данный метод позволяет получить наиболее точные расчетные значения таких параметров, как потенциал коррозии  $E_c$ , плотность тока коррозии  $I_c$ , а также констант тафелевской зависимости катодного  $\beta_c$  и анодного  $\beta_a$  участков поляризационной кривой.

Поляризационное сопротивление  $R_p$  было определено в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в области потенциалов  $\Delta E = E_c \pm 20$  мВ со скоростью развертки 0,167 мВ/с, при которой наблюдается линейная зависимость  $I = f(E)$ . Расчет значений  $R_p$  выполнен по формуле:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}. \quad (2)$$

## Результаты и обсуждение

**Состав и морфология покрытий.** Анализ СЭМ-изображений (рис. 2) свидетельствует о существенном изменении в морфологии покрытий после распыления на базовый ПЭО-слой частиц УПТФЭ. ПЭО-покрытие имеет характерную структуру поверхности с порами и микродефектами, размеры которых существенно различаются (от 0,5–1 до 7 мкм) (рис. 2, а). Наличие таких пор является следствием резкого охлаждения зоны пробы после затухания разряда вплоть до температуры электролита (около 8 °С), а также выделения газа в процессе ПЭО. После однократного нанесения фторорганического материала количество микродефектов существенно снижается (с 18 до 6 %), при этом поры, присутствующие в базовом ПЭО-покрытии, запечатаны фторполимером (рис. 2, б). При увеличении кратности обработки УПТФЭ композиционного слоя происходит постепенное снижение неоднородности поверхности образца и повышение сплошности полимерсодержащего покрытия (рис. 2, в, г). Пористость при этом снижается до 3 % для КП-2х и 2 % для КП-3х (рис. 2, в, г). Отметим, что вне зависимости от кратности нанесения в структуре композиционных покрытий присутствует некоторое количество трещин (рис. 2, б, в, г), наличие которых вызвано неравномерным распределением напряжений в ходе охлаждения полимерного слоя до температуры окружающей среды. Однако количество данных трещин невелико (рис. 2, б, в, г).

Оценка данных рентгенофазового анализа образцов с ПЭО-покрытиями выявила присутствие в составе поверхностных слоев периклаза (MgO) и форстерита ( $Mg_2SiO_4$ ) (рис. 3, а). Наличие данных соединений является следствием взаимодействия компонентов электролита с материалом подложки в ходе процесса оксидирования и обусловлено протеканием реакций, представленных ниже.

В ходе электролиза воды, выделения кислорода и растворения магниевого сплава на поверхности образца образуется оксидсодержащая пленка:



Ортосиликат натрия, находящийся в составе электролита, подвергается гидролизу с образованием ортокремниевой кислоты, которая под воздействием плазменных разрядов разлагается на диоксид кремния и воду:



Далее  $\text{SiO}_2$  взаимодействует с  $\text{MgO}$ , в результате чего формируется ортосиликат магния:



Более детально процессы формирования ПЭО-покрытия в силикатно-фторидном электролите описаны в работе [18].

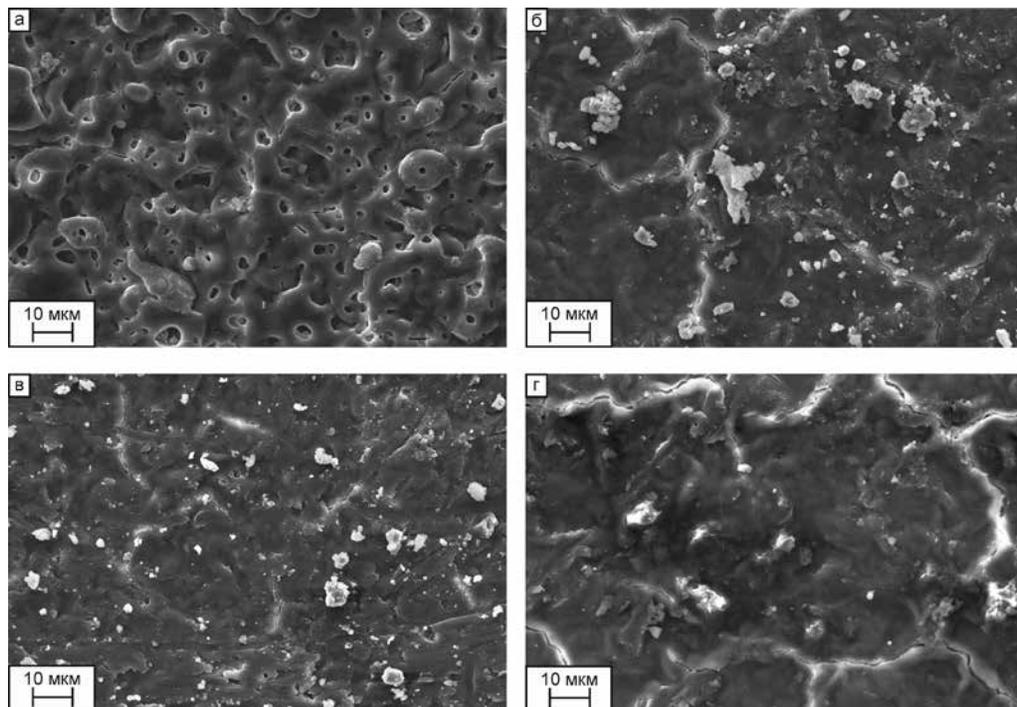


Рис. 2. СЭМ-изображение ПЭО-покрытия (а) и композиционных покрытий, полученных на магниевом сплаве МА8 однократным (б), двукратным (в) и трехкратным (г) нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена

На дифрактограмме композиционного покрытия присутствует пик ПТФЭ (рис. 3, б), наличие которого обусловлено внедрением фторполимера в базовый ПЭО-слой.

Наличие на дифрактограммах линий металлического магния (рис. 3) объясняется низкой поглощающей способностью ПЭО-слоя и проникновением рентгеновских лучей до подложки в ходе проведения анализа.

С целью исследования элементного состава композиционного полимерсодержащего покрытия, полученного однократным нанесением УПТФЭ (рис. 4, а), был проведен энергодисперсионный анализ поперечного шлифа.

В составе покрытия присутствует магний (материал подложки), равномерно распределенный по толщине покрытия (рис. 4, б). Наличие в составе композиционного слоя кислорода и кремния (рис. 4, в, г) является следствием формирования оксида и силиката магния (рис. 3) в ходе ПЭО. Эти результаты полностью согласуются с ранее полученными данными [15, 18]. Присутствие компонента УПТФЭ – фтора свидетельствует о заполнении пор и образовании сплошного полимерного слоя (рис. 4, д). Наибольшее количество фтора наблюдается на поверхности покрытия (рис. 4, д), что обусловлено формированием тонкой полимерной пленки в ходе термической обработки КП. Фтор неравномерно распределен по толщине базового ПЭО-слоя (рис. 4, д), что подтверждает предположение о заполнении микродефектов ПЭО-слоя фторполимерным материалом. Наличие фтора во

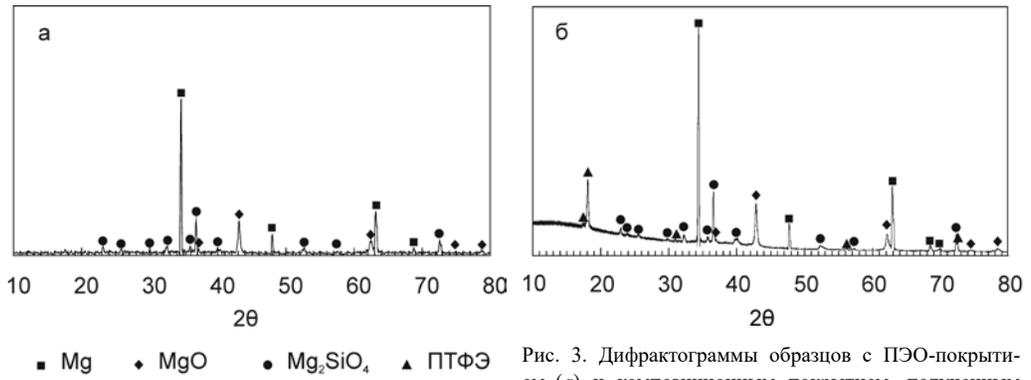


Рис. 3. Дифрактограммы образцов с ПЭО-покрытием (а) и композиционным покрытием, полученным однократным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена (б)

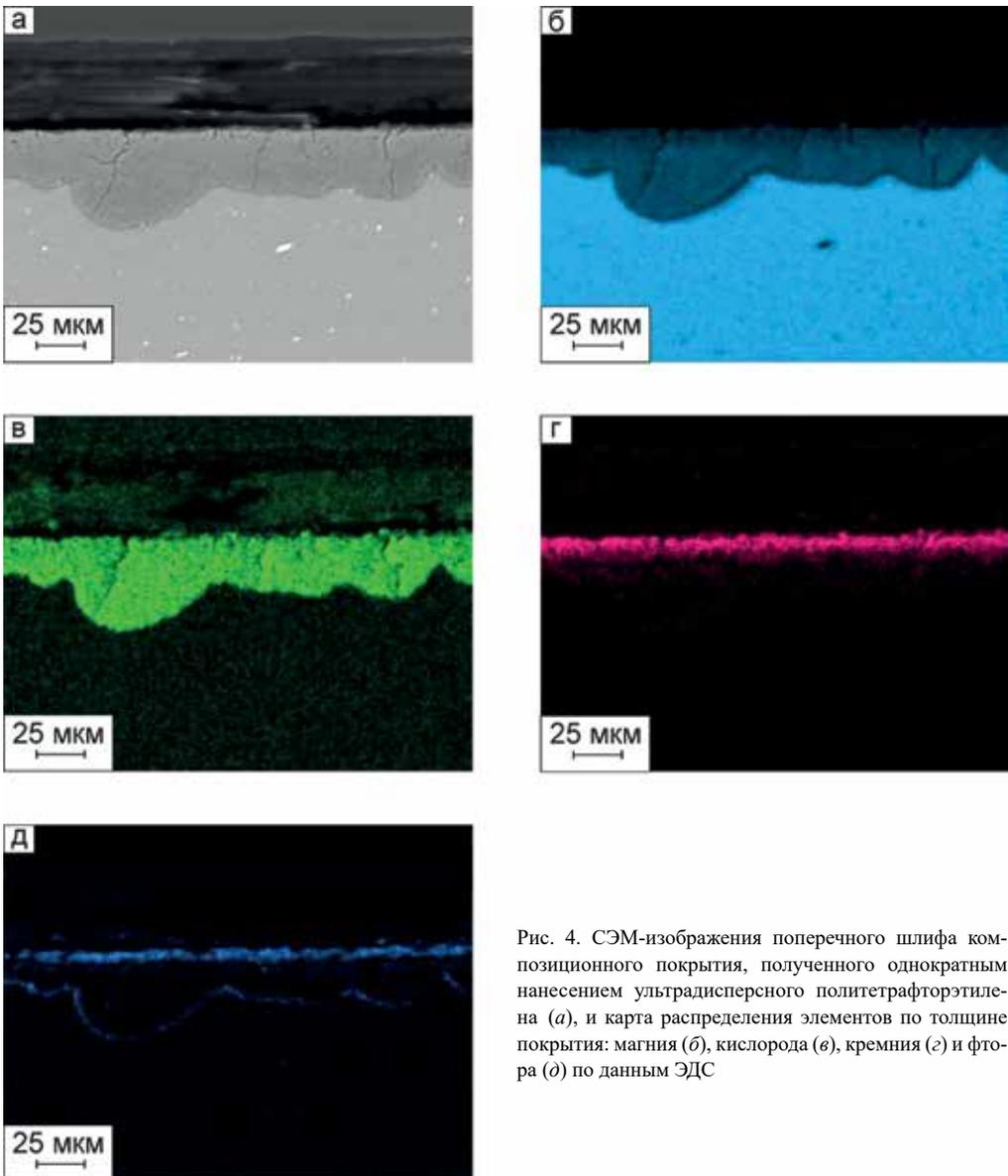


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного шлифа композиционного покрытия, полученного однократным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена (а), и карта распределения элементов по толщине покрытия: магния (б), кислорода (в), кремния (г) и фтора (д) по данным ЭДС

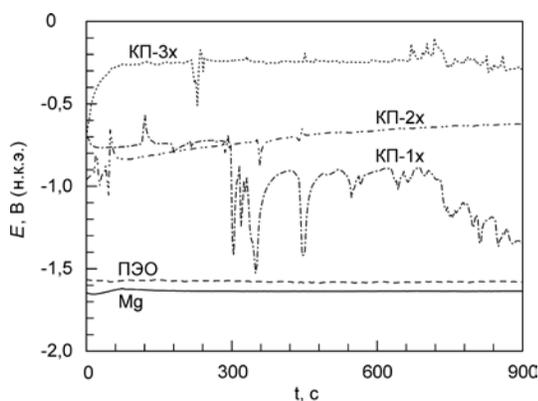


Рис. 5. Динамика изменения коррозионного потенциала в течение 15 мин выдержки в 3%-м растворе NaCl для образцов с различными видами поверхностной обработки

ридсодержащих растворах. После нанесения ПЭО-покрытия потенциал незначительно увеличивается, при этом изменения его во времени не наблюдается (рис. 5). Повышение потенциала является следствием формирования на поверхности магниевого сплава ПЭО-слоя, обладающего защитными свойствами.

При распылении на базовое ПЭО-покрытие фторполимерного материала значения потенциала коррозии увеличиваются, при этом величина зависит от кратности нанесения (рис. 5). Отметим, что для КП-1х после 300 с выдержки в электролите стационарный потенциал резко снижается до  $-1,42$  В, а затем колеблется в пределах от  $-1,53$  до  $-0,89$  В (рис. 5). Столь значительные колебания потенциала являются следствием недостаточной сплошности наносимого полимерсодержащего слоя, в результате чего на некоторых локальных участках значения потенциала не отличаются от значений, полученных для ПЭО-покрытия. При двукратном нанесении УПТФЭ потенциал плавно увеличивается от  $-0,95$  до  $-0,62$  В (рис. 5). Наиболее высокий потенциал ( $-0,25$  В) зафиксирован для полимерсодержащего слоя, сформированного трехкратным нанесением фторполимера (рис. 5). Отметим, что для КП-3х также получены самые высокие среди всех композиционных покрытий значения стационарного потенциала в течение 900 с (рис. 5). Повышение потенциала и его стабильность во времени являются результатом заполнения пористой части базового ПЭО-слоя и формирования на поверхности КП-2х и КП-3х ровного полимерсодержащего слоя с наименьшим количеством дефектов (рис. 2 в, з).

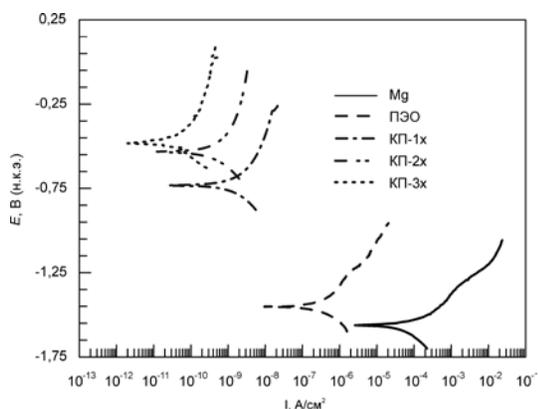


Рис. 6. Поляризационные кривые образцов с различными видами поверхностной обработки

внутреннем беспористом подслое на границе покрытие / подложка обусловлено внедрением данного элемента из электролита и формированием в ходе процесса оксидирования  $MgF_2$  [15, 18].

**Электрохимические свойства покрытий.** На рис. 5 представлены данные об изменении значений стационарного потенциала в течение 900 с выдержки образцов в 3%-м растворе NaCl. Исходя из анализа данного рисунка, значения потенциала  $E$  для магниевого сплава без покрытия мало изменяются во времени и остаются в пределах от  $-1,60$  до  $-1,70$  В, что соответствует стандартному значению потенциала для магния и ряда магниевых сплавов в хлоридсодержащих растворах.

После нанесения ПЭО-покрытия потенциал незначительно увеличивается, при этом изменения его во времени не наблюдается (рис. 5). Повышение потенциала является следствием формирования на поверхности магниевого сплава ПЭО-слоя, обладающего защитными свойствами. При распылении на базовое ПЭО-покрытие фторполимерного материала значения потенциала коррозии увеличиваются, при этом величина зависит от кратности нанесения (рис. 5). Отметим, что для КП-1х после 300 с выдержки в электролите стационарный потенциал резко снижается до  $-1,42$  В, а затем колеблется в пределах от  $-1,53$  до  $-0,89$  В (рис. 5). Столь значительные колебания потенциала являются следствием недостаточной сплошности наносимого полимерсодержащего слоя, в результате чего на некоторых локальных участках значения потенциала не отличаются от значений, полученных для ПЭО-покрытия. При двукратном нанесении УПТФЭ потенциал плавно увеличивается от  $-0,95$  до  $-0,62$  В (рис. 5). Наиболее высокий потенциал ( $-0,25$  В) зафиксирован для полимерсодержащего слоя, сформированного трехкратным нанесением фторполимера (рис. 5). Отметим, что для КП-3х также получены самые высокие среди всех композиционных покрытий значения стационарного потенциала в течение 900 с (рис. 5). Повышение потенциала и его стабильность во времени являются результатом заполнения пористой части базового ПЭО-слоя и формирования на поверхности КП-2х и КП-3х ровного полимерсодержащего слоя с наименьшим количеством дефектов (рис. 2 в, з).

Коррозионные свойства образцов были исследованы методом потенциодинамической поляризации (рис. 6). Отметим, что формирование на поверхности магниевого сплава ПЭО-покрытия существенно снижает плотность тока коррозии  $I_c$  и повышает поляризационное сопротивление  $R_p$  (рис. 6, табл. 1), что позволяет значительно снизить коррозию обрабатываемого материала. Оценка данных электрохимических испытаний свидетельствует о положительном влиянии внедрения в состав композиционного покрытия политетрафторэтилена (рис. 6, табл. 1). Согласно представленным данным,

Коррозионные свойства образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$E_c$ , В	$\beta_a$ , мВ/декада	$-\beta_c$ , мВ/декада	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
Без покрытия	-1,61	129	72	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^3$
ПЭО-покрытие	-1,51	157	128	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^5$
КП-1х	-0,74	440	309	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^7$
КП-2х	-0,53	516	281	$7,0 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^8$
КП-3х	-0,48	232	163	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^8$

Примечание.  $E_c$  – коррозионный потенциал,  $\beta_c$  и  $\beta_a$  – константы Тафеля катодного и анодного участков поляризационной кривой соответственно,  $I_c$  – плотность тока коррозии,  $R_p$  – поляризационное сопротивление.

однократное нанесение УПТФЭ снижает плотность тока коррозии на 2 порядка в сравнении с ПЭО-покрытием (рис. 6, табл. 1). Повышение кратности обработки фторполимером (КП-2х) приводит к повышению поляризационного сопротивления более чем в 3 раза в сравнении с КП-1х (рис. 6, табл. 1). Наиболее высокие защитные свойства продемонстрировали образцы с трехкратным нанесением УПТФЭ. Для полимерсодержащих слоев на этих образцах плотность тока коррозии снижается, а поляризационное сопротивление повышается более чем на 6 порядков в сравнении с магниевым сплавом без покрытия и на 3 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (рис. 6, табл. 1).

Данные электрохимической импедансной спектроскопии представлены в виде диаграмм Боде (зависимости модуля импеданса  $|Z|$  и фазового угла  $\theta$  от частоты  $f$ ) и Найквиста (зависимость мнимой части импеданса  $Z''$  от действительной части импеданса  $Z'$ ). Исходя из анализа результатов ЭИС, можно сделать вывод, что формирование на поверхности магниевых сплавов ПЭО-покрытия приводит к увеличению значений модуля импеданса на низких частотах  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  почти на 2 порядка (рис. 7, а, табл. 2). Наличие же в составе композиционного покрытия фторполимера приводит к увеличению  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  более чем на 2 порядка в сравнении с базовым ПЭО-покрытием (рис. 7, а, табл. 2). Двукратная обработка композиционного слоя ультрадисперсным политетрафторэтиленом повышает значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  в 28 раз по сравнению с КП-1х (рис. 7, а, табл. 2). Наиболее высокие значения модуля импеданса были получены для полимерсодержащих слоев, обработанных фторполимерным материалом трехкратно. Для этого типа покрытий  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  равен  $7,6 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , т.е. более чем на 6 порядков выше, чем для магниевых сплавов без покрытия ( $0,7 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ) (рис. 7, а, табл. 2). Существенное повышение значений  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  для композиционных покрытий в сравнении с ПЭО-слоем является следствием запечатывания фторорганическим материалом пор и дефектов базового ПЭО-покрытия (рис. 2, 4).

На графике зависимости фазового угла от частоты для образца без покрытия присутствует перегиб в области средних частот с минимумом около  $-50^\circ$  (рис. 7, б). На низких частотах данный график уходит в область положительных значений (рис. 7, б). Диаграмма Найквиста для данного образца характеризуется емкостной полуокружностью в области

Таблица 2

Расчетные параметры элементов ЭЭС для образцов с различными видами поверхностной обработки

Вид покрытия	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_1$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$	
			$Q_1$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_1$		$Q_2$ , (Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup> )	$n_2$
Без покрытия	$0,7 \cdot 10^3$	–	–	–	656,0	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,77
ПЭО-покрытие	$5,1 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,82	$3,7 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,64
КП-1х	$1,2 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	0,86	$1,8 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^{-8}$	0,55
КП-2х	$3,4 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,95	$3,5 \cdot 10^8$	$7,3 \cdot 10^{-9}$	0,71
КП-3х	$7,6 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	0,91	$1,8 \cdot 10^9$	$7,1 \cdot 10^{-9}$	0,83

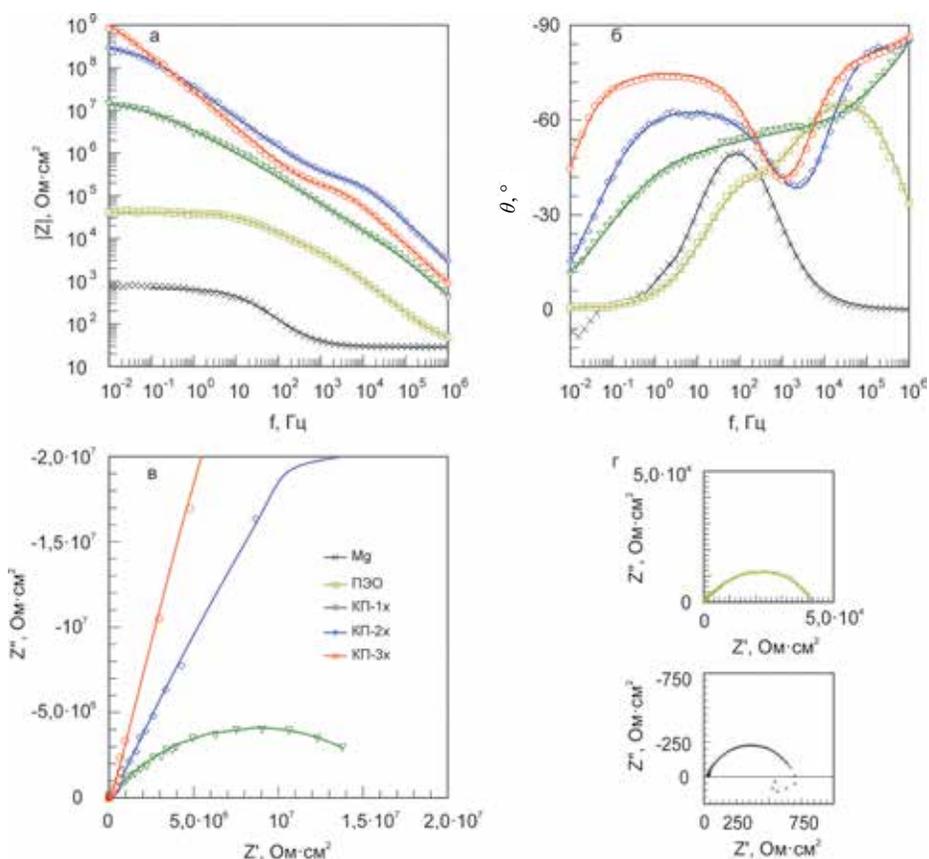


Рис. 7. Диаграмма Бодэ (изменение модуля импеданса  $|Z|$  (а) и фазового угла  $\theta$  (б) от частоты  $f$ ) и диаграммы Найквиста (в, з) для образцов магниевого сплава после различной поверхностной обработки. Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными моделями

средних и высоких частот и индуктивной полуокружностью на низких частотах (рис. 7, з). Присутствие емкостной составляющей является следствием сопротивления переносу заряда на границе металл / электролит, а также емкости двойного электрического слоя. Присутствие индуктивной части объясняется адсорбцией промежуточных продуктов в ходе протекания коррозии [3]. Отметим, что электрохимическое поведение образца на низких частотах было невоспроизводимым, что, вероятно, вызвано разрушением образца в ходе питтинговой коррозии. В связи с этим область частот, используемая для анализа и моделирования экспериментальных данных, была намеренно ограничена, что является распространенной практикой при импедансных исследованиях [3]. Таким образом, спектр магниевого сплава без покрытия был смоделирован с применением простой ЭЭС с одной  $R_2-CPE_2$  цепочкой, где  $R_2$  – это сопротивление переносу заряда, а  $CPE_2$  – емкость двойного электрического слоя (рис. 8, а).

Для моделирования экспериментальных импедансных данных в настоящей работе использован элемент постоянной фазы  $CPE$  (constant phase element) вместо идеальной емкости [14]. Использование  $CPE$  в эквивалентных электрических схемах обусловлено гетерогенностью исследуемых систем. Импеданс  $CPE$  можно выразить при помощи формулы:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}, \quad (6)$$

где  $\omega$  – угловая частота ( $\omega = 2\pi f$ ),  $j$  – мнимая единица,  $n$  – экспоненциальный коэффициент,  $Q$  – частотно независимый параметр.

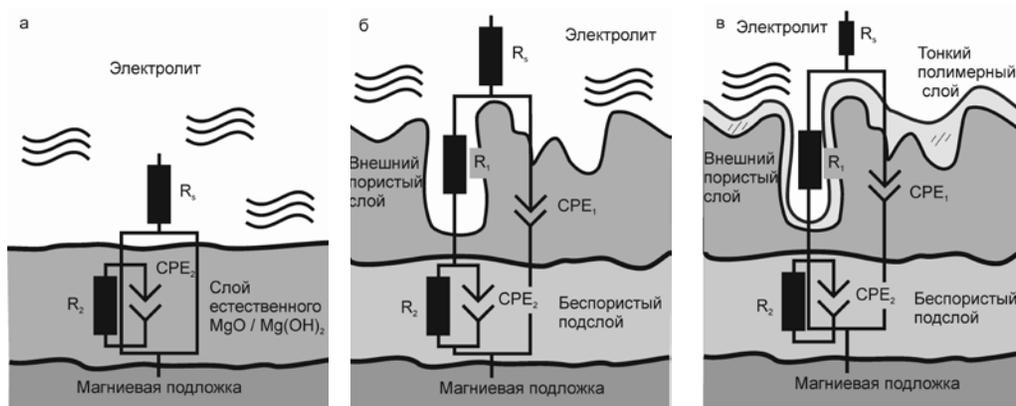


Рис. 8. Модели структуры покрытий и соответствующие эквивалентные электрические схемы, применяемые для моделирования экспериментальных импедансных данных: одно- $R$ - $CPE$ -цепочечная (а) для магниевого сплава МА8 без покрытия, двух- $R$ - $CPE$ -цепочечная для ПЭО-покрытия (б) и композиционных покрытий (в)

График зависимости фазового угла от частоты для образца с ПЭО-покрытием имеет два перегиба, один из которых расположен в высокочастотной области с минимумом около  $-60^\circ$ , а второй – в области средних частот с минимумом около  $-40^\circ$  (рис. 7, б). На диаграмме Найквиста образца с ПЭО-слоем также имеются две полуокружности емкостного характера – в области средних и высоких частот (рис. 7, з). Наличие двух временных констант на данных диаграммах объясняется структурой ПЭО-покрытия. Как известно [15], ПЭО-покрытие состоит из двух слоев: внешнего пористого слоя (временная константа в высокочастотной области) и тонкого внутреннего практически беспористого подслоя (временная константа в среднечастотной области). Для описания приведенной зависимости была использована ЭЭС с двумя  $R$ - $CPE$  цепочками (рис. 8, б). Здесь  $R_1$ - $CPE_1$  элемент описывает внешнюю пористую часть ПЭО-покрытия, а  $R_2$ - $CPE_2$  элемент – внутреннюю беспористую.

Спектр композиционных покрытий также содержит две временные константы (рис. 7, б, в). Для КП-1х эти константы практически сливаются, однако, так же как и для КП-2х и КП-3х, расположены в высокочастотной и низкочастотной областях (рис. 7, б, в). Отметим, что перегибы на графиках полимерсодержащих слоев расположены выше, чем у базового ПЭО-слоя (рис. 7, б). На диаграмме Найквиста для различных видов покрытий значения  $Z'$  и  $Z''$  возрастают в ряду: ПЭО-покрытие  $\rightarrow$  КП-1х  $\rightarrow$  КП-2х  $\rightarrow$  КП-3х (рис. 7, в, з). В совокупности данные, приведенные на рис. 7, свидетельствуют об улучшении коррозионной стойкости композиционных покрытий в сравнении с ПЭО-слоем. Для описания переноса заряда на границе раздела электролит / полимерсодержащее покрытие была использована двух- $R$ - $CPE$ -цепочечная ЭЭС, как и для базового ПЭО-покрытия. При этом  $R_1$ - $CPE_1$  элемент описывает внешнюю пористую часть композиционного покрытия, заполненную полимером, а  $R_2$ - $CPE_2$  элемент – внутреннюю беспористую часть (рис. 8, в).

Анализ динамики расчетных параметров эквивалентных электрических схем свидетельствует о существенном влиянии способа формирования покрытий на перенос заряда на границе раздела электрод / электролит. После нанесения фторполимерного материала на базовый ПЭО-слой наблюдается существенное возрастание сопротивления внешнего пористого слоя  $R_1$ , при этом значения  $Q_1$  уменьшаются (табл. 2). Наблюдается также увеличение значений  $n_1$ , что свидетельствует о повышении гомогенности покрытия. Отметим, что для КП-2х были зафиксированы более высокие значения  $R_1$  и  $n_1$  и меньшие значения  $Q_1$  в сравнении с КП-3х (табл. 2). Вероятно, это является следствием уменьшения глубины пор в результате их заполнения полимером для КП-3х в сравнении с КП-2х. Значение сопротивления  $R_2$  беспористого подслоя возрастает при увеличении кратности обработки базового ПЭО-покрытия фторполимером (табл. 2). При этом также наблюдается

постепенное снижение значений  $Q_2$  в результате проникновения полимера в поры ПЭО-слоя и увеличения его толщины (табл. 2). Увеличение параметра  $n_2$  (показателя степени, определяющего частотную зависимость) в ряду КП-1х → КП-2х → КП-3х подтверждает большую однородность формируемого беспористого подслоя вследствие проникновения полимера ко дну пор в ходе термической обработки (табл. 2).

С целью исследования коррозионной стойкости композиционных покрытий к долговременному воздействию агрессивной среды образцы выдерживались в 3%-м растворе NaCl в течение 24 ч.

Оценка изменения значений модуля импеданса, измеренного на частоте  $f=0,01$  Гц, после 5, 10 и 24 ч выдержки свидетельствует о сохранении высоких защитных свойств у полимерсодержащих слоев: значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  более чем на 2 порядка превосходят значения, полученные для базового ПЭО-покрытия после 15 мин выдержки (рис. 7, 9, табл. 2, 3). Отметим, что вне зависимости от времени выдержки коррозионная стойкость покрытий возрастает в ряду: КП-1х → КП-2х → КП-3х (рис. 9), что является следствием увеличения толщины полимерного слоя и, как следствие, защитных свойств композиционного покрытия.

Однако изменения в значениях  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  для каждого вида композиционного покрытия различны. Так, для КП-1х в первые 5 ч выдержки  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  возрастает до  $1,6 \cdot 10^7$ , а затем постепенно снижается (рис. 9, а, в, д). Вероятно, значения модуля импеданса повышаются в первые 5 ч эксперимента вследствие образования в некоторых не полностью запечатанных полимером порах покрытия продуктов коррозии, которые частично блокируют поры, тем самым уменьшая доступ агрессивной среды к подложке. Схожая тенденция наблюдается также для КП-2х и КП-3х (рис. 9, а, в, д). Однако для данных покрытий наибольшие значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  зафиксированы после 10 ч выдержки, что свидетельствует об образовании продуктов коррозии на более позднем этапе эксперимента и, как следствие, о более высокой коррозионной стойкости этих образцов (рис. 9, а, в, д).

На графиках зависимостей фазового угла  $\theta$  от частоты  $f$  для всех композиционных слоев хорошо различимы две временные константы в высокочастотной и среднечастотной областях (рис. 9, а, в, д). В табл. 3 представлены расчетные параметры применяемой ЭЭС. Для композиционного покрытия, полученного путем однократного распыления УПТФЭ, наблюдается постепенное снижение значений сопротивления пористого слоя  $R_1$  и увеличения  $Q_1$  с увеличением времени выдержки в 3%-м растворе NaCl (табл. 3), что объясняется постепенным проникновением электролита в поры покрытия и протеканием коррозионного процесса. Также наблюдается снижение  $n_1$  (табл. 3), что указывает на увеличение гетерогенности покрытия в результате образования продуктов коррозии. Аналогичная тенденция сохраняется и для  $R_2$  (сопротивление внутреннего подслоя покрытия) и  $Q_2$  (аналога емкости внутреннего подслоя покрытия) (табл. 3).

Полимерсодержащее покрытие, сформированное двукратной обработкой фторполимером, имело после 10 ч выдержки наибольшие значения параметра  $R_1$  ( $1,1 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ) и  $n_1$  и наименьшие –  $Q_1$  (табл. 3). Наибольшие значения  $R_2$  и  $n_2$ , как и наименьшие значения  $Q_2$ , также были получены после 10 ч нахождения образцов в электролите. Такое изменение параметров ЭЭС, описывающих поведение заряда на границе электролит / композиционный слой, по всей видимости, является следствием образования продуктов коррозии, частично снижающих доступ электролита к материалу подложки.

Для КП-3х, как и для КП-2х, наиболее высокие значения расчетных параметров эквивалентной схемы также наблюдаются после 10 ч нахождения в коррозионной среде (табл. 3), что объясняется схожим механизмом протекания процесса коррозии для обоих видов композиционных покрытий.

Отметим, что, несмотря на некоторое снижение коррозионных свойств композиционных слоев, все они, вне зависимости от кратности нанесения, продемонстрировали высокие значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  более чем на 2 и 4 порядка превосходящие значения данного показателя для ПЭО-покрытия и магниевого сплава без покрытия соответственно (рис. 7, 9, табл. 2, 3).

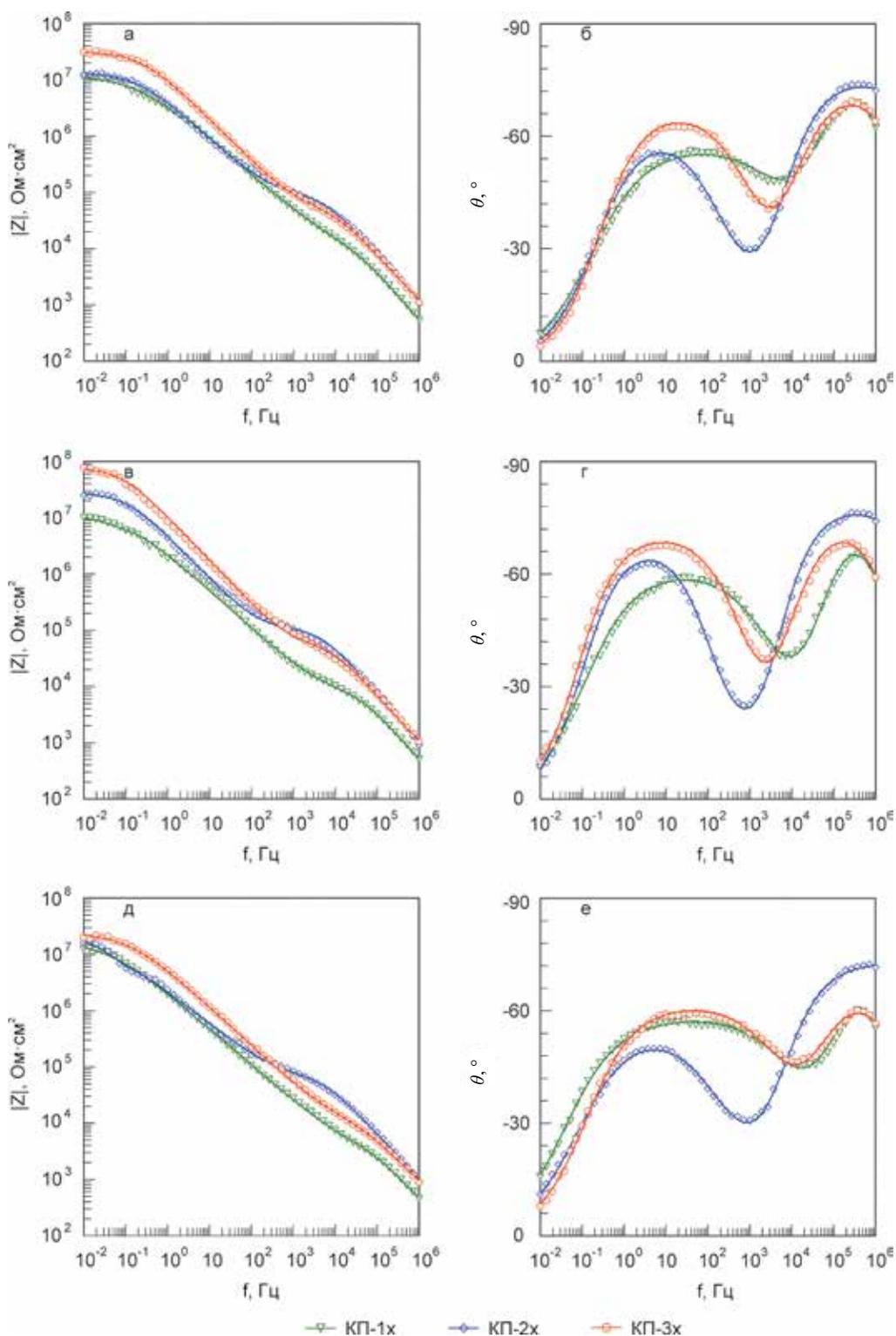


Рис. 9. Диаграммы Бode (изменение модуля импеданса  $|Z|$  (а, в, д) и фазового угла  $\theta$  (б, г, е) от частоты  $f$ ) для образцов с композиционными покрытиями после выдержки различной длительности в 3%-м растворе NaCl: 5 ч (а, б), 10 ч (в, г), 24 ч (д, е). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с предложенными моделями

Расчетные параметры эквивалентных электрических схем для образцов с композиционными покрытиями после выдержки различной длительности в 3%-м растворе NaCl

Вид покрытия	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$ Ом·см <sup>2</sup>	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_1$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$CPE_2$	
			$Q_1$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_1$		$Q_2$ , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup> ·с <sup>n</sup>	$n_2$
5 ч							
КП-1х	$1,6 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	0,89	$1,2 \cdot 10^7$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	0,62
КП-2х	$1,8 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	0,84	$1,4 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,70
КП-3х	$3,1 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	0,82	$3,2 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	0,74
10 ч							
КП-1х	$1,4 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	0,89	$1,1 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,67
КП-2х	$2,5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,87	$2,8 \cdot 10^7$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	0,77
КП-3х	$7,5 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	0,84	$7,8 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	0,78
24 ч							
КП-1х	$1,2 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	0,86	$1,7 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,63
КП-2х	$1,6 \cdot 10^7$	$7,5 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,81	$1,2 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,62
КП-3х	$2,0 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^{-9}$	0,78	$2,4 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	0,67

## Выводы

Композиционные покрытия были сформированы на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования с последующим нанесением фторполимера путем распыления спиртовой суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена.

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии свидетельствует о снижении пористости поверхностного слоя с 18 до 2 % после трехкратной обработки базового ПЭО-покрытия политетрафторэтиленом.

Методами энергодисперсионного и рентгенофазового анализов установлено, что композиционное покрытие состоит из магния, кислорода, кремния, фтора, входящих в состав таких соединений, как оксид магния, силикат магния, фторид магния и политетрафторэтилен. Подтверждено внедрение полимера в поры ПЭО-слоя.

Полученное трехкратной обработкой полимером покрытие снижает плотность тока коррозии более чем на 3 порядка ( $3,4 \cdot 10^{-11}$  А/см<sup>2</sup>) в сравнении с базовым ПЭО-слоем ( $2,5 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>) и более чем на 6 порядков в сравнении с магниевым сплавом без покрытия ( $5,3 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>). Полимерсодержащие слои обладают достаточной коррозионной устойчивостью при нахождении в коррозионной среде в течение суток: значения  $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$  композиционных покрытий более чем на 2 и 4 порядка превосходят значения данного показателя для ПЭО-покрытия и магниевое сплава без покрытия соответственно.

Авторы выражают искреннюю благодарность свои коллегам: старшему научному сотруднику к.х.н. А.К. Цветникову за синтез ультрадисперсного политетрафторэтилена и заведующему лабораторией рентгеноструктурного анализа к.х.н. А.В. Герасименко за проведение рентгенофазового анализа образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Aliofkhaezai M., Sabour Rouhaghdam A., Shahrazi T. Abrasive wear behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation // Surf. Coatings Technol. 2010. Vol. 205. P. S41–S46.
2. Ansari M.I., Thakur D.S.G. Improvement of wear resistance of AZ91 magnesium alloy by electroless Ni-P coatings with influence of surfactant // Mater. Today Proc. 2017. Vol. 4. P. 9870–9874.
3. Arrabal R., Mota J.M., Criado A., Pardo A., Mohedano M., Matykina E. Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy // Surf. Coatings Technol. 2012. Vol. 206. P. 4692–4703.

4. Barati Darband G., Aliofkhaezrai M., Hamghalam P., Valizade N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications // *J. Magnes. Alloy*. 2017. Vol. 5. P. 74–132.
5. Birbilis N., Easton M.A., Sudholz A.D., Zhu S.M., Gibson M.A. On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys // *Corros. Sci.* 2009. Vol. 51. P. 683–689.
6. Castellanos A., Altube A., Vega J.M., García-Lecina E., Díez J.A., Grande H.J. Effect of different post-treatments on the corrosion resistance and tribological properties of AZ91D magnesium alloy coated PEO // *Surf. Coatings Technol.* 2015. Vol. 278. P. 99–107.
7. Cui S., Han J., Du Y., Li W. Corrosion resistance and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on metal matrix composites // *Surf. Coatings Technol.* 2007. Vol. 201. P. 5306–5309.
8. Dehnavi V., Binns W.J., Noël J.J., Shoesmith D.W., Luan B.L. Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy*. 2018. Vol. 6. P. 229–237.
9. Fouhaili B.E.L., Dietlin C., Allonas X., Ibrahim A., Delaite C., Croutxé-Barghorn C. Study and optimization of water repellence stability in fluoroacrylate photopolymers // *Prog. Org. Coatings*. 2014. Vol. 77. P. 1030–1036.
10. Fuchs-Godec R., Zerjav G. Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E – ( $\alpha$ -tocopherol) as green inhibitor // *Corros. Sci.* 2015. Vol. 97. P. 7–16.
11. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: *In vitro* corrosion studies // *Surf. Coatings Technol.* 2013. Vol. 234. P. 132–142.
12. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Tsvetnikov A.K., Minaev A.N. Charge transfer at the antiscale composite layer-electrolyte interface // *Prot. Met.* 2007. Vol. 43. P. 667–673.
13. Gnedenkov S.V. Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Buznik V.M., Kichigina G.A., Kushch P.P. Composite coatings formed by plasma electrolytic oxidation and using telomeric tetrafluoroethylene solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. P. 975–986.
14. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Buznik V.M. Composite coatings formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethylene telomers // *Surf. Coatings Technol.* 2018. Vol. 346. P. 53–62.
15. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 175–185.
16. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalyi I.E., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Ryabov D.K., Buznik V.M. Formation and properties of composite coatings on aluminum alloys // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62. P. 1–11.
17. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V. Formation of protective composite coatings on magnesium alloy using the method of plasma electrolytic oxidation and telomeric solution // *Tsvetnye Metall.* 2015. N 9. P. 78–82.
18. Gnedenkov S.V., Khisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // *Surf. Coatings Technol.* 2010. Vol. 204. P. 2316–2322.
19. Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 336. P. 88–113.
20. Gu Y., Chen C.F., Bandopadhyay S., Ning C., Zhang Y., Guo Y. Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. P. 6116–6126.
21. Guo L., Wu W., Zhou Y., Zhang F., Zeng R., Zeng J. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. Vol. 34. P. 1455–1466.
22. Henry F., Renaux F., Coppée S., Lazzaroni R., Vandecasteele N., Reniers F., Snyders R. Synthesis of superhydrophobic PTFE-like thin films by self- nanostructuration in a hybrid plasma process // *Surf. Sci.* 2012. Vol. 606. P. 1825–1829.
23. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavyi V.G., Savchenko N.N., Pavlov A.D., Mashtalyar D.V., Bouznik V.M. Characteristics of the structure and properties of low-temperature fractions recovered from the powder ultradispersed polytetrafluoroethylene by sublimation // *J. Fluor. Chem.* 2013. Vol. 156. P. 246–252.
24. Ilanaganar E., Anbuselvan S. Wear mechanisms of AZ31B magnesium alloy during dry sliding condition // *Mater. Today Proc.* 2018. Vol. 5. P. 628–635.
25. Lee K.M., Ko Y.G., Shin D.H. Microstructural characteristics of oxide layers formed on Mg-9 wt%Al-1 wt%Zn alloy via two-step plasma electrolytic oxidation // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 615. P. S418–S422.
26. Li S., Zhu M., Liu J., Yu M., Wu L., Zhang J., Liang H. Enhanced tribological behavior of anodic films containing SiC and PTFE nanoparticles on Ti6Al4V alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 316. P. 28–35.
27. Liu G., Tang S., Li D., Hu J. Self-adjustment of calcium phosphate coating on micro-arc oxidized magnesium and its influence on the corrosion behaviour in simulated body fluids // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 79. P. 206–214.
28. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Protective Composite Coatings Formed on Mg Alloy Surface by PEO Using Organofluorine Materials // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 661–667.
29. Němcová A., Skeldon P., Thompson G.E., Morse S., Čížek J., Pacal B. Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 82. P. 58–66.
30. Tu W., Cheng Y., Wang X., Zhan T., Han J., Cheng Y. Plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy in aluminate-tungstate electrolytes and the coating formation mechanism // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 725. P. 199–216.
31. Zhang X., Aliasghari S., Němcová A., Burnett T.L., Kuběna I., Šmíd M., Thompson G.E., Skeldon P., Withers P.J. X-ray computed tomographic investigation of the porosity and morphology of plasma electrolytic oxidation coatings // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8. P. 8801–8810.

А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, Д.В. МАШТАЛЯР,  
В.С. ЕГОРКИН, И.Е. ВЯЛЫЙ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

## Композиционные покрытия нового поколения с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов

*Разработан новый способ формирования с использованием метода плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) композиционных покрытий с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов (на примере сплава МА8). Исследованы электрохимические свойства таких покрытий. Установлено влияние ингибитора коррозии, импрегнированного в поры поверхностного слоя, на защитные свойства покрытий в коррозионно-активной среде. Дополнительная защита была достигнута посредством контролируемого запечатывания полимером пор покрытий. Установлено, что обработка полимером ПЭО-слоя не снижает эффективность работы ингибитора. Сформированные защитные композиционные полимер- и ингибиторсодержащие покрытия снижают плотность тока коррозии магниевых сплавов в 3%-м растворе NaCl до трех порядков, предопределяя перспективу создания покрытий нового поколения, существенно расширяющих область применения электрохимически активных материалов.*

*Ключевые слова:* магниевый сплав, плазменное электролитическое оксидирование, ингибитор коррозии, самозалечивание, защитные покрытия.

New generation composite coatings with the function of «active» corrosion protection of magnesium alloys. A.S. GNEDENKOV<sup>1</sup>, S.L. SINEBRYUKHOV<sup>1</sup>, D.V. MASHTALYAR<sup>1, 2</sup>, V.S. EGORKIN<sup>1</sup>, I.E. VYALIY<sup>1</sup>, S.V. GNEDENKOV<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok; <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok).

*A new method of the formation of composite coatings with the function of «active» corrosion protection of magnesium alloys was developed using plasma electrolytic oxidation method (PEO). The electrochemical properties of these protective coatings formed on MA8 magnesium alloy were studied. The effect of corrosion inhibitor impregnated into pores of the surface layer on the coating protective properties in a corrosive medium was established. Additional protection was achieved using controllable pore sealing by polymer. It was established that polymer treatment of the PEO-layer does not reduce the inhibitor efficiency. The formed protective composite polymer- and inhibitor-containing coatings decrease the corrosion current density of the magnesium alloy in a 3 % NaCl solution up to three orders of magnitude. This predetermines the prospects of new generation coatings formation that sufficiently expand the application field of electrochemically active materials.*

*Key words:* magnesium alloy, plasma electrolytic oxidation, corrosion inhibitor, self-healing, protective coatings.

---

\*ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ЕГОРКИН Владимир Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ВЯЛЫЙ Игорь Евгеньевич – младший научный сотрудник, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток); МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, доцент (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток).

\*E-mail: asg17@mail.com

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» (проекты № 18-5-055, № 18-3-3-001, № 18-3-002). Рентгенофазовый анализ образцов проведен в рамках государственного заказа Института химии ДВО РАН (государственное задание № 0265-2019-0001).

## Введение

Коррозия является серьезной проблемой для различных отраслей промышленности, где металлы и сплавы используются в качестве конструкционных и функциональных материалов. Это одна из основных причин энергетических и материальных затрат, возникающих в течение срока службы многих деталей и устройств в различных сферах промышленного использования [3, 4]. Чтобы снизить сумму ущерба от коррозионной деградации материалов, необходимо разработать технологии их антикоррозионной защиты, которые позволят не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемого изделия (в том числе обеспечить стабильную работу в агрессивных средах: в морской воде, соляном тумане, при повышенной влажности и т.д.), но и расширить область практического применения функциональных и конструкционных материалов.

Одной из распространенных стратегий защиты металлических деталей от коррозии является применение защитных покрытий. Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) занимает лидирующую позицию в этом направлении [2, 5, 11]. Слои, сформированные с помощью данного метода, обладают высокой химической стойкостью и снижают доступ среды к подложке защищаемого материала [8]. ПЭО-покрытие имеет развитую морфологическую структуру, а также большое количество пор различного размера в поверхностном слое, которые могут служить резервуаром для импрегнирования различных функциональных веществ, например ингибиторов коррозии или биоактивных, биоинертных соединений [6]. Установлено, что заполнение пористой части ПЭО-слоя полимерным материалом позволяет формировать композиционные полимерсодержащие покрытия с высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами [7]. Однако такие слои обеспечивают только «пассивную» защиту материала, и, в случае нарушения целостности, коррозионный процесс будет протекать под покрытием, постепенно разрушая подложку, что в конечном итоге приведет к деградации обработанного изделия. Избежать этого позволяют покрытия с функцией «активной» коррозионной защиты. При формировании дефекта на поверхности такого покрытия образуется дополнительный барьерный слой в области повреждения, препятствующий дальнейшему развитию коррозии. Такие антикоррозионные покрытия в мировой научной практике получили название «самозалечивающихся», или самовосстанавливающихся (self-healing coatings) [6, 13].

На основе анализа литературных данных можно выделить два основных механизма самовосстановления защитных слоев в случае протекания коррозионного процесса: а) за счет образования продуктов коррозии, которые блокируют доступ агрессивной среды к активным центрам образца, б) за счет образования защитных слоев в результате активации органических или неорганических ингибиторов коррозии, присутствующих в составе исходного покрытия и вступающих в химическую реакцию с компонентами окружающей среды [14].

Следует отметить, что поры ПЭО-покрытия отвечают требованиям, предъявляемым к резервуарам для импрегнирования в них ингибиторов коррозии, им свойственны: 1) химическая и механическая стабильность, 2) совместимость с матрицей покрытия, 3) достаточная емкость, 4) эффективное хранение ингибитора, 5) способность высвобождать ингибитор при возникновении коррозионного процесса [12].

В предыдущих наших работах [5, 6] было получено самозалечивающееся покрытие на сплаве магния МА8, сформированное в силикатно-фторидном электролите с использованием метода ПЭО. Было установлено повышение защитных свойств ПЭО-покрытия за счет внедрения в его состав ингибитора коррозии – 8-оксихинолина (8ОХ), а также предложен механизм самозалечивания.

Для повышения коррозионных характеристик полученного покрытия и снижения неконтролируемого преждевременного выхода ингибитора в данной работе предлагается дополнительная модификация поверхности – формирование полимерного слоя на содержащем ингибитор 8ОХ ПЭО-покрытии. Такой слой посредством запечатывания полимером

пор поверхностного слоя, содержащих ингибитор, будет способствовать повышению коррозионной стойкости, а также обеспечивать направленное действие ингибитора при повреждении покрытия и нарушении его целостности. Для проверки данной гипотезы необходимо установление влияния операций создания композиционного слоя, а именно импрегнирования ингибитора и последующего формирования полимерного слоя, на коррозионные свойства защищаемого материала.

Создание слоя, надежно защищающего материал от коррозионной деградации, с учетом уникальных функциональных свойств сплавов магния (высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес [10]), может существенным образом продвинуть их использование в различных отраслях промышленности, от авиастроения и ракетостроения до медицины.

## Экспериментальная часть

Сплав магния МА8 (масс. %: 1,5 до 2,5 Mn; 0,15 до 0,35 Ce; Mg – остальное) был использован в качестве подложки для формирования покрытий. После шлифовки образцы обезжиривали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. Размер исследуемых образцов  $20 \times 20 \times 1$  мм.

В данной работе было сформировано две группы образцов с ПЭО-покрытиями.

Первая получена оксидированием с использованием биполярного режима в силикатно-фторидном (СФ) электролите ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15 г/л и NaF, 5 г/л), согласно методике, описанной в работах [1, 6]. Анодная составляющая обеспечивалась в потенциодинамическом режиме, при котором напряжение возрастало от 30 до 300 В со скоростью развертки 0,45 В/с. Катодная поддерживалась потенциостатически при 30 В. Длительность оксидирования составила 10 мин.

Вторая группа получена в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия (ГФ) ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P}$ ) $\text{Ca}_2$   $\text{H}_2\text{O}$ , 25 г/л; NaF, 5 г/л;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 8 г/л), с использованием импульсного биполярного режима ПЭО [9]. Анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при 380 В, катодная – в гальванодинамическом режиме, при котором плотность тока изменялась от 11 до 6 А со скоростью развертки тока 0,045 А/с. Время оксидирования 110 с.

Частота поляризующего сигнала для данных режимов ПЭО составляла 100 Гц (длительность импульса 10 мс, без пауз). Соотношение длительности анодного и катодного импульсов было равно 1. Коэффициент заполнения 50 %. Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Температура электролита составляла 15 °С.

После промывания деионизированной водой и сушки на воздухе магниевые сплавы с ПЭО-покрытием на поверхности обрабатывали водным раствором 8-оксихинолина,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ , который готовили путем его растворения в дистиллированной воде при температуре 90 °С с добавлением гидроксида натрия NaOH согласно методике, представленной в работах [5, 6].

После импрегнации ингибитора коррозии в состав покрытия поры ПЭО-слоя запечатывали полимером. Было получено два типа полимерсодержащего покрытия. Первое сформировано с использованием 15 масс. % суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) (Fogim, Россия) в изопропанол. Полимер импрегнировали в поры базового ПЭО-покрытия методом окунания. Образцы выдерживали в суспензии 15 с, высушивали при комнатной температуре в течение 15 мин и подвергали 15-минутной термообработке при 270 °С. Затем образцы охлаждали до 25 °С. В данной работе использовали однократную (1х) и трехкратную обработку (3х). Второй тип покрытия получали также методом окунания с применением 6%-й суспензии поливинлиденфторида (ПВДФ) (MTI Corporation, США) в N-метил-2-пирролидоне ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ ). Образцы выдерживали в растворе в течение 10 с, затем высушивали при 70 °С в течение 120 мин и охлаждали до 25 °С.

Исследуемые покрытия обозначены в работе как ПЭО + 8ОХ, ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1х, 3х), ПЭО + 8ОХ + ПВДФ. Для установления эффективности действия ингибитора коррозии были также получены образцы с покрытиями, не импрегнированными 8ОХ. Такие защитные слои обозначены как ПЭО, ПЭО + УПТФЭ (1х, 3х), ПЭО + ПВДФ.

Методами потенциодинамической поляризации (ПДП) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) были изучены свойства образцов с использованием электрохимической системы 12558WB (Solartron Analytical, UK), состоящей из электрохимического интерфейса SI 1287 и анализатора частотного отклика FRA 1255B, подключенных к компьютеру. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке Model K0235 Flat Cell (PAR, USA). Электрохимические свойства образцов изучали в 3%-м растворе хлорида натрия. Площадь поверхности, находящаяся в контакте с раствором, составляла 1 см<sup>2</sup>. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживали в растворе 15 мин. Скорость развертки потенциала при проведении потенциодинамической поляризации составила 1 мВ/с. Образцы поляризовали от потенциала  $E = E_k - 300$  мВ до  $E_k + 500$  мВ. Потенциал коррозии  $E_k$ , токи коррозии  $I_k$  и анодные и катодные тафелевские углы наклона поляризационной кривой,  $\beta_a$  и  $\beta_k$  соответственно, были рассчитаны с использованием метода Левенберга–Марквардта (в диапазоне потенциалов от  $E_k + 100$  мВ до  $E_k - 250$  мВ). Для записи импедансного спектра использовали возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с логарифмической разверткой 7 точек на декаду. Измерения и обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программного обеспечения CorrWare/ZPlot и CorrView/ZView соответственно. Для обеспечения надежности и воспроизводимости полученных экспериментальных данных тестировали три образца каждого типа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре SmartLab (Rigaku, Япония) с использованием источника  $\text{CuK}_\beta$  излучения. Сканирование выполняли при 140 мА и 42 кВ в диапазоне  $2\theta$  от 4 до 85° со скоростью 0,01 °/с.

## Результаты и обсуждение

С помощью электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации исследовали взаимное влияние ингибитора и полимера на защитные свойства покрытий, сформированных на сплаве магния МА8.

Анализ изменения коррозионных свойств, проведенный с помощью ЭИС, указывает на повышение значений модуля импеданса  $|Z|$  во всем частотном диапазоне при импрегнации 8-оксихинолина в состав покрытия, сформированного на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите и обработанного впоследствии полимером (рис. 1, 2). Модуль импеданса на частоте 0,02 Гц увеличился в 3–8 раз в зависимости от вида полимерной обработки базового ПЭО-покрытия (табл. 1). Зависимость фазового угла  $\theta$  от частоты указывает на изменение морфологии покрытия при обработке образцов ингибитором и полимером. Внешний вид импедансных спектров свидетельствует о наличии двух временных констант, отвечающих за внутренний беспористый слой и внешний пористый слой. В данной работе использовалась последовательно-параллельная эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), состоящая из двух  $R$ – $CPE$  цепочек. Детальное описание ЭЭС представлено в работе [6]. Анализ расчета параметров эквивалентных электрических схем (табл. 1) указывает на существенное повышение коррозионных свойств композиционных покрытий при добавлении 8ОХ. Сопротивление внешнего ( $R_1$ ) и внутреннего слоя ( $R_2$ ) покрытия возрастает, в то время как емкость данных слоев ( $Q$ ) уменьшается за счет увеличения их толщины при внедрении полимера и ингибитора. Общее сопротивление ( $R_1 + R_2$ ) для исследуемых композиционных слоев с 8ОХ возрастает от 1,5 до 27 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности его обработки.

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для образцов из сплава магния МА8 с различными видами покрытий, сформированных на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите

Тип покрытия	$CPE_1$		$R_{12}$ Ом · см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_{22}$ Ом · см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0.1 \text{ Гц}}$ Ом · см <sup>2</sup>
	$Q_1$ Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-2</sup> · с <sup>n</sup>	$n$		$Q_2$ Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-2</sup> · с <sup>n</sup>	$n$		
ПЭО + УПТФЭ (1х)	$2,3 \times 10^{-9}$	0,87	$1,2 \times 10^4$	$1,9 \times 10^{-8}$	0,67	$7,1 \times 10^6$	$7,6 \times 10^6$
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1х)	$1,2 \times 10^{-9}$	0,91	$1,4 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-8}$	0,48	$1,9 \times 10^8$	$5,8 \times 10^7$
ПЭО + УПТФЭ (3х)	$6,2 \times 10^{-10}$	0,92	$5,7 \times 10^5$	$5,9 \times 10^{-9}$	0,78	$2,0 \times 10^9$	$7,4 \times 10^8$
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (3х)	$1,5 \times 10^{-10}$	0,99	$7,0 \times 10^7$	$1,6 \times 10^{-10}$	0,50	$3,4 \times 10^9$	$3,4 \times 10^9$
ПЭО + ПВДФ	$1,1 \times 10^{-10}$	0,99	$4,1 \times 10^7$	$2,9 \times 10^{-9}$	0,45	$1,2 \times 10^9$	$4,8 \times 10^8$
ПЭО + 8ОХ + ПВДФ	$9,6 \times 10^{-11}$	0,98	$2,5 \times 10^8$	$5,0 \times 10^{-10}$	0,46	$1,3 \times 10^9$	$1,4 \times 10^9$

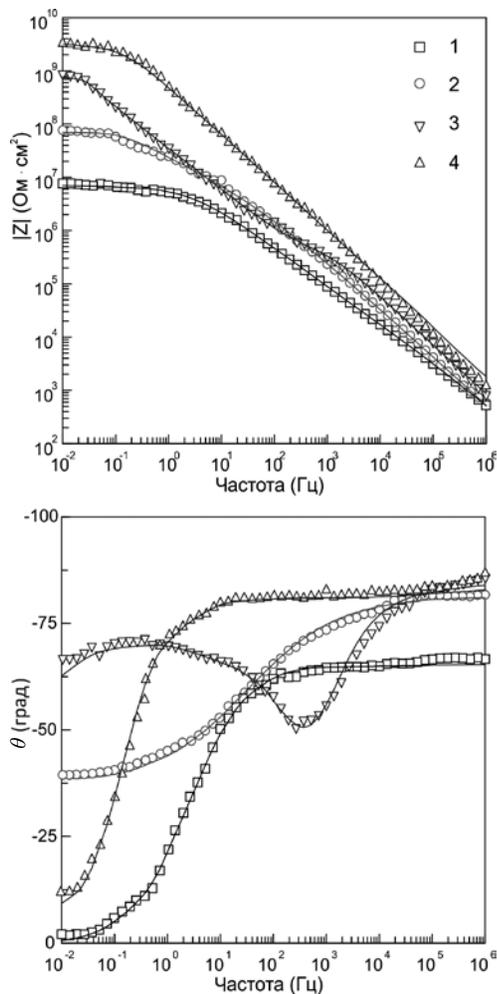


Рис. 1. Диаграммы Боде, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: 1 – однократная обработка УПТФЭ, 2 – импрегнирование 8ОХ + однократная обработка УПТФЭ, 3 – трехкратная обработка УПТФЭ, 4 – импрегнирование 8ОХ + трехкратная обработка УПТФЭ. Здесь и на рис. 2–5 символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые.

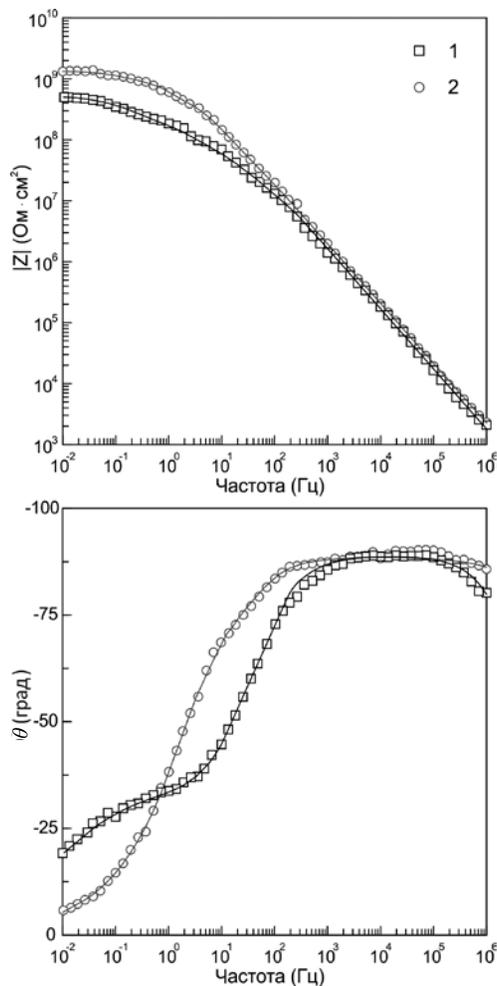


Рис. 2. Диаграммы Боде, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: 1 – обработка ПВДФ, 2 – импрегнирование 8ОХ + обработка ПВДФ

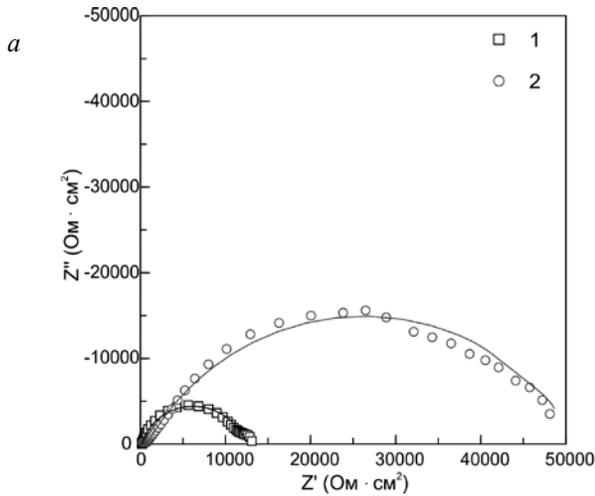


Рис. 3. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием, сформированным в ГФ-электролите: 1 – без 8ОХ, 2 – с 8ОХ

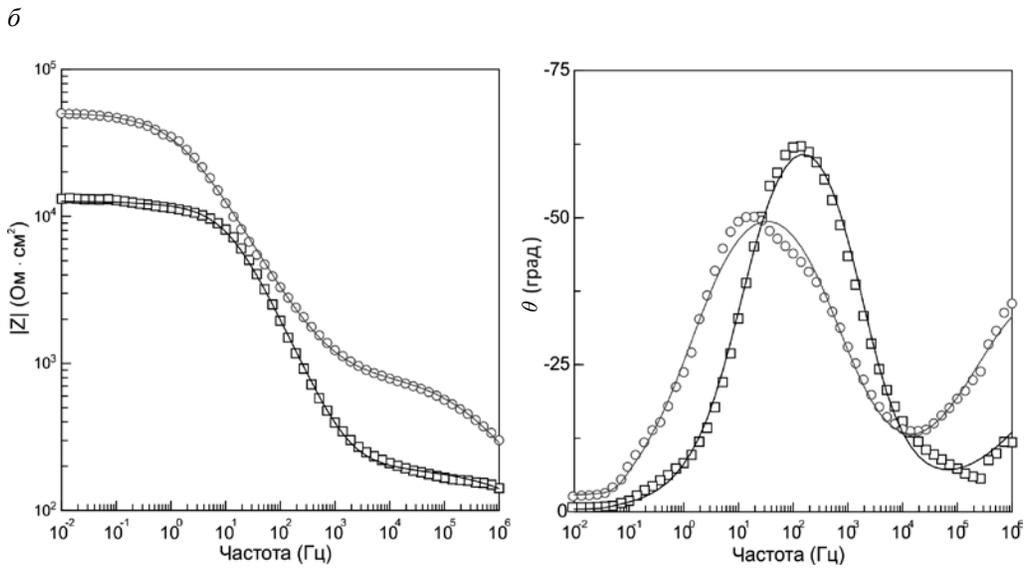


Таблица 2

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите

Тип покрытия	$CPE_1$		$R_1$ , Ом · см <sup>2</sup>	$CPE_2$		$R_2$ , Ом · см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0.1 \text{ Гц}}$ Ом · см <sup>2</sup>
	$Q_1$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-2</sup> · с <sup>n</sup>	$n$		$Q_2$ , Ом <sup>-1</sup> · см <sup>-2</sup> · с <sup>n</sup>	$n$		
ПЭО	$1,8 \times 10^{-6}$	0,46	$2,0 \times 10^2$	$2,1 \times 10^{-6}$	0,84	$1,2 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$
ПЭО + 8ОХ	$3,6 \times 10^{-7}$	0,57	$8,0 \times 10^2$	$4,1 \times 10^{-6}$	0,68	$5,1 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$
ПЭО + УПТФЭ (1x)	$2,4 \times 10^{-8}$	0,75	$2,8 \times 10^3$	$3,2 \times 10^{-7}$	0,55	$1,2 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1x)	$1,6 \times 10^{-10}$	0,94	$9,7 \times 10^5$	$9,3 \times 10^{-9}$	0,44	$1,8 \times 10^7$	$1,7 \times 10^7$
ПЭО + УПТФЭ (3x)	$1,3 \times 10^{-8}$	0,71	$4,5 \times 10^5$	$8,6 \times 10^{-8}$	0,69	$1,3 \times 10^6$	$1,7 \times 10^6$
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (3x)	$1,5 \times 10^{-10}$	0,90	$2,9 \times 10^6$	$6,1 \times 10^{-10}$	0,77	$4,9 \times 10^9$	$3,3 \times 10^9$
ПЭО + ПВДФ	$7,6 \times 10^{-11}$	0,97	$1,8 \times 10^6$	$2,2 \times 10^{-9}$	0,53	$8,1 \times 10^8$	$5,5 \times 10^8$
ПЭО + 8ОХ + ПВДФ	$6,3 \times 10^{-11}$	0,98	$4,9 \times 10^8$	$3,3 \times 10^{-10}$	0,60	$5,5 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$

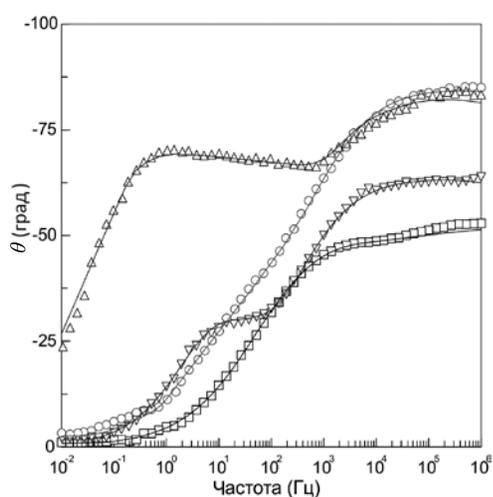
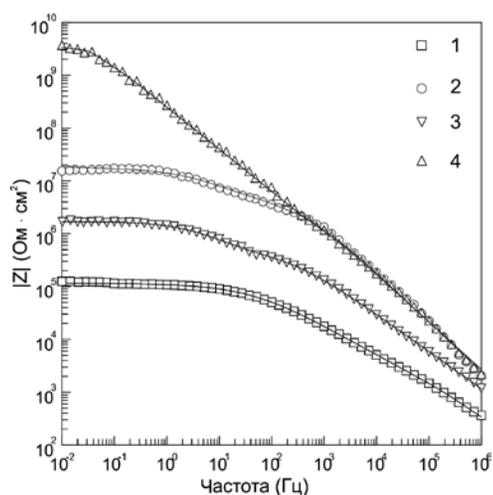


Рис. 4. Диаграммы Бode, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: 1 – однократная обработка УПТФЭ, 2 – импрегнирование 8ОХ + однократная обработка УПТФЭ, 3 – трехкратная обработка УПТФЭ, 4 – импрегнирование 8ОХ + трехкратная обработка УПТФЭ

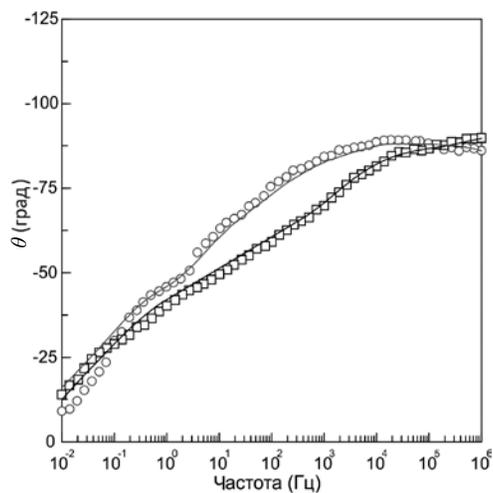
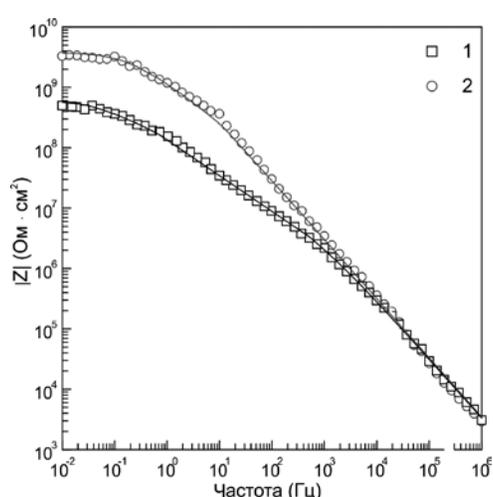


Рис. 5. Диаграммы Бode, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: 1 – обработка ПВДФ, 2 – импрегнирование 8ОХ + обработка ПВДФ

Импедансные спектры, записанные для системы покрытий, сформированных в ГФ-электролите (рис. 3–5), также указывают на положительное совместное действие ингибитора и полимера, повышающее защитные свойства антикоррозионных слоев. 8ОХ увеличивает коррозионную стойкость базового ПЭО-покрытия в 4 раза, при этом значение данного параметра для полимерсодержащих слоев возрастает от 6 до 1940 раз (табл. 2). Стоит отметить, что значение модуля импеданса  $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Hz}}$  для ГФ-покрытия с ингибитором и однократной обработкой УПТФЭ выше значения данного параметра для ГФ-покрытия без ингибитора с трехкратной обработкой УПТФЭ. Данный результат не был зафиксирован для соответствующих покрытий в СФ-системе, что обусловлено высокой пористостью (и, соответственно, более интенсивным внедрением в поры ингибитора) защитных слоев, сформированных в ГФ-электролите. Морфология данных ПЭО-слоев представлена в предыдущих работах [8, 9]. Учитывая, что поры поверхности являются контейнером для

ингибитора, концентрация ингибитора, импрегнированного в защитный слой, зависит от количества пор в покрытии.

Импедансные спектры, приведенные на рис. 3–5, были описаны с использованием ЭЭС, обозначенной выше. Результат моделирования данных спектров представлен в табл. 2. Изменение основных электрохимических параметров защитных слоев при добавлении ингибитора согласуется с тенденцией увеличения антикоррозионных свойств и эволюции морфологии покрытий, обозначенных для системы композиционных слоев, сформированных на базе СФ-электролита (табл. 1). Внедрение частиц 8ОХ в состав ПЭО-матрицы приводит к увеличению общего сопротивления внутреннего и внешнего слоев покрытий ( $R_1+R_2$ ) от 4 до 2800 раз.

Результаты анализа кривых, полученных методом ПДП (рис. 6, 7), согласуются с импедансными измерениями. Поляризационные кривые образцов с 8ОХ находятся в зоне

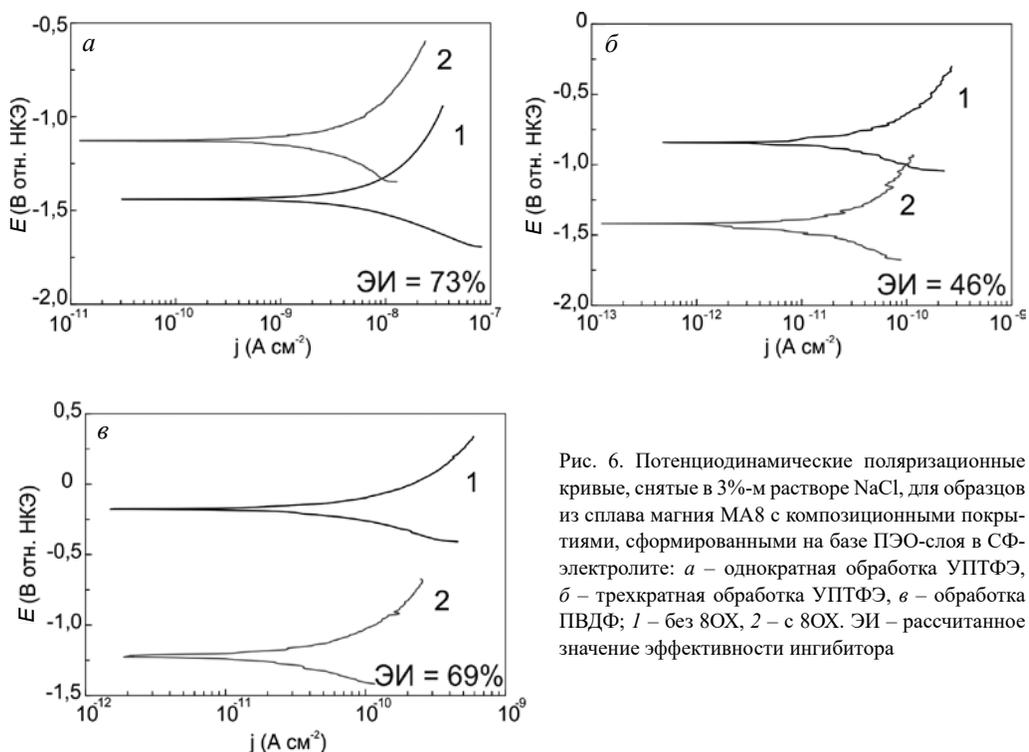


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: а – однократная обработка УПТФЭ, б – трехкратная обработка УПТФЭ, в – обработка ПВДФ; 1 – без 8ОХ, 2 – с 8ОХ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

Таблица 3

Основные электрохимические параметры образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите

Тип поверхности образца	$E_k$ , В отн. н.к.э.	$I_k$ , А/см <sup>2</sup>	$\beta_a$ , мВ/декада	$-\beta_k$ , мВ/декада
ПЭО + УПТФЭ (1х)	-1,44	$5,9 \times 10^{-9}$	373	213
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1х)	-1,13	$1,6 \times 10^{-9}$	367	315
ПЭО + УПТФЭ (3х)	-0,83	$1,8 \times 10^{-11}$	253	206
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (3х)	-1,43	$9,7 \times 10^{-12}$	242	275
ПЭО + ПВДФ	-0,18	$5,2 \times 10^{-11}$	300	253
ПЭО + 8ОХ + ПВДФ	-1,12	$1,6 \times 10^{-11}$	242	235

Примечание. Данные получены с использованием метода потенциодинамической поляризации в 3%-м растворе NaCl.

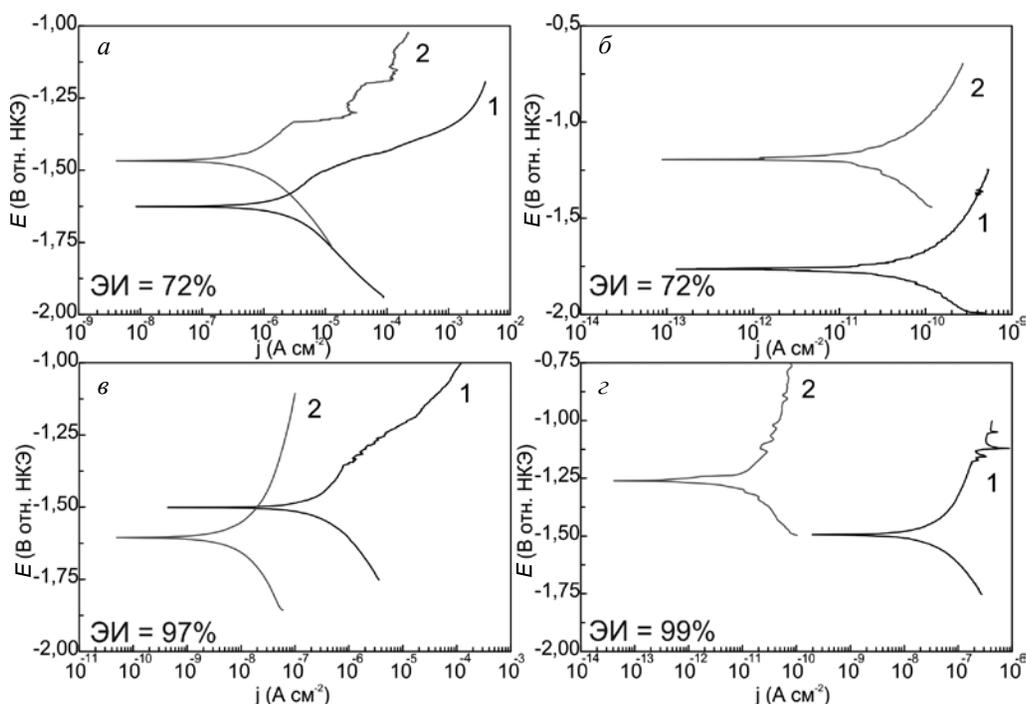


Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: а – базовое покрытие, б – обработка ПВДФ, в – однократная обработка УПТФЭ, г – трехкратная обработка УПТФЭ; 1 – без 8ОХ, 2 – с 8ОХ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

более низких токов по сравнению с кривыми образцов без добавления ингибитора. Токи коррозии для покрытий, сформированных в СФ (табл. 3) и ГФ (табл. 4) электролитах, уменьшаются в 2–4 раза и в 4–4500 раз соответственно. Аналогично результатам электрохимической импедансной спектроскопии наиболее интенсивное влияние ингибитора наблюдается для покрытий, сформированных в ГФ-электролите, за счет большей емкостной способности пористого слоя.

Таблица 4

Основные электрохимические параметры образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите

Тип поверхности образца	$E_{k^*}$ , В отн. н.к.э.	$I_{k^*}$ , А/см <sup>2</sup>	$\beta_a$ , мВ/декада	$-\beta_k$ , мВ/декада
ПЭО	-1,62	$2,2 \times 10^{-6}$	182	166
ПЭО + 8ОХ	-1,47	$6,2 \times 10^{-7}$	182	166
ПЭО + УПТФЭ (1х)	-1,50	$3,3 \times 10^{-7}$	285	198
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1х)	-1,61	$9,2 \times 10^{-9}$	280	254
ПЭО + УПТФЭ (3х)	-1,49	$4,2 \times 10^{-8}$	385	271
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (3х)	-1,24	$9,2 \times 10^{-12}$	353	282
ПЭО + ПВДФ	-1,76	$5,3 \times 10^{-11}$	290	285
ПЭО + 8ОХ + ПВДФ	-1,19	$1,5 \times 10^{-11}$	242	320

Примечание. Данные получены с использованием метода потенциодинамической поляризации в 3%-м растворе NaCl.

Согласно анализу полученных экспериментальных данных, наилучшими защитными свойствами среди исследованных образцов обладают композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные методом ПЭО с последующим импрегнированием ингибитора и трехкратной обработкой УПТФЭ.

После потенциодинамической поляризации был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 8). В составе покрытий, полученных в СФ- и ГФ-электролитах и импрегнированных ингибитором коррозии, установлено образование 8-оксихинолината магния ( $MgQ_2$ ), указывающего на взаимодействие ионов магния с 8ОХ, в результате чего происходит улучшение защитных свойств в сравнении с образцами без добавления 8ОХ. Остальные соединения ( $MgO$ ,  $Mg_2SiO_4$ ,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), представленные на РФА-диаграмме, отвечают за исходный состав ПЭО-покрытия.

Таким образом, установлено, что 8ОХ обеспечивает дополнительную коррозионную защиту магниевому сплаву МА8, обработанному методом ПЭО, формируя на его поверхности и в порах тонкий слой, который в последующем запечатывается полимерным материалом. При механическом повреждении такого композиционного слоя или естественной деградации покрытия и, соответственно, активации коррозионного процесса за счет контакта подложки материала с агрессивной средой происходит образование малорастворимого комплекса 8-оксихинолината магния (рис. 8). Это подтверждает результаты работ [5, 6]. Ингибирующий эффект основан на подавлении процесса растворения Mg в коррозионно-активных областях поверхности. Действие 8ОХ также связано с адсорбцией его молекул на поверхности материала, предотвращающей адсорбцию таких агрессивных ионов, как  $Cl^-$  и  $OH^-$ .

Для дополнительной оценки «активной» коррозионной защиты сплава была установлена эффективность действия ингибитора (ЭИ) согласно уравнению:  $ЭИ = ((i_{corr0} - i_{corr}) / i_{corr0}) \cdot 100 \%$ , где  $i_{corr0}$  и  $i_{corr}$  – плотность тока коррозии ( $A/cm^2$ ), полученная из анализа поляризационных кривых, для соответствующей системы покрытий без ингибитора и с добавлением ингибитора соответственно. Значение ЭИ представлено на ПДП-диаграммах, оно составляет 46–99 % для различных покрытий. Максимальное значение ЭИ, равное 97 и 99 %, свойственно покрытиям, сформированным в ГФ-электролите, с однократной и трехкратной обработкой УПТФЭ соответственно. Полученные результаты показывают

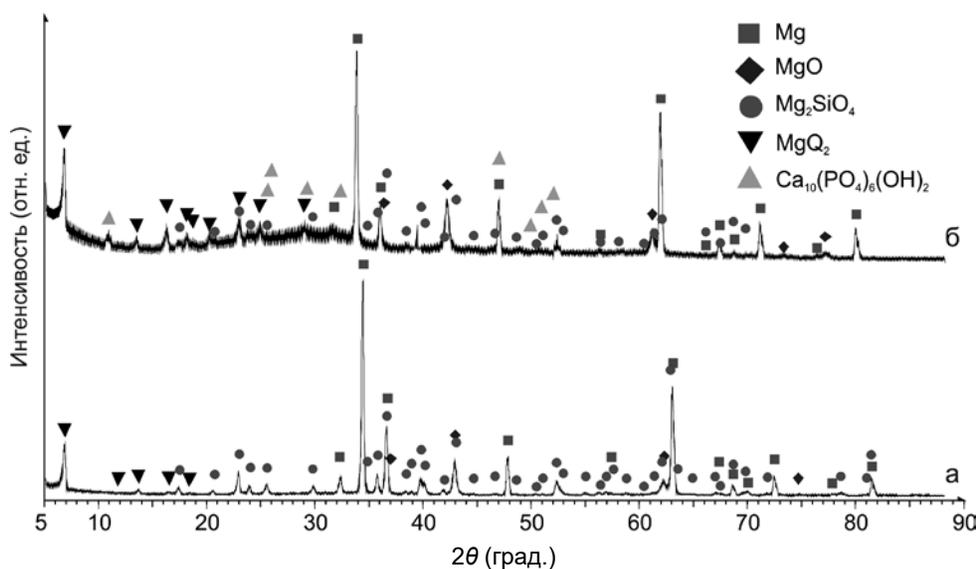


Рис. 8. Дифрактограмма образцов сплава магния МА8 с ингибиторсодержащим покрытием, полученным с использованием метода ПЭО в СФ (а) и ГФ (б) электролитах. Данные получены после проведения потенциодинамической поляризации образцов в 3%-м растворе NaCl

несущественное влияние кратности обработки полимером на эффективность действия ингибитора коррозии.

Сформированные полимерсодержащие покрытия с ингибитором обеспечивают следующий механизм «активной» коррозионной защиты сплава магния МА8 в момент повреждения покрытия, когда электролит достигает поверхности подложки и начинается процесс коррозии: 1 – в результате протекания катодной полуреакции происходит изменение локального рН (подщелачивание в катодной области за счет эмиссии  $\text{OH}^-$  ионов); 2 – эти изменения повышают растворимость 8ОХ, импрегнированного в пористой части ПЭО-слоя, что приводит к освобождению ингибитора из контейнера-поры; 3 – ингибитор диффундирует в активную область и образует защитную пленку; 4 – ингибирующий слой снижает коррозионную активность, при этом рН возвращается к нейтральным значениям (как до коррозионного процесса); 5 – растворимость непрореагировавшего ингибитора понижается, что говорит о его возможности в дальнейшем участвовать в создании защитного органического слоя при повторном повреждении покрытия.

## Выводы

На основании экспериментальных результатов, полученных с использованием интегральных электрохимических методов ЭИС и ПДП, было установлено существенное повышение коррозионных свойств покрытий, сформированных на базе метода ПЭО в двух различных электролитах, с последующими импрегнацией ингибитора коррозии в состав защитного слоя и обработкой полимером. Присутствие 8ОХ обеспечивает существенное замедление коррозионных процессов в результате формирования тонкой адсорбционной защитной пленки на поверхности материала и импрегнирования ингибитора в поры ПЭО-слоя. Растворение частиц 8ОХ и выход ингибитора происходят в результате локального подщелачивания при протекании катодной полуреакции коррозии магниевого сплава.

Установлено, что дополнительная обработка покрытия полимером (УПТФЭ и ПВДФ) не только не снижает активность 8ОХ, но и приводит к образованию надежного барьера, предотвращающего быстрый самопроизвольный выход ингибитора, не связанный с коррозионным процессом. Эффективное действие ингибитора в составе таких покрытий может достигать 99 %.

В результате проведенных исследований разработан новый способ создания «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающей разрушение материала даже в случае механического повреждения или естественной деградации композиционного слоя в агрессивной среде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 35–46.
2. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // Surface and Coatings Technology. 2009. Vol. 203, N 16. P. 2207–2220.
3. Cost of Corrosion Estimate in United States. G2MT Laboratories. 2019. P. 20–21. – <https://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/> (дата обращения: 21.10.2019).
4. Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. Surface analytical methods applied to magnesium corrosion analytical chemistry // Amer. Chem. Soc. 2015. Vol. 87, N 15. P. 7499–7509.
5. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // Corros. Sci. 2016. Vol. 102. P. 269–278.
6. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protective properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy // Corros. Sc. 2016. Vol. 102. P. 348–354.
7. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // Corros. Sci. 2016. Vol. 111. P. 175–185.

8. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 85. P. 52–59.
9. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Nikitin A.I., Subbotin E.P., Gnedenkov A.S. Magnesium fabricated using additive technology: Specificity of corrosion and protection // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 808. P. 151629.
10. Kainer K.U. *Magnesium – Alloys and Technology*. DGM, 2003. 285 p.
11. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Functional plasma electrolytic oxidation coatings for offshore structures // *Proceedings of the International offshore and polar engineering conference*. 2014. P. 418–422.
12. Snihirova D., Lamaka S.V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., Montemor M.F. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2, N 11. P. 3011–3022.
13. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 753–769.
14. Taryba M., Lamaka S.V., Snihirova D., Ferreira M.G.S., Montemor M.F., Wijting W.K., Toews S., Grundmeier G. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56, N 12. P. 4475–4488.

Ю.М. НИКОЛЕНКО, Д.П. ОПРА, А.К. ЦВЕТНИКОВ, А.Ю. УСТИНОВ,  
В.Г. КУРЯВЫЙ, В.Ю. МАЙОРОВ, А.А. СОКОЛОВ, А.М. ЗИАТДИНОВ,  
С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

## Перспективные электродные материалы на основе производных лигнина для устройств преобразования и накопления энергии

*Графитизированный углеродный материал был получен путем одностадийной физической активации гидролизованного лигнина (ГЛ). Установлено, что основными структурными единицами продуктов пиролиза ГЛ (АГЛ) при различных температурах являются нанографиты и/или несколькослойные нанографены с краями, имеющими зигзаго- и креслообразные формы. Полученные материалы, а также продукты их химической модификации перспективны в качестве электродных материалов в устройствах преобразования и накопления энергии. Фторирование лигнина и его термически активированных форм приводит к более высокому начальному напряжению литиевого источника тока, изготовленного с использованием полученных материалов. Образцы некоторых фторированных АГЛ могут быть использованы в качестве электродов в перезаряжаемых (вторичных) источниках тока.*

*Ключевые слова:* гидролизный лигнин, фторированный лигнин, нанографен, органический электродный материал, литиевые источники тока, перезаряжаемые источники тока, РФЭС.

**Prospective electrode materials based on lignin derivatives for energy storage and conversion.** Yu.M. NIKOLENKO<sup>1</sup>, D.P. OPRA<sup>1</sup>, A.K. TSVETNIKOV<sup>1</sup>, A.Yu. USTINOV<sup>1,2</sup>, V.G. KURYAVYI<sup>1</sup>, V.Yu. MAJOROV<sup>1</sup>, A.A. SOKOLOV<sup>1,2</sup>, A.M. ZIATDINOV<sup>1</sup>, S.L. SINEBRYUKHOV<sup>1</sup>, S.V. GNEDENKOV<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok).

*Graphitized carbon material was obtained by one-step physical activation of hydrolysed lignin (HL). It has been established that the main structural units of HL (AHL) pyrolysis products at various temperatures are nanographites and/or few-layered nanographenes with zigzag and armchair edges. The resulting materials, as well as products of their chemical modification, have prospects of using them as electrode materials in energy storage and conversion devices. Fluorination of lignin and its thermally activated forms leads to higher initial voltage of lithium battery made using the obtained materials. Samples of some fluorinated AHLs can be used as electrodes in rechargeable (secondary) batteries.*

---

\*НИКОЛЕНКО Юрий Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ОПРА Денис Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ЦВЕТНИКОВ Александр Константинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МАЙОРОВ Виталий Юрьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, доцент, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток); УСТИНОВ Александр Юрьевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, СОКОЛОВ Александр Александрович – младший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), аспирант (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток). \*E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: гос. задания № 0265-2019-0001 (синтез, структурные и морфологические исследования) и № 0205-2019-0005 (электрохимические испытания).

В современной промышленности и повседневной жизни невозможно обойтись без портативных электронных устройств различного назначения. Как в первичных, так и во вторичных (аккумуляторах) источниках тока широко используются углеродные и фтор-углеродные соединения, входящие в состав электродов [8, 11]. В последние десятилетия большое внимание уделяется разработке электродных композиций, получаемых из возобновляемых источников, в том числе растительного происхождения. Одним из них является лигнин, интерес к которому обусловлен его низкой стоимостью, поскольку это постоянно пополняемый и практически не востребуемый побочный продукт производства целлюлозы. По информации Международного института лигнина (International Lignin Institute, ИЛИ), мировые запасы данного органического ресурса увеличиваются на 40–50 млн т в год, при этом в коммерческий продукт обращается не более 2 % [13]. Как российские, так и европейские ученые предпринимали попытки использовать гидролизный лигнин (ГЛ) в первичных литиевых источниках тока (ЛИТ) [5, 10]. Гальваностатические испытания показали эффективность термообработки ГЛ для получения новых энергоёмких электродных материалов ЛИТ [1]. Кроме этого, активно осваивается использование лигнина и его модифицированных производных при изготовлении суперконденсаторов [9, 19, 20].

Целью данной работы является исследование состава и свойств графитизированных производных лигнина, полученных в результате его пиролиза в высоком вакууме при различных температурах и низкой скорости ее повышения. Также анализируются перспективы применения ГЛ и полученных материалов, в том числе фторированных, в качестве компонента электродов для устройств преобразования и накопления энергии.

## Эксперимент

Гидролизный лигнин, полученный при производстве целлюлозы на ООО «Лесозаводский лесоперерабатывающий комплекс» (г. Лесозаводск Приморского края), использовался в качестве исходного компонента. Активацию механически измельченного и промытого ГЛ (далее АГЛ) проводили в одну стадию путем его пиролиза в высоком вакууме при разных температурах  $T_{\text{п}}$ . Скорость увеличения температуры выдерживалась на уровне 2 °С/мин. Химически модифицированные материалы получали фторированием ГЛ и АГЛ. Синтез проводили однозонным газотранспортным методом в герметичном никелевом контейнере при различных температурах  $T_{\text{синт}}$  в газовой фазе избыточного количества трифторида брома. Температура и время синтеза определяли степень фторирования образцов. Синтезированные образцы обозначены как АГЛ- $T_{\text{п}}$ , ГЛ-Ф- $T_{\text{синт}}$  и АГЛ- $T_{\text{п}}$ -Ф- $T_{\text{синт}}$ .

Микроизображения материалов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S5500 (Hitachi, Ltd, Япония). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с излучением  $\text{CuK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,15417$  нм) в фокусной геометрии Брэгга–Брентано. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) ГЛ, АГЛ и фторированных образцов регистрировали на спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия) с источником монохроматизированного излучения  $\text{MgK}_{\alpha}$  (1253,6 эВ). Для компьютерной обработки РФЭ-спектров использовали программу CasaXPS. Спектры комбинационного рассеяния (КР) материалов получали с помощью конфокального рамановского спектрометра WITec Alpha 500 (WITec GmbH, Германия) с длиной волны  $\lambda = 531,8$  нм. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была применена для более детального изучения структуры АГЛ. Для этого образец АГЛ-1000 предварительно диспергировали в этаноле под действием ультразвука (далее АГЛ-D) с помощью Sonopuls HD-2070 (Bandelin, Германия) с клиновидным наконечником MS-73 и в ультразвуковой ванне IC1216-40-12 (Branson, США). Изображения ПЭМ регистрировались

на микроскопе Libra 200 (Carl Zeiss, Германия) с использованием покрытых углеродом медных решеток 3250С (SPI, США). Площадь удельной поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру (Brunauer–Emmett–Teller)  $A_{\text{ВЕТ}}$  была определена на анализаторе Autosorb-iQ (Quantachrome, США). Сборка и испытание электрохимических источников питания, изготовленных на основе полученных материалов, проводились, как описано в [4].

## Результаты и обсуждение

СЭМ-изображения исходного ГЛ и продуктов, полученных пиролизом в условиях высокого вакуума при разных  $T_{\text{п}}$ , приведены на рис. 1. Термообработка образцов ведет к формированию в них микрочастиц, имеющих слоистую структуру. Уже в АГЛ-600

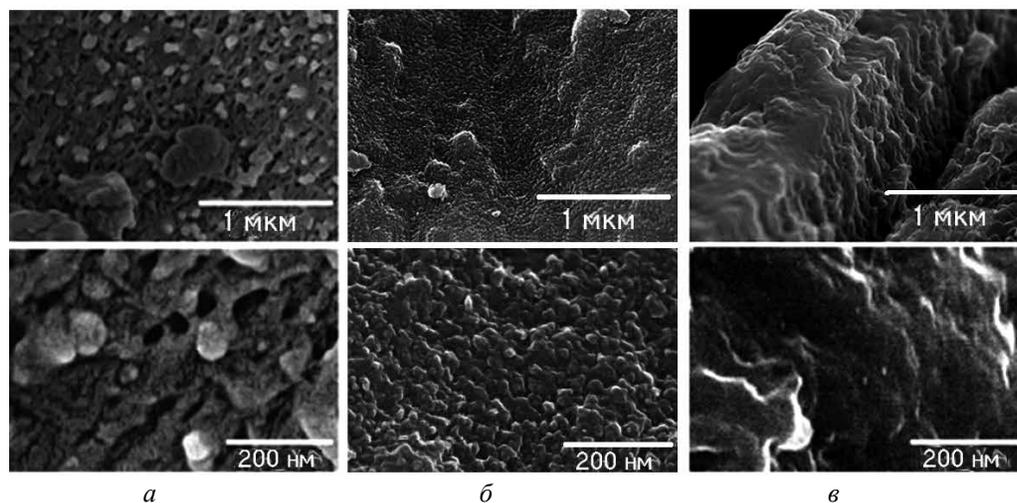


Рис. 1. СЭМ-изображения: *а* – ГЛ, *б* – АГЛ-600, *в* – АГЛ-1000



Рис. 2. Дифрактограммы: 1 – ГЛ, 2 – АГЛ-600, 3 – АГЛ-1000

наблюдается инициированное температурой изменение морфологии, выраженное в формировании в материале отдельных частиц. Дифрактограммы ГЛ и АГЛ, позволяющие оценить степень графитизации материалов, полученных в результате пиролиза ГЛ, представлены на рис. 2. Анализ данных СЭМ и РФА позволяет предположить, что в АГЛ-600 сосуществуют графитоподобная и аморфная фазы. Морфология поверхности АГЛ-1000 (рис. 1, *в*) и спектры РФА (рис. 2, 3) свидетельствуют о высокой степени графитизации материала. Площадь эффективной поверхности АГЛ-1000  $A_{\text{ВЕТ}}$  составляет около 215 м<sup>2</sup>/г, что в совокупности с особенностями структуры предопределяет его свойства и перспективы использования в качестве сорбента, подложки сорбентов или катализаторов, угольного электрода.

Информативным методом исследования состава и химических состояний элементов в веществе является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На рис. 3 приведены спектры С1s исходного ГЛ и АГЛ с разделением на компоненты.

При моделировании спектров принималось во внимание, что интегральные интенсивности сигналов элементов  $i$  и  $j$ , образующих химическую связь друг с другом, должны удовлетворять соотношению:

$$\frac{n\sigma_i I_j}{\sigma_j I_i} \approx 1,$$

где  $n$  – число атомов  $j$ , связанных с атомом  $i$ ;  $I_i$  и  $I_j$  – интегральные интенсивности линий РФЭС (компонент спектров) элементов  $i$  и  $j$ ;  $\sigma_i$  и  $\sigma_j$  – сечения фотоионизации остовных электронов атомов  $i$  и  $j$ .

Спектр C1s-электронов ГЛ представлен суперпозицией симметричных линий, указывая на разные химические состояния углерода (рис. 3, а). В спектрах АГЛ основные линии остовных электронов углерода имеют асимметричную форму, характерную для проводящих материалов (рис. 3, б, в). Согласно данным РФЭС, количество кислорода в образцах АГЛ по сравнению с ГЛ уменьшается практически на порядок.

На рис. 4 показаны КР-спектры АГЛ-1000 в диапазоне частот 960–1920  $\text{см}^{-1}$ . Пик, наблюдаемый в области 1600  $\text{см}^{-1}$ , представляет собой неразрешенную суперпозицию фундаментальной колебательной моды  $E_{2g}$   $sp^2$ -гибридизованных слоев углерода кристаллического графита  $G$  и компоненты  $D'$ , инициированной внутрислоевыми дефектами. Пик  $D$  ( $\approx 1364 \text{ см}^{-1}$ ) связан с неупорядоченной и дефектной структурой графита [12]. Пик  $D''$  ( $\approx 1540 \text{ см}^{-1}$ ) обусловлен присутствием в образце фазы  $sp^2$ -гибридизованного аморфного углерода [3]. Пик  $T$  ( $\approx 1220 \text{ см}^{-1}$ ) вызван нарушением планарности сетки углерода, например из-за смешанных связей  $sp^2$ - $sp^3$  на краях графеновых плоскостей [2].

В [15] показано, что в углеродных материалах латеральный размер кристаллита  $L_a$  обратно пропорционален отношению интенсивностей  $D$  и  $G$  ( $I_D/I_G$ ). Из данных КР, приведенных на рис. 4, приблизительный средний размер кристаллитов  $L_a$  может быть получен, используя общее выражение [12]:

$$L_a (\text{nm}) = \frac{560}{E_i^4} \left( \frac{I_D}{I_G} \right)^{-1},$$

Рис. 5. Условное изображение фрагмента графена (а), ПЭМ-изображения краев микрочастиц АГЛ-D без выделения углов (б) и с выделением углов (в)

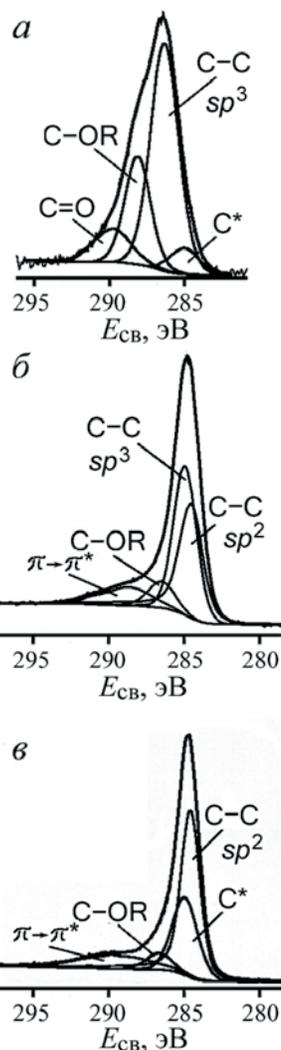
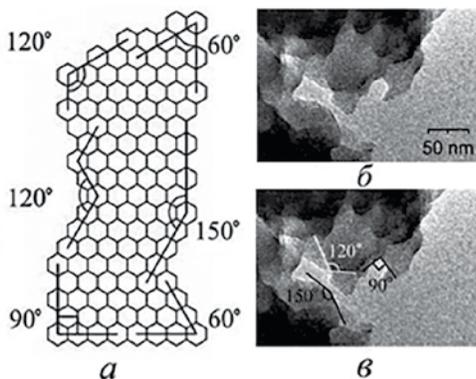


Рис. 3. Спектры C1s: а – ГЛ, б – АГЛ-600, в – АГЛ-1000. C\* – аморфный углерод, R – углеводородный радикал или H

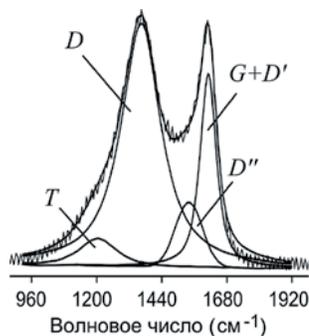


Рис. 4. Спектры КР АГЛ-1000

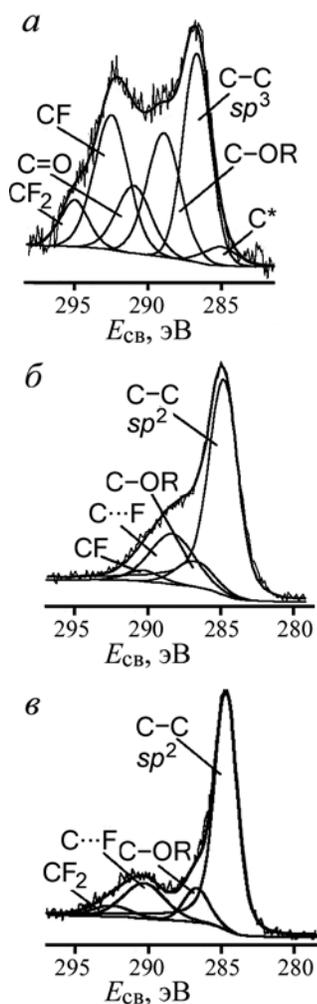
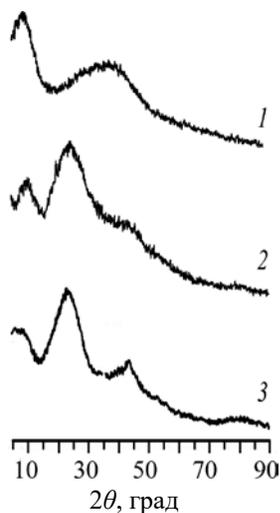


Рис. 6. Спектры C1s: *a* – ГЛ, *б* – АГЛ-600-Ф-60, *в* – АГЛ-1000-Ф-300. C\* – поверхностные углеводороды, R – углеводородный радикал или H



где  $E_i$  – энергия возбуждения лазера, эВ. Данное уравнение дает среднее значение  $L_a$  для АГЛ  $\approx 6$  нм.

Особенность морфологии АГЛ, а именно выраженная угловатая форма краев, характерная для фрагментов плоской сетки  $sp^2$ -гибридизованного углерода, хорошо демонстрируются ПЭМ-изображениями краев микрочастиц АГЛ-D (рис. 5). Наблюдаемые в АГЛ-D углы 90 и 150° образованы смежными краями сегментов нанографена, имеющих различную форму – кресло- и зигзагообразную. Вблизи зигзагообразных краев сотовых углеродных структур возможно образование специфических краевых  $\pi$ -электронных состояний, в которых энергия пика плотности электронных состояний лишь на 25–30 мэВ ниже энергии Ферми [6, 7]. Наличие протяженных зигзагообразных рядов краевых атомов углерода в микрочастицах АГЛ может определять их нетривиальную электронную структуру, влияющую на способность АГЛ к электрохимическому восстановлению [17] и физической сорбции молекул и ионов [7].

В полосе C1s фторированных образцов (рис. 6) наблюдаются линии углерода, связанного с разным количеством атомов фтора. При анализе фторуглеродных связей целесообразно использовать модифицированный Оже-параметр  $\alpha'$  рентгеноэлектронного спектра фтора, который определяется как сумма энергии связи F1s и кинетической энергии наиболее интенсивной KLL Оже-линии фтора и не зависит от способа калибровки шкалы энергий спектрометра [16]. В образцах АГЛ-600-Ф-60 и АГЛ-1000-Ф-300 величина  $\alpha'$  ( $1342,3 \pm 0,1$  эВ) отличается от  $\alpha'$  образца ГЛ-Ф-150 ( $1341,3 \pm 0,3$  эВ). Основные компоненты C1s спектров АГЛ-600-Ф-60 и АГЛ-Ф-300 являются асимметричными, что указывает на сохранение преимущественно  $sp^2$ -гибридизации углерода даже при высоких температурах фторирования (рис. 6, б, в). Согласно данным РФА, в отличие от сильно фторированного ГЛ-Ф-150, только незначительное количество фазы фторированного углерода обнаруживается в АГЛ-600-Ф-60 и АГЛ-1000-Ф-300 (рис. 7). С учетом малого содержания галогена в АГЛ можно предположить, что при выбранных условиях синтеза фторируются преимущественно открытые края углеродных плоскостей, а связь между углеродом и фтором может быть отнесена к полуионному типу (C...F). Соответственно, в ГЛ-Ф-150 большая часть фтора образует ковалентную связь с углеродом.

В качестве основных критериев энергоэффективности катода при испытаниях ЛИТ с исследуемыми материалами рассматривались удельная емкость и рабочее напряжение. Характеристики исследованных методом гальваностатического разряда образцов приведены на рис. 8. Для получения

Рис. 7. Дифрактограммы: 1 – ГЛ-Ф-150, 2 – АГЛ-600-Ф-60, 3 – АГЛ-1000-Ф-300

достоверных результатов измерения проводились на 6 ячейках. На кривых разряда системы Li/ГЛ можно выделить три участка, различающихся по наклону и указывающих на разные стадии токообразующего процесса, которые определяются потенциалами реакций взаимодействия ионов лития с кислородом различных функциональных групп в лигнине [4].

В случае электрохимической системы Li/АГЛ применима иная модель, так как пиролиз ГЛ ведет к десятикратному уменьшению количества кислорода, ковалентно связанного с углеродом в материале, используемом в качестве активного компонента катода, о чем свидетельствуют данные РФЭС. Улучшение разрядных характеристик Li/АГЛ, вероятно, обусловлено графитизацией материала и, как следствие, увеличением его электропроводности. Улучшение электрохимических характеристик рассматриваемой системы может быть связано со способностью АГЛ к электрохимическому восстановлению [17] и физической сорбции ионов и молекул [7], например  $O_2$ , который мог сорбироваться нанографитизированным образцом до его использования при изготовлении ЛИТ и участвовать в токообразующих процессах [14]. Проведенные ранее исследования показали [1], что максимальное значение удельной разрядной емкости системы Li/АГЛ в результате непрерывного гальваностатического разряда до 0,9 В (типичное значение конечного напряжения первичных элементов на 1,5 В [8]) при плотности тока 100 мкА/см<sup>2</sup> составило 560 мА·ч/г. Рабочее напряжение ЛИТ – около 1,7 В. Энергоемкость – 950 Вт·ч/кг [1]. Полученные данные позволили сделать вывод об эффективности пиролиза лигнина при 1000 °С для получения энергоемких электродных материалов ЛИТ. Дополнительно следует отметить, что энергоемкость ЛИТ с катодом из АГЛ-1000 в диапазоне от 0 до 3,0 В сопоставима с емкостью ЛИТ с электродами из нанолитов графена (graphene nanosheets) [18].

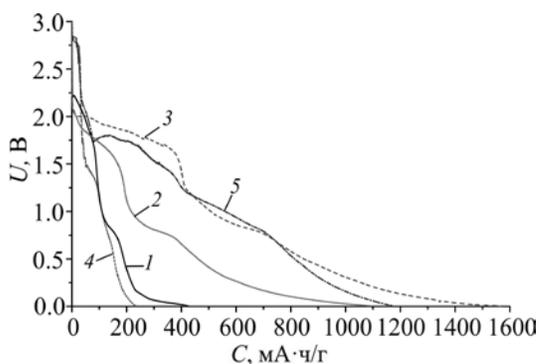


Рис. 8. Разрядные характеристики ЛИТ с катодами из: 1 – ГЛ, 2 – АГЛ-600, 3 – АГЛ-1000, 4 – ГЛ-Ф-150, 5 – АГЛ-1000-Ф-300

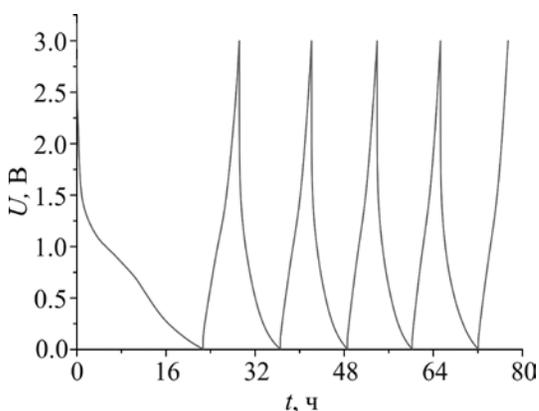


Рис. 9. Электрохимическое поведение ЛИТ с катодом из АГЛ-600-Ф-60

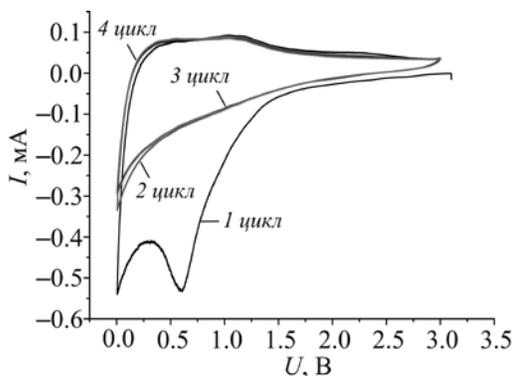


Рис. 10. Циклическая вольт-амперная характеристика ЛИТ с катодом из АГЛ-600-Ф-60 при скорости развертки 20 мВ·с<sup>-1</sup> в диапазоне напряжений 0–3,0 В

Фторированные ГЛ и АГЛ-1000 имеют перспективы использования в производстве ЛИТ. ЛИТ на их основе, при сохранении полной практической емкости, показывают более высокие напряжения на начальном этапе разряда. Это указывает на возможное участие в токообразующем процессе фтора, связанного с углеродом. Циклические характеристики ЛИТ с катодом на основе АГЛ-600-Ф-60 (рис. 9, 10) демонстрируют потенциальную возможность применения материала в перезаряжаемых источниках тока. При этом обратимость электрохимического процесса подтверждается данными циклической вольтамперометрии (рис. 10). Так, наблюдаемый в катодной области первого цикла максимум при 0,01 В, а также широкий анодный пик около 1,04 В присутствуют на последующих кривых. Помимо этого, важно отметить, что фиксируемые значения токов для обсуждаемых максимумов характеризуются близкими значениями от цикла к циклу. Повышенные значения тока в катодной области (после ~1,4 В) первоначальной кривой, а также наличие дополнительного пика при 0,61 В объясняются необратимыми процессами, связанными в том числе с разложением электролита на поверхности частиц АГЛ-600-Ф-60 и формированием твердоэлектролитной пленки на границе раздела электрод/электролит.

## Выводы

Слоистые углеродные материалы были изготовлены в одну стадию путем пиролиза гидролизного лигнина при различных температурах и высоком вакууме. Данные СЭМ, ПЭМ, РФЭС, РФА и спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что полученный графитизированный материал состоит из наноразмерных структурных блоков, возможно нанографитов и/или несколькослойных нанографенов. Установлено, что края графенов в АГЛ имеют кресло- и зигзагообразную формы. Нетривиальная электронная структура зигзагообразных краев, наряду с электронной проводимостью материала и способностью поглощать кислород, а также возможность прямого участия графитизированной матрицы в электрохимических реакциях могут быть причинами увеличения энергоемкости литиевых источников тока, изготовленных с использованием АГЛ. Во фторированных образцах АГЛ обнаружены полуионные связи между фтором и углеродом. Электрохимические исследования указывают на эффективность пиролиза лигнина с последующим фторированием для получения энергоемких электродных материалов для литиевых элементов одноразового действия. Кроме того, некоторые фторированные образцы показывают перспективность их использования в качестве электродов перезаряжаемых источников тока.

Авторы благодарны сотрудникам Института химии ДВО РАН к.х.н. Г.А. Звереву за проведение КР-исследований, к.х.н. И.М. Имшинецкому, Л.А. Матвеевко и С.Н. Пактусову за техническую поддержку. Также авторы признательны к.х.н. В.Е. Силантьеву и сотрудникам Дальневосточного центра микроскопии (Институт биологии моря ДВО РАН, Владивосток) за получение изображений ПЭМ, сотрудникам Дальневосточного центра структурных исследований (Институт химии ДВО РАН, Владивосток) за измерение спектров РФА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В. Лигнин, его графитизированные и фторированные производные: перспективы применения в качестве активных компонентов литиевых источников тока // Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. Т. 59, № 9. С. 92–98.
2. Dippel B., Jander H., Heintzenberg J. NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. Vol. 1. P. 4707–4712.
3. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 14095–14107.
4. Gnedkov S.V., Opra D.P., Zemnukhova L.A., Sinebryukhov S.L., Kedrinskii I.A., Patrusheva O.V., Sergienko V.I. Electrochemical performance of Klason lignin as a cathode-active material for lithium battery // J. Energ. Chem. 2015. Vol. 24. P. 346–352.

5. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Hydrolysis lignin: electrochemical properties of the organic cathode material for primary lithium battery // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. P. 903–910.
6. Klusek Z., Kozłowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N. Local electronic edge states of grapheme layer deposited on Ir(111) surface studied by STM/CITS // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 252. P. 1221–1227.
7. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K., Kaburagi Y. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 193406 (1–4).
8. Linden D., Reddy T.B. *Handbook of batteries*. NY: McGraw-Hill, 2002. 1453 p.
9. Ma X., Kolla P., Zhao Y., Smirnova A.L., Fong H. Electrospun lignin-derived carbon nanofiber mats surface-decorated with MnO<sub>2</sub> nanowhiskers as binder-free supercapacitor electrodes with high performance // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 325. P. 541–548.
10. Milczarek G., Inganäs O. Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks // *Science.* 2012. Vol. 335. P. 1468–1471.
11. Nakajima T. *Fluorine-carbon and fluoride-carbon materials: Chemistry, physics, and applications*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1994. 416 p.
12. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancéado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 1276–1291.
13. Rosas J.M., Berenguer R., Valero-Romero M.J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin // *Front. Mater.* 2014. Vol. 1. P. 1–17.
14. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 2419–2430.
15. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53. P. 1126–1130.
16. Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H. Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51, N. 4. P. 466–482.
17. Walker W., Grugeon S., Mentre O., Laruelle S., Tarascon J.-M., Wudl F. Ethoxycarbonyl-based organic electrode for Li-batteries // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. P. 6517–6523.
18. Yoo E.J., Kim J., Hosono E., Zhou H., Kudo T., Honma I. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 2277–2282.
19. Yu B., Gele A., Wang L. Iron oxide/lignin-based hollow carbon nanofibers nanocomposite as an application electrode materials for supercapacitors // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. Vol. 118 (pt A). P. 478–484.
20. Zhang W., Yu C., Chang L., Zhong W., Yang W. Three-dimensional nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from cross-linked lignin derivatives for high performance supercapacitors // *Electrochim. Acta.* 2018. Vol. 282. P. 642–652.

И.Г. МАСЛЕННИКОВА, В.К. ГОНЧАРУК

## Стеклообразование и кристаллизация в системах $ZrF_4-BaF_2-NaPO_3-SnF_2(PbF_2)-ErF_3$

Стеклообразование и кристаллизация в системах  $55ZrF_4-(34,5-x)BaF_2-xSnF_2(PbF_2)-10NaPO_3-0,5ErF_3$  ( $x = 0-20$  мол.%) исследованы с помощью дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что введение дифторидов олова и свинца понижает температуры стеклования и начала кристаллизации, при этом повышает термическую стабильность систем ( $\Delta T$ ). Термическая обработка при температурах в области начала кристаллизации показывает устойчивость к кристаллизации свинецсодержащих стекол. Микроструктура образцов до и после термообработки состоит из наноразмерных частиц, форма которых близка к сферической. При подборе условий образцы могут быть прекурсорами для получения стеклокерамики.

Ключевые слова: фтороцирконатно-фосфатные стекла, дифторид олова, дифторид свинца, ДТА, кристаллизация.

**Glass formation and crystallization in systems  $ZrF_4-BaF_2-NaPO_3-SnF_2(PbF_2)-ErF_3$ .** I.G. MASLENNIKOVA<sup>1</sup>, V.K. GONCHARUK<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Pacific S.O. Makarov Higher Naval School, Vladivostok).

The methods of differential thermal analysis (DTA), X-ray phase analysis (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were used to study glass formation and crystallization in  $55ZrF_4-(34,5-x)BaF_2-xSnF_2(PbF_2)-10NaPO_3-0,5ErF_3$  ( $x = 0-20$  mol.%). It was found that the introduction of tin and lead difluorides lowers the glass transition temperature and crystallization onset, while increasing the thermal stability of the systems ( $\Delta T$ ). Heat treatment at temperatures in the region of the onset of crystallization shows resistance to crystallization of lead-containing glasses. The microstructure of the samples before and after heat treatment consists of nanosized particles whose shape is close to spherical. When selecting conditions, samples can be precursors for producing glass ceramics.

Key words: fluorozirconate-phosphate glasses, tin difluoride, lead difluoride, DTA, crystallization.

Фторсодержащие стекла технологически важны как потенциальные материалы при передаче оптических данных, для сенсорных и лазерных технологий [4, 5, 7]. Наиболее востребованы материалы на основе оксифторидной стеклокерамики, которую получают контролируемой кристаллизацией стекол, активированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [12]. Введение фосфатов позволяет улучшить характеристики стекол: повысить термическую устойчивость, увеличить растворимость ионов РЗЭ, понизить температуру изготовления [8, 13]. Допирование соединениями определенного состава дает возможность получать стекла с новыми функциональными свойствами. Так, добавки

\*МАСЛЕННИКОВА Ирина Григорьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ГОНЧАРУК Владимир Кириллович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией оптических материалов (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Тихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О. Макарова, Владивосток). \*E-mail: masl@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0001.

фторидов с высокой анионной проводимостью в кристаллическом состоянии, например  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ , повышают ионную подвижность и электропроводность в стеклах и твердых растворах [3, 18], которые могут рассматриваться как прекурсоры для анодных литиевых батарей [15]. С целью снижения температуры размягчения и вязкости стекломассы вводят добавки низкоплавких соединений, в частности дифторида олова ( $T_{\text{пл.}} = 215 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [9, 10, 19]. Такие составы применяются в качестве компонента уплотнительных стекол для герметизации различных видов электронных устройств [16, 21], наполнителя для улучшения механических, электрических, термических и других свойств полимеров [23, 25]. Низкая температура стеклования ( $T_g$ ) позволяет смешивать легкоплавкие фосфатные стекла с большинством полимеров и не требует особых условий получения полимерных стеклокомпозитов [17, 22]. На основе фторфосфатных стекол сформировался новый класс – органико-неорганические гибриды [24].

В предыдущих статьях нами было охарактеризовано влияние добавок метафосфата натрия на свойства фторцирконатных систем [2, 14]. Цель данной статьи – исследование влияния добавок фторидов олова и свинца на стеклообразование и кристаллизацию фторцирконатно-фосфатных систем, а также выявление способности полученных образцов к формированию стеклокерамики в процессе контролируемой термообработки.

### Экспериментальная часть

Образцы стекол состава  $55\text{ZrF}_4 - (34,5 - x)\text{BaF}_2 - x\text{SnF}_2(\text{PbF}_2) - 10\text{NaPO}_3 - 0,5\text{ErF}_3$  ( $x = 0-20$  мол.%) получали плавлением смеси исходных реагентов в соответствующих пропорциях. Подготовку реагентов и синтез стекол проводили по методикам, описанным в работах [2, 14].

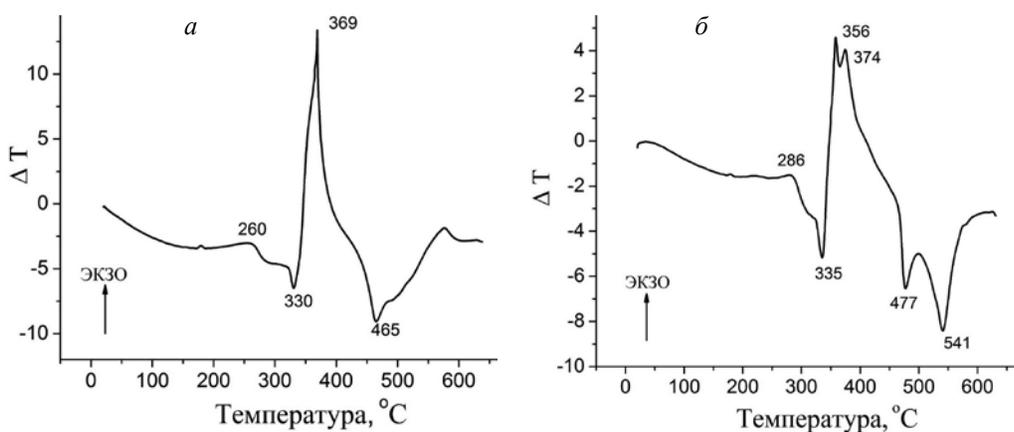
Термические свойства стекол были изучены методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе MOM 1000 (Венгрия), соединенном с компьютером, при скорости нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере воздуха в платиновых закрытых тиглях. Навеска измельченного образца составляла  $0,6-0,8$  г. Экспериментальная ошибка измерения температуры не превышала  $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Состав фаз образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

Микроструктуру стекол исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Libra 200 (Carl Zeiss, Германия). Образцы предварительно измельчали в ацетоне с помощью диспергатора Bandelin Sonopuls HD-2070 (Bandelin, Германия), снабженного клиновидным наконечником MS 73, в режиме: 30 мин, 5 циклов (пульсаций). Затем их наносили с помощью пипетки на покрытую формваром медную сетку и сушили при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Термообработку образцов проводили в две стадии при температурах, близких к температуре начала кристаллизации ( $T_x$ ). Отклонение температуры составляло не более  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Режимы термообработки выбирали на основании данных ДТА стекол. С целью снятия внутренних напряжений на первой стадии все пластинки образцов стекол выдерживали 1 ч при температуре, близкой к температуре стеклования ( $T_g$ ): при  $235$  или  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  для олово- и свинецсодержащих стекол соответственно. Затем медленно охлаждали в печи до комнатной температуры. На второй стадии каждую пластинку стекла выдерживали 1–2 ч в нагретой до заданной температуры печи ( $305$  или  $325 \text{ }^\circ\text{C}$ ), быстро извлекали и охлаждали в эксикаторе. Каждый образец стекла подвергался двухступенчатой термообработке только один раз.

### Результаты и обсуждение

*ДТА-исследования.* Синтезированные образцы (табл. 1) бесцветны и прозрачны, за исключением контрольного образца № 5, имеющего слабую опалесценцию. Отсутствие кристаллических фаз подтверждено рентгенофазовым анализом. Термическое поведение



ДТА-кривые стекл составов:  $55\text{ZrF}_4\text{-}24,5\text{BaF}_2\text{-}10\text{SnF}_2\text{-}10\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{ErF}_3$  (а),  $55\text{ZrF}_4\text{-}29,5\text{BaF}_2\text{-}5\text{PbF}_2\text{-}10\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{ErF}_3$  (б)

исследуемых фторцирконатно-фосфатных стекол сходно с поведением фторцирконатных стекол. Наблюдаемые температуры стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_c$ ) образцов в системах  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-SnF}_2(\text{PbF}_2)\text{-NaPO}_3\text{-ErF}_3$  приведены в табл. 1. На рисунке показаны типичные ДТА-кривые стекол, характеризующиеся одним или двумя экзотермическими эффектами, соответствующими кристаллизации  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ , и двумя эндоэффектами, соответствующими плавлению. Данные рентгенофазового анализа образцов, нагретых до температур окончания первого и второго экзотермических эффектов, указывают на кристаллизацию  $\text{BaZrF}_6$  ромбической модификации ( $T_{c1}$ ) с последующим фазовым переходом в моноклинную форму  $\alpha\text{-BaZrF}_6$  ( $T_{c2}$ ).

Таблица 1  
Термические характеристики образцов систем  $55\text{ZrF}_4\text{-}(34,5 - x)\text{BaF}_2\text{-}x\text{SnF}_2(\text{PbF}_2)\text{-}10\text{NaPO}_3\text{-}0,5\text{ErF}_3$

№ образца	Состав шихты, мол.%						Данные ДТА, °C			
	ZrF <sub>4</sub>	BaF <sub>2</sub>	SnF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	NaPO <sub>3</sub>	ErF <sub>3</sub>	T <sub>g</sub>	T <sub>x</sub>	T <sub>c1</sub> (T <sub>c2</sub> )	ΔT = T <sub>x</sub> - T <sub>g</sub>
1	60	40	0	0	0	0	300	333	402 (411)	33
2	55	34,5	0	0	10	0,5	289	338	353 (388)	49
3	55	29,5	5	0	10	0,5	270	336	374	66
4	55	24,5	10	0	10	0,5	260	330	369	70
5	55	34,5	10	0	0	0,5	290	328	347	38
6	55	19,5	15	0	10	0,5	246	323	351	77
7	55	14,5	20	0	10	0,5	223	279	303	56
8	55	29,5	0	5	10	0,5	286	335	356 (374)	49
9	55	24,5	0	10	10	0,5	277	335	351	58
10	55	19,5	0	15	10	0,5	266	315	336	49
11	55	14,5	0	20	10	0,5	260	311	328	51

Как видно из табл. 1, введение в систему  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaPO}_3$  дифторидов олова или свинца понижает температуры стеклования и кристаллизации образцов. В большей степени понижение отмечается в случае добавок  $\text{SnF}_2$ , примерно на 65 °C, тогда как для дифторида свинца – только на 30 °C при тех же концентрациях. При этом устойчивость систем ( $\Delta T$ ) повышается и достигает максимума при значениях концентрации дифторидов 10–15 мол.%.

Ранее было показано [2, 14], что введение метафосфата натрия в простую фторцирконатную систему  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$  улучшает стеклообразование и повышает ее устойчивость к кристаллизации ( $\Delta T$ ). Было также сделано предположение о стабилизирующей роли метафосфата натрия.

Согласно критерию возможности стеклообразования [6] фториды, имеющие энергию единичной связи в координационном полиэдре ( $E_{M-F}$ ), меньшую, чем 55 ккал/моль, относятся к модификаторам и не образуют собственных группировок в стекольной сетке, но в их присутствии происходит ее частичная деполимеризация за счет разрыва мостиковых связей. При значениях  $E_{M-F} = 57-72$  ккал/моль фториды относят к группе промежуточных фторидов, или стабилизаторам, которые способствуют структурному беспорядку, увеличивая возможность локального расположения атомов. Энергия единичной связи для  $PbF_2$  и  $SnF_2$  равна 31 и 69 ккал/моль соответственно. Следовательно, дифторид свинца можно считать модификатором сетки стекла, а дифторид олова – промежуточным фторидом.

Однако при расчете энергии единичной связи учитывается координационное число металла. Во фторидных соединениях олово(II) может иметь координационные числа 3, 4, 5 [9]. При координационном числе олова по фтору, равном 3,  $E_{M-F}$  составляет 69 ккал/моль, при равном 4 уменьшается до 52 ккал/моль, а при равном 5 – до 41,5 ккал/моль. Отсюда следует, что в составе стекол дифторид олова может вести себя как модификатор либо стабилизатор. В литературе есть сообщения о синтезе фторцирконатно-станнатных стекол, в которых дифторид олова выступает в роли стеклообразователя, например при содержании более 10 мол.% в системе  $ZrF_4-SnF_2-BaF_2$  [1]. Таким образом, роль  $SnF_2$  в структуре фторидных стекол остается неоднозначной. В исследуемых нами системах дифторид олова при малых концентрациях выступает, по-видимому, как модификатор сетки стекла, а при концентрациях выше 10–15 мол.% – как стабилизатор. Точный ответ дадут дополнительные ИК- и ЯМР-исследования.

*Направленная кристаллизация стекол* – один из способов получения стеклокерамики. Введение ионов РЗЭ качественно меняет характер кристаллизации стекла, поскольку они часто служат ее активаторами. Образование нанокристаллов и переход ионов РЗЭ в кристаллическую фазу достигаются с помощью термической обработки стекла. Исходя из данных ДТА были выбраны температурные условия обработки образцов в области температуры стеклования  $T_g$  и вблизи температуры начала кристаллизации  $T_x$ . Зарождение и рост кристаллических частиц вызывали появление у образцов опалесценции и матовости (табл. 2).

Таблица 2

Данные термообработки стекол в системах  $ZrF_4-BaF_2-SnF_2(PbF_2)-NaPO_3-ErF_3$

Состав шихты, мол.%					Данные РФА* и вид образца до и после термообработки, °С (ч)			
$ZF_4$	$BaF_2$	$SnF_2$	$NaPO_3$	$ErF_3$	исходный	235 (1)	325 (1)	325 (2)
55	34,5	0	10	0,5	П	П	П	О (слабая) $BaZrF_6$
55	29,5	5	10	0,5	П	П	П	П
55	24,5	10	10	0,5	П	П	П	М $BaZrF_6$
55	34,5	10	0	0,5	О	М	М	М $BaZrF_6$
55	19,5	15	10	0,5	П	П	М $BaZrF_6$	М $BaZrF_6$
$ZF_4$	$BaF_2$	$PbF_2$	$NaPO_3$	$ErF_3$	исходный	250 (1)	305 (1)	305 (2)
55	29,5	5	10	0,5	П	П	П	П
55	24,5	10	10	0,5	П	П	П	П
55	19,5	15	10	0,5	П	П	П	П
55	14,5	20	10	0,5	П	П	М $BaZrF_6$	М $BaZrF_6$

\* Образцы рентгеноаморфны, указано начало появления кристаллической фазы  $BaZrF_6$ .

Примечание. П – прозрачный, М – матовый, О – опалесценция.

Из анализа данных табл. 2 следует, что во всех случаях состав кристаллической фазы соответствует ромбической модификации. Ранее в литературе сообщалось о подобном результате при кристаллизации допированных РЗИ фтороцирконатных стекол разного состава: ZBLAN [11], ZB–ZrO<sub>2</sub>:Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20], ZB–NaPO<sub>3</sub>:ErF<sub>3</sub> [14]. В работах отмечено, что методом РФА допированный ион в составе кристаллической фазы не регистрировался.

Введение дифторидов олова и свинца повышает устойчивость образцов к термообработке. Наибольшее влияние наблюдается для добавок дифторида свинца. Введение более 10 мол.% SnF<sub>2</sub> либо более 15 мол.% PbF<sub>2</sub> ускоряет протекание кристаллизационных процессов, о чем свидетельствует появление опалесценции либо матовости образцов. Необходимо отметить, что контрольный образец, содержащий дифторид олова в отсутствие метафосфата натрия, менее устойчив и быстрее подвергается кристаллизации.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью ПЭМ до термической обработки и 1 ч спустя. Во всех случаях установлено наличие частиц, форма которых близка к сферической. Размеры частиц исходных образцов составляли в основном 4–7 и 8–10 нм для стекол, содержащих 10 мол.% SnF<sub>2</sub> и PbF<sub>2</sub> соответственно. В процессе термообработки наблюдались незначительное укрупнение частиц до 8–10 нм для оловосодержащего образца и снижение размера частиц до 5–7 нм для свинецсодержащего образца. При подборе условий термообработки стекла состава 55ZrF<sub>4</sub>–(34,5–x)BaF<sub>2</sub>–xPbF<sub>2</sub>–10NaPO<sub>3</sub>–0,5ErF<sub>3</sub> (x = 5–15 мол.%) могут служить прекурсорами для получения стеклокерамики.

## Заключение

Исследовано стеклообразование в системах 55ZrF<sub>4</sub>–(34,5–x)BaF<sub>2</sub>–xSnF<sub>2</sub>(PbF<sub>2</sub>)–10NaPO<sub>3</sub>–0,5ErF<sub>3</sub> (x = 0–20 мол.%). Установлено, что введение дифторидов олова и свинца понижает температуры стеклования и начала кристаллизации. Наиболее выражен данный эффект в случае добавок SnF<sub>2</sub>. Термообработка образцов при температурах в области начала кристаллизации показывает наибольшую устойчивость к кристаллизации свинецсодержащих стекол. Микроструктура образцов до и после термообработки состоит из наноразмерных частиц, форма которых близка к сферической. В исследованных системах при подборе условий термообработки вероятно получение стеклокерамики.

Авторы выражают благодарность к.х.н. н.с. В.Е. Силантьеву (Институт химии ДВО РАН) за ПЭМ-микросъемку образцов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьева Л.Н., Стремоусова Е.А., Меркулов Е.Б. Исследование фтороцирконатных стекол, содержащих дифторид олова и трифторид галлия, методом колебательной спектроскопии // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44, № 3. С. 431–436.
2. Масленникова И.Г., Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Гончарук В.К. Влияние добавок NaPO<sub>3</sub> и трифторидов металлов на стеклообразование во фтороцирконатной системе // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 47–56.
3. Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А., Трачевский В.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы (1–x)PbF<sub>2</sub>–xYF<sub>3</sub>–SnF<sub>2</sub> // Электрохимия. 2016. Т. 52, вып. 4. С. 427–437.
4. Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. Керамический визуализатор двухмикронного лазерного излучения состава ZrF<sub>4</sub>–BaF<sub>2</sub>–BiF<sub>3</sub>, легированного Ho<sup>3+</sup> // Неорган. материалы. 2016. Т. 52, № 3. С. 352–355.
5. Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. Преобразование двухмикронного излучения в видимый свет с помощью стекла и керамики на основе ZBLAN: Ho<sup>3+</sup> и ZBLAN: Ho<sup>3+</sup> + Yb<sup>3+</sup> // Физ. хим. стекла. 2016. Т. 42, № 5. С. 627–635.
6. Baldwin C.M., Mackenzie J.D. Fundamental condition for glass formation in fluoride systems // J. Amer. Ceram. Soc. 1979. Vol. 62, N 9/10. P. 537–538.
7. Chen H., Chen F., Wei T., Liu Q., Shen R., Tian Y. Ho<sup>3+</sup> doped fluorophosphate-glasses sensitized by Yb<sup>3+</sup> for efficient 2 μm laser applications // Opt. Commun. 2014. Vol. 321. P. 183–188.

8. de Queiroz T.B., Botelho M.B.S., Gonçalves T.S., Dousti M.R., de Camargo A.S.S. New fluorophosphate glasses co-doped with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  as candidates for generating tunable visible light // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 315–321.
9. Denes G., Pannetier J., Lucas J., Le Marouille J.Y. About  $\text{SnF}_2$  stannous fluoride. I. Crystallochemistry of  $\alpha\text{-SnF}_2$  // *J. Solid State Chem.* 1979. Vol. 30, N 3. P. 335–343.
10. Denes G. About  $\text{SnF}_2$  stannous fluoride. VI. Phase transition // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, N 6. P. 807–819.
11. Fedorov V.D., Sakharov V.V., Provorova A.M., Baskov P.V., Churbanov M.F., Shiryaev V.S., Poulain Ma., Poulain Mi., Boutarfaia A. Kinetics of isothermal crystallization of fluoride glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. Vol. 284. P. 79–84.
12. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // *J. Fluor. Chem.* 2015. Vol. 172. P. 22–50.
13. Gonçalves T.S., dos Santos J.F.M., Sciuti L.F., Catunda T., de Camargo A.S.S. Thermo-optical spectroscopic investigation of new  $\text{Nd}^{3+}$ -doped fluoro-aluminophosphate glasses // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 732. P. 887–893.
14. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Sarin S.A. A study of the glass formation and crystallization in the mixed fluorozirconate-phosphate systems  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2(\text{SnF}_2)\text{-NaPO}_3$  // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. Vol. 431. P. 118–125.
15. Hayashi A., Konishi T., Tadanaga K., Minami T., Tatsumisago M. Preparation and characterization of  $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$  glasses as anode materials for lithium secondary batteries // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. Vol. 345/346. P. 478–483.
16. Hong J., Zhao D., Gao J., He M., Li H., He G. Lead-free low-melting point sealing glass in  $\text{SnO-CaO-P}_2\text{O}_5$  system // *J. Non. Cryst. Solids.* 2010. Vol. 356. P. 1400–1403.
17. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Lalayan V.M., Zverev G.A., Goncharuk V.K., Ustinov A.Y., Shaulov A.Y., Berlin A.A., Bouznik V.M. Composite material based on fluoroplast and low melting oxyfluoride glass // *Polym. Eng. Sci.* 2017. Vol. 57, N 6. P. 566–569.
18. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Telin I.A., Polyantsev M.M., Ulihin A.S., Slobodyuk A.B., Goncharuk V.K., Sergienko V.I. Transport properties of solid solutions  $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$  prepared by solid state techniques // *Solid State Ionics.* 2017. Vol. 302. P. 186–191.
19. MacFarlane D.R., Newman P.J., Downes H. Preparation and properties of glasses based on the  $\text{ZrF}_4/\text{SnF}_2$  binary // *J. Non-Cryst. Solids.* 1997. Vol. 213. P. 116–120.
20. Marquesi A.R., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T. Glass forming ability and thermal stability of oxyfluoride glasses // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009. Vol. 96. P. 403–406.
21. Morena R. Phosphate glasses as alternatives to Pb-based sealing frits // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. Vol. 263. P. 382–387.
22. Sainsbury T., Gnaniah S., Spencer S.J., Mignuzzi S., Belsey N.A., Paton K.R., Satti A. Extreme mechanical reinforcement in graphene oxide based thin-film nanocomposites via covalently tailored nanofiller matrix compatibilization // *Carbon.* 2017. Vol. 114. P. 367–376.
23. Shen B., Zhai W., Tao M., Lu D., Zheng W. Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* 2013. Vol. 77. P. 87–94.
24. Yang J., Liu H.W., Yu H.L., Zou X.X., Jing B., Dai W. Rheological behavior of a novel organic-inorganic hybrid: micro/nano-tin fluorophosphate glass-polycarbonate // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. Vol. 16, N 3. P. 2677–2681.
25. Zhao X., Zhang Q.H., Chen D.J. Enhanced mechanical properties of graphenebased poly(vinyl alcohol) composites // *Macromolecules.* 2010. Vol. 43, N 5. P. 2357–2363.

М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.А. МЕДКОВ

## Модифицирование функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом

*Модифицирование редкоземельными элементами функциональных материалов различного назначения проведено низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Синтезированы люминофоры, магнитные и биомедицинские материалы, исследованы их состав и свойства. Установлено, что введение модифицирующих добавок – ионов РЗЭ позволяет существенно улучшить полезные свойства полученных функциональных материалов.*

*Ключевые слова: функциональные материалы, редкоземельные элементы, люминесценция, магнитные свойства.*

**Modification of functional materials based on metal oxides by extraction-pyrolytic method.**  
M.V. BELOBELETSKAYA, N.I. STEBLEVSKAYA, M.A. MEDKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*Modification by rare-earth elements of functional materials of different purpose was carried out by low-temperature extraction-pyrolytic method. Phosphors, magnetic and biomedical materials were synthesized and its composition and properties were studied. It has been found that the introduction of modifying additives – REE ions allows to significantly improving the useful properties of the obtained functional materials.*

*Key words: functional materials, rare earth elements, luminescence, magnetic properties.*

В настоящее время высок интерес к оксидным материалам, активированным редкоземельными элементами (РЗЭ), что наделяет их уникальными свойствами и предопределяет активное использование в химической и оптической промышленности, медицине, атомной и полупроводниковой, лазерной, магнитной и люминофорной технике [2, 18]. В частности, расширяется сфера применения полученных таким образом люминесцентных материалов в устоявшихся технологиях (в производстве дисплеев, ламп и детекторов рентгеновского излучения и др.) [16], появляются новые области их употребления: в современной биомедицине люминофоры нужны для биомаркировки, оптической визуализации и фототерапии [17]. В качестве модифицирующих добавок для люминофоров часто выступают ионы лантанидов, обладающие уникальными спектральными свойствами, в том числе большой длительностью люминесценции и множеством узких и хорошо разделенных полос.

Спектр излучения для люминофоров или намагниченность для мультиферроиков зависят от состава, кристаллической структуры и микроструктуры (размеры частиц и морфология) функциональных материалов [7, 8]. Поэтому производство наноматериалов

---

\*БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ Маргарита Витальевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).  
\*E-mail: rita@ich.dvo.ru

с хорошо контролируемой размерностью, морфологией, фазовой чистотой, химическим составом и заданными желаемыми свойствами остается одной из самых сложных проблем.

Традиционным методом получения сложноксидных материалов является высокотемпературный твердофазный синтез. Так, для изготовления катодолюминофора на основе оксидов иттрия, с европием в качестве активатора и тербием и празеодимом – дополнительных соактиваторов, смесь исходных оксидов РЗЭ с минерализаторами (карбонатами щелочных металлов и серы) прокачивают при температуре 1050–1150 °С в течение 3–4 ч [1]. Танталаты и ниобаты РЗЭ, нашедшие широкое применение в качестве рентгеноконтрастных веществ, образуются при прокаливании исходных компонентов, смешанных в стехиометрическом соотношении, при еще более высокой температуре 1200–1400 °С в течение 7–100 ч [9].

По сравнению с твердофазным, экстракционно-пиролитический метод синтеза сложноксидных материалов позволяет снизить длительность и температуру процесса. Его эффективность для получения ферритов редкоземельных элементов показана нами ранее [4]. Данный подход можно также успешно применить для введения в композиционный материал модифицирующих добавок в любых количествах. Экстракционно-пиролитический метод является перспективным решением для контроля размера и морфологии порошка и используется при синтезе однородных высокотемпературных сверхпроводников различного состава, например  $YBa_2Cu_3O_x$  и  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_x$ , некоторых магнитных материалов с ультрадисперсной структурой, сегнетоэлектриков различного состава, активных материалов для литиевых источников тока и твердых электролитов [6].

В настоящем сообщении приведены результаты использования низкотемпературного экстракционно-пиролитического метода для введения модифицирующих добавок в функциональные материалы на основе оксидов металлов.

## Экспериментальная часть

Насыщенные по металлу экстракты РЗЭ получали при смешивании бензольного раствора ацетилаcetона (АА) и водных хлоридных или нитратных растворов РЗЭ в присутствии 1,10-фенантролина или 2,2'-дипиридила (ДП). рН водной фазы доводили до 7,0–7,5 раствором  $NH_4OH$ . Церий экстрагировали смешанным бензольным раствором капроновой кислоты и АА, марганец(II) – бензольным раствором триоктиламина (ТОА) из водных хлоридных растворов, ниобий(V) и тантал(V) – бензольным раствором хлорида триалкилбензиламмония (ТАБАХ), РЗЭ для получения композитов на основе фосфатов – раствором трибутилфосфата (ТБФ).

Экстракцию осуществляли при температуре  $20 \pm 2$  °С в течение 30 мин, интенсивно перемешивая фазы при помощи механического встряхивателя Shaker-358S (Корея), соотношение органической и водной фаз 1 : 1. Атомно-абсорбционный анализ водной и органической фаз осуществляли на спектрометре Solaar 6M (Thermo Electron Corporation, США) с ионизацией в пламени. Содержание металлов определяли рентгенофлуоресцентным методом с полным внешним отражением (TXRF) на приборе TXRF 8030 C (FEI Company, ФРГ).

Для синтеза композитов насыщенную металлом органическую фазу отделяли, смешивали насыщенные экстракты металлов в требуемых соотношениях, после чего отгоняли растворитель при 40–60 °С. Полученные прекурсоры подвергали пиролизу при оптимальной для каждого композита температуре в интервале 600–900 °С в муфельной печи. Магнитные характеристики мультиферроиков измеряли на магнитометре SQUID MPMS 7 (США) при температуре 2–300 К, кривые нормального намагничивания нанокompозитов записывали на автоматизированном вибромагнитометре, для чего исходный порошкообразный материал помещали в кварцевый контейнер и подвергали воздействию постоянного магнитного поля до 900 Э.

Рентгенограммы образцов после пиролиза регистрировали на дифрактометре ДРОН-2,0 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. АСМ-изображения полученных порошков исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S 5500 (Япония) и атомно-силового микроскопа производства ЗАО «NT-MDT» (г. Зеленоград). Спектры люминесценции при 300 К регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC (Япония). Выбирали длину волны возбуждения люминесценции по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции образцов.

## Обсуждение результатов

Для иллюстрации обсуждаемых возможностей используемого метода синтеза в таблице представлены условия получения модифицированных функциональных материалов.

Условия получения функциональных материалов на основе оксидов металлов

Экстракционная система	t, °C	Фазовый состав
$\text{EuCl}_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{Ta}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 + \text{ТАБАХ}$	900	$\text{EuTa}_3\text{O}_9$
$\text{TbCl}_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{Ta}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 + \text{ТАБАХ}$	900	$\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$
$\text{EuCl}_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 + \text{ТАБАХ}$	900	$\text{EuNb}_3\text{O}_9$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{TbCl}_3 + \text{CeCl}_3 + \text{ТБФ}$	600	$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$
$\text{TbCl}_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{AgCNS} + \text{MnCl}_2 + \text{ТОА}$	600	$\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{AA} + \text{ДП} + \text{K}(\text{CHCOO})_n + \text{MnCl}_2 + \text{ТОА}$	600	$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$
$\text{EuCl}_3 + \text{AA} + \text{ТБФ}$	700	$\text{Eu}(\text{PO}_3)_4 \cdot \text{Eu}^{2+}$

В качестве матрицы для РЗЭ-модифицирования все чаще используются силикаты, оксисульфиды, танталаты, ванадаты, вольфраматы и др. Особое внимание уделяют тантала-там и ниобатам [20] – перспективным материалам с собственной люминесценцией. Трехвалентный ион европия является классическим кандидатом для получения люминофоров красного свечения.

Поли tantalаты европия  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$  и тербия  $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$ , полиниобаты европия  $\text{EuNb}_3\text{O}_9$ ,  $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$  и смешанные политанталато-ниобаты иттрия  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ ) и гадолиния  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,9$ ) синтезированы из прекурсоров, смешанных в соответствующих мольных соотношениях. Для всех образцов политанталатов и полиниобатов европия регистрируется характерная для иона

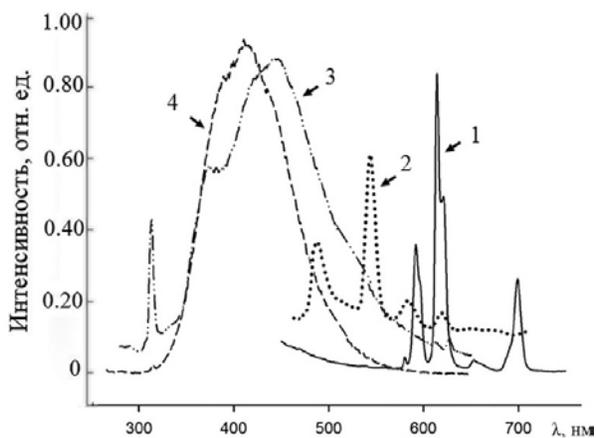


Рис. 1. Спектры люминесценции  $\text{EuNb}_3\text{O}_9$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 238$  нм, кривая 1),  $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 378$  нм, кривая 2),  $\text{GdNb}_{0,3}\text{Ta}_{0,7}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм, кривая 3),  $\text{YNb}_{0,1}\text{Ta}_{0,9}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 250$  нм, кривая 4) при 300 К

$\text{Eu}^{3+}$  люминесценция (рис. 1) [5]. В смешанных танталато-ниобатах, когда атомы тантала частично или полностью замещены атомами ниобия, чувствительность решетки-хозяина к УФ возбуждению увеличивается и в спектрах люминесценции появляются широкие полосы в синей области с максимумом при 415 и 450 нм для  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  соответственно (рис. 1). Группы  $\text{TaO}_4$  или  $\text{NbO}_4$  вызывают синюю рекомбинационную люминесценцию, связанную с некоторыми переходами переноса заряда с участием тетраэдрических групп  $\text{MeO}_4$  [11].

Фотофизические свойства фосфатов лантана, такие как высокая термическая и фотохимическая стабильность, высокий показатель преломления и слабая растворимость, делают их идеальными кандидатами для широкого применения в различных областях [14]. В  $\text{LaPO}_4$  ион  $\text{La}^{3+}$  может быть замещен другими редкоземельными ионами, например Ce, Eu, Dy или Tb, что приводит к получению эффективных люминесцентных материалов. Экстракционно-пиролитическим методом нами получены лантан-цериевые фосфаты, активированные тербием, разного состава:  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$  и  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ . Люминофоры показывают интенсивную люминесценцию зеленого цвета в области 450–620 нм, характерную для иона  $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 2). Как видно из спектров люминесценции простых фосфатов  $\text{TbPO}_4$  (рис. 2, а, кривая 1) и  $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$  (рис. 2, б, кривая 1) и соединений  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$  (рис. 2, а, кривая 2) и  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$  (рис. 2, б, кривая 2), зарегистрированных в идентичных условиях, интенсивность люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  в присутствии  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  значительно возрастает, что свидетельствует об увеличении передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Tb}^{3+}$  в присутствии активаторов – лантана и церия. Максимальную интенсивность в спектрах люминесценции имеет полоса перехода  $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  ~545 нм. При этом интенсивность данной полосы в спектре люминофора  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$  примерно в три раза больше, чем в спектре  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$ . Этот факт, вероятно, связан с усилением эффективности передачи энергии возбуждения на ион  $\text{Tb}^{3+}$  в соединении  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$  за счет наличия повторяющихся звеньев из тетраэдрически координированного полифосфатного аниона  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  [3].

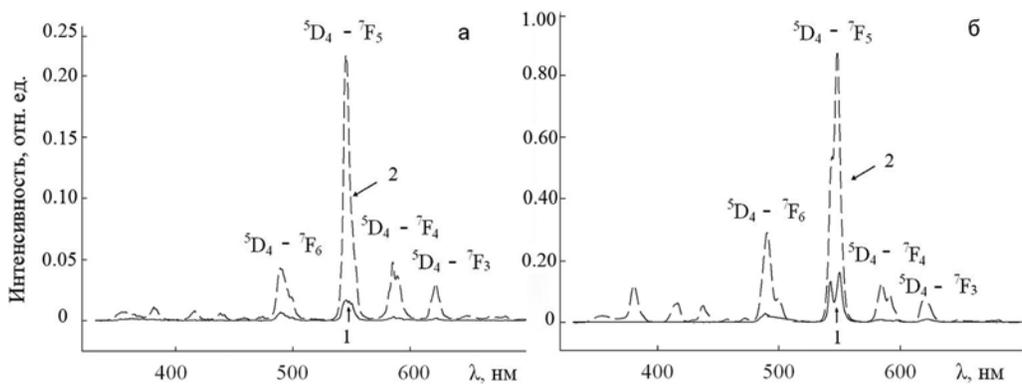


Рис. 2. Спектры люминесценции иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 277$  нм) в фосфатах  $\text{TbPO}_4$  (а, кривая 1),  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$  (а, кривая 2),  $\text{Tb}(\text{PO}_3)_3$  (б, кривая 1),  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$  (б, кривая 2) при 300 К

Легированные манганиты стали предметом интенсивных исследований благодаря потенциальному применению в области хранения данных, магнитного охлаждения, спинтроники [10]. В то время как легированные двухвалентными ионами манганиты лантана общей формулы  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) известны почти 50 лет, легированные ионами щелочных металлов манганиты лантана получены недавно [15]. Низкотемпературным пиролизом смешанных экстрактов при соответствующих отношениях допирующих ионов нами синтезированы манганиты тербия и лантана, содержащие в качестве модифицирующей добавки ионы серебра и калия:  $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , где  $x = 0, 0,1, 0,15, 0,185$ . Введение серебра в манганат тербия приводит к тому, что соединение начинает проявлять парамагнитные свойства уже при комнатной температуре. При понижении температуры до 40–45 К исследуемое соединение переходит из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Величина коэрцитивной силы при 10 К составляет 715 Э. В дальнейшем, при 4 К, в исследуемом образце  $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$  наблюдается переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние. Исследование магнитных свойств модифицированного манганита лантана показало, что повышение содержания калия в составе образцов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  приводит к увеличению намагниченности.

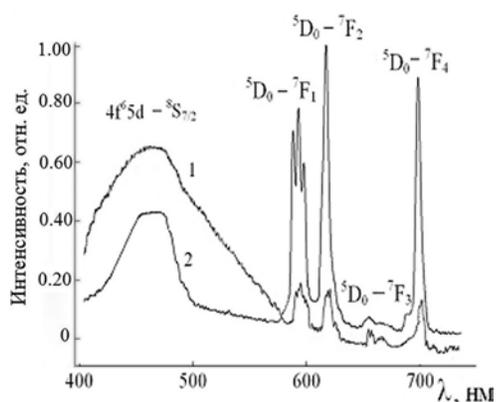


Рис. 3. Спектры люминесценции фосфата европия  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 335$  нм, кривая 1;  $\lambda_{\text{ex}} = 353$  нм, кривая 2) при 300 К

Совместное присутствие разновалентных ионов европия было обнаружено в различных люминофорах в процессе синтеза в восстановительной атмосфере, а иногда без восстановителя в вакууме [12]. Однако приготовление  $\text{Eu}^{2+}$ -содержащих материалов на воздухе предпочтительнее, чем создание специальной восстановительной атмосферы. При этом значительно уменьшается число стадий процесса. Снижение температуры синтеза таких материалов при использовании предлагаемого метода\* дает возможность получения наноразмерных образцов, что позволяет приготовить суспензии для использования в методе фотодинамической терапии.

Допированный ионом  $\text{Eu}^{2+}$  образец нанолюминофора  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$  получен экстракционно-пиролитическим методом после прокаливания прекурсоров с соотношением  $\text{Eu} : \text{ТБФ} = 1 : 7$  в тигле в течение 1 ч при температуре 700–750 °С. В процессе пиролиза указанной смеси в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов самопроизвольно создается восстановительная атмосфера и происходит частичное восстановление трехвалентного европия в двухвалентный. Наличие в фосфате  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$  разновалентных ионов европия подтверждается данными как рентгеновской, фотоэлектронной, так и люминесцентной спектроскопии. В спектре люминесценции фосфата  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$  (рис. 3) присутствуют как широкая полоса эмиссии с  $\lambda_{\text{max}} \sim 466$  нм иона  $\text{Eu}^{2+}$  [13], так и характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  полосы  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) переходов [21], из которых наиболее интенсивна полоса электродипольного перехода  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  ( $\lambda = 620$  нм).

Таким образом, показана перспективность введения модифицирующих добавок в функциональные материалы низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом. Получены политанталаты европия  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ ,  $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$  и  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ , тербия  $\text{TbTa}_7\text{O}_{19}$ , полиниобаты европия  $\text{EuNb}_3\text{O}_9$  и  $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$  и смешанные политанталато-ниобаты иттрия  $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ ) и гадолиния  $\text{GdNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,5, 0,9$ ), лантанцириевые фосфаты, активированные тербием:  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}\text{PO}_4$  и  $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}(\text{PO}_3)_3$ , манганиты тербия и лантана, содержащие в качестве модифицирующей добавки ионы серебра и калия:  $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$  и  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,1, 0,15, 0,185$ ), нанолюминофор  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3:\text{Eu}^{2+}$ . Показано, что введение модификаторов приводит к значительному улучшению функциональных свойств полученных материалов.

\* Пат. 2651028 РФ. Способ получения фосфатного люминофора синего цвета свечения / Стеблевская Н.И., Белобелская М.В., Медков М.А. Оpubл. 18.04.2018, Бюл. № 11.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белобелешкая М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. Люминофоры красного и зеленого свечения на основе оксидов, окисульфидов и фосфатов РЗЭ // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 33–38.
2. Камиллов И.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б., Манкевич А.С., Корсаков И.Е. Теплоемкость и магнитокалорические свойства манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 4. С. 735–739.
3. Колесников В.И., Савенкова М.А., Мигаль Ю.Ф., Ермаков С.Ф., Авилов В.В. Неорганические фосфорсодержащие полимерные присадки для пластичных смазочных материалов // Вестн. ЮНЦ РАН. 2011. Т. 7, № 1. С. 18–23.
4. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ткаченко И.А., Белобелешкая М.В. Мультиферроики на основе оксидов европия и железа // Вестн. ДВО РАН. 2012. № 5. С. 59–64.
5. Стеблевская Н.И., Белобелешкая М.В., Медков М.А. Наноккомпозиты на основе ниобия, тантала и редкоземельных элементов: низкотемпературный синтез и свойства // Вестн. ДВО. 2017. № 6. С. 21–27.
6. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитическому методу 25 лет. Результаты и перспективы // Хим. технология. 2015. Т. 16, № 10. С. 576–584.
7. Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н. Перспективная технология металлических и оксидных наноматериалов на основе редких элементов // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 11. С. 15–18.
8. Abe N., Taniguchi K., Ohtani S. Polarization reversal in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  with a rotating magnetic field direction // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99, N 22. P. 1215–1221.
9. Cho S. Synthesis and luminescence properties of  $\text{YTaO}_4:\text{RE}^{3+}$  (RE = Eu, Dy) phosphors // J. Korean Phys. Soc. 2019. Vol. 74, N 7. P. 707–712.
10. Das R., Chanda A., Mahendiran R. Influence of magnetic field on electrical and thermal transport in the hole doped ferromagnetic manganite:  $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$  // RSC Advances. 2019. Vol. 9, N 3. P. 1726–1733.
11. Karsu E.C., Popovici E.J., Ege A., Morar M., Indrea E., Karali T., Can N. Luminescence study of some yttrium tantalate-based phosphors // J. Lumin. 2011. Vol. 131, N 5. P. 1052–1057.
12. Lian Z., Wang J., Lv Y., Wang S., Su Q. The reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in air and luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  activated  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 430. P. 257–261.
13. Ouenzerfi R., Goutaudier C., Cohen-Adad M.Th., Panczer G., Boulon G. Luminescent properties of rare-earth ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ ) doped apatitic oxyphosphosilicates // J. Lumin. 2003. Vol. 102/103. P. 426–433.
14. Pimpalshende D.M., Dhoble S.J. Stability of luminescence in  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{RE}^{3+}$  (RE = Dy, Eu) nanophosphors // Luminescence. 2014. Vol. 30, N 2. P. 144–154.
15. Shivakumara C., Hegde M.S., Subbanna G.N. Low temperature synthesis of ferromagnetic  $(\text{LaK})\text{MnO}_3$  from KCl, KBr and KI fluxes // Solid State Sci. 2001. Vol. 3. P. 43–48.
16. Singh D., Sheoran S., Singh J. Optical characterization of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{MLSiO}_4$  (M = Ca, Sr, Ba and L = Mg) phosphor materials for display devices // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. Vol. 29, N 1. P. 294–302.
17. Syamchand S., Sony G. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications // J. Lumin. 2015. Vol. 165. P. 190–215.
18. Taikar D.R. Synthesis and luminescence property of  $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{M}$  (M =  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) phosphors // J. Lumin. 2018. Vol. 204. P. 24–29.
19. Talewar R.A., Mahamuda S., Swapna K., Rao A.S. Near UV based  $\text{Dy}^{3+}$  ions doped alkaline-earth chloro borate glasses for white LED's and visible lasers // Opt. Laser Technol. 2019. Vol. 119. – <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105646> (дата обращения: 28.10.2019).
20. Zhang Y., Feng W., Huang, K., Yuan L., Du Y., Wu X., Feng S. Luminescence enhancement of  $\text{Lu}_3\text{TaO}_7:\text{Eu}^{3+}$  @  $\text{Lu}_3\text{TaO}_7$  red-emitting nanophosphors // Eur. J. Inorg. Chem. 2015, N 4. P. 690–695.
21. Zhang X., Chen P., Wang Z., Zhou L., Zhou F. Structure and spectroscopic properties of  $(\text{Y, Eu})(\text{PO}_3)_3$  polyphosphate red phosphors // Solid State Sci. 2016. Vol. 58. P. 80–85.

Е.Б. МЕРКУЛОВ, Л.Н. ИГНАТЬЕВА, Ю.В. МАРЧЕНКО

## Висмутсодержащие фторцирконатфосфатные стекла

*Синтезирована серия новых висмутфторцирконатных стекол, в которые введены и фосфатные, и фторидные компоненты. На основании проведенных исследований обсуждены стеклообразование, термические, оптические и структурные свойства стекол в системах  $ZrF_4-BiF_3-BiPO_4$ ,  $ZrF_4-BiF_3-MF-BiPO_4$ ,  $ZrF_4-BiF_3-PbF_2-BiPO_4$ .*

*Ключевые слова: фторидные стекла, область стеклообразования, ИК-пропускание, температура стеклования, температура кристаллизации.*

**Bismuth-containing fluorozirconate phosphate glasses.** E.B. MERKULOV<sup>1</sup>, L.N. IGNATIEVA<sup>1</sup>, Yu.V. MARCHENKO<sup>1,2</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok).

*A series of new bismuth fluorozirconate glasses has been synthesized, in which both phosphate and fluoride components have been introduced. Based on the studies, glass formation, thermal, optical, and structural properties of glasses in  $ZrF_4-BiF_3-BiPO_4$ ,  $ZrF_4-BiF_3-MF-BiPO_4$ ,  $ZrF_4-BiF_3-PbF_2-BiPO_4$  systems are discussed.*

*Key words: fluoride glasses, area glass formations, IR-transmission, transition temperature, crystallization temperature.*

### Введение

Фторцирконатные стекла на сегодняшний день продолжают считаться наиболее перспективными материалами для создания оптических элементов. Они представляют интерес для перспективной фотоники вследствие низкочастотного фонованого спектра ( $<580 \text{ см}^{-1}$ ), широкой области пропускания (от 0,3 до 6,0 мкм) и возможности допирования их редкоземельными элементами [8, 10, 16].

Важным свойством систем на основе тетрафторида циркония является возможность введения в состав стекла большого числа различных компонентов, что придает различные функциональные свойства получаемым материалам. В частности, введение во фторцирконатные системы катионов Sn, Pb, Bi позволяет изменять плотность и показатели преломления стекол [14, 15], введение фторидов щелочных металлов в состав стекла системы  $ZrF_4-BiF_3$  приводит к увеличению устойчивости стекол к кристаллизации [3] и даже дает возможность получать стекла с высокой ионной проводимостью [2]. Несколько лет назад при изучении стекол  $57ZrF_4-18BiF_3-25BaF_2$  и  $45ZrF_4-45BiF_3-10NaF$  была обнаружена

---

МЕРКУЛОВ Евгений Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, \*ИГНАТЬЕВА Лидия Николаевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МАРЧЕНКО Юрий Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток).

\*E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00034).

люминесценция в области 1300 нм [17]. К сожалению, эти стекла недостаточно устойчивы к кристаллизации.

В последнее время выделилось новое направление: для улучшения оптических и термических свойств фторидные, в том числе и фторцирконатные, стекла легируют оксидами или фосфатами [9, 10, 18]. Фторцирконатное стекло – гибкая система, при этом роль вводимых в стекло компонентов зависит от их соотношения в системе, влияя на ее строение, а следовательно, и свойства. В настоящей работе представлены результаты исследования новых фторцирконатных систем, в которые введены и фосфатные, и формируемые высокополяризуемыми катионами фторидные компоненты: трехкомпонентной  $ZrF_4-BiF_3-BiPO_4$  и четырехкомпонентной  $ZrF_4-BiF_3-MF-BiPO_4$ .

## Методика

Стекла изготовили из чистых безводных фторидов металлов. Так как фториды щелочных металлов гигроскопичны, вместо них использовали легко получаемые безводные фторцирконаты  $M_2ZrF_6$ . Коммерческий фосфат висмута марки «ч.д.а.» предварительно просушивали при 250 °С для удаления сорбированной влаги. Для предотвращения пирогидролиза при высокой температуре синтез проводили в закрытом перчаточном боксе, заполненном осушенным аргоном. Соответствующая смесь фторидов плавилась при 700–800 °С в течение 15–40 мин в закрытом стеклоуглеродном тигле в электрической печи. В этих условиях потери на испарение компонентов шихты не превышали 1 вес.%. Стекла получены закалкой между двумя металлическими пластинами или отливкой в латунную форму. Все образцы стекла окрашены в желтый цвет, что обусловлено присутствием восстановленных форм висмута, таких как простые катионы  $Bi^+$  и  $Bi^{2+}$ , а также разнообразных кластеров ( $Bi^{3+}$ ,  $Bi_5^{3+}$  и т.д.). При продолжительной варке происходит обесцвечивание стекла, вероятно, за счет окисления восстановленных форм висмута кислородом, содержащимся в атмосфере бокса в виде примеси. Следует отметить, что обесцвечивание стекол, не содержащих  $BiPO_4$ , происходит заметно быстрее. На устойчивость к кристаллизации наличие окраски не влияет, что свидетельствует о крайне малой концентрации восстановленных форм висмута в стекле. Отсутствие в полученных стеклах кристаллических фаз контролировалось методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE в  $CuK_{\alpha}$ -излучении.

Термические свойства стекла изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на DSC-204-F1 (NETZSCH) в алюминиевых тиглях при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере аргона. Для этого использовали тонкие пластинки стекла массой 10–15 мг. Экспериментальная ошибка измерения температуры 0,2 °С.

ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрометре IFS VERTEX 70 (область 4000–350  $cm^{-1}$ , точность регистрации волнового числа 0,5  $cm^{-1}$ ). Исследуемые образцы перетирали до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке и запрессовывали в таблетки с KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложки из KBr.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводили с использованием конфокального Raman микроскопа WiTec alpha 500 (длина волны лазера 532 нм, время накопления сигнала 1 с, с усреднением по 100 спектрам).

## Результаты и обсуждение

Результаты термических измерений стекол представлены в табл. 1 и на рис. 1–4.

Процесс кристаллизации висмутфторцирконатных стекол в системе  $ZrF_4-BaF_2-BiF_3$  исследовался ранее в работе [12], в которой были выявлены тенденция снижения температур стеклования и кристаллизации по мере возрастания содержания в стекле  $BiF_3$  и наличие в стеклах более одного пика кристаллизации. Состав кристаллических фаз и

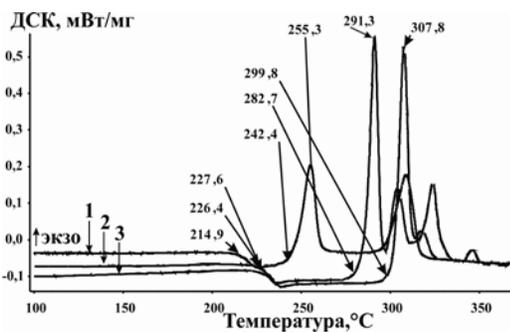


Рис. 1. ДСК-кривые для стекол состава: 1 –  $50\text{ZrF}_4-50\text{BiF}_3$ , 2 –  $50\text{ZrF}_4-45\text{BiF}_3-5\text{BiPO}_4$ , 3 –  $50\text{ZrF}_4-40\text{BiF}_3-10\text{BiPO}_4$

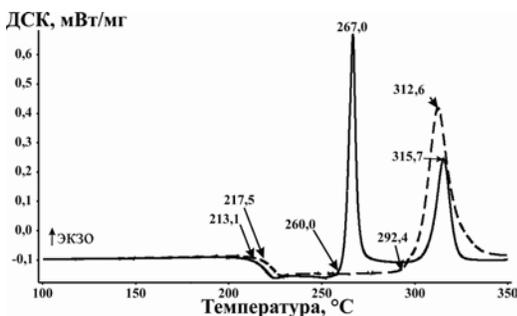


Рис. 2. ДСК-кривые для стекол состава  $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{NaF}$  (сплошная линия),  $45\text{ZrF}_4-30\text{BiF}_3-20\text{NaF}-5\text{BiPO}_4$  (пунктир)

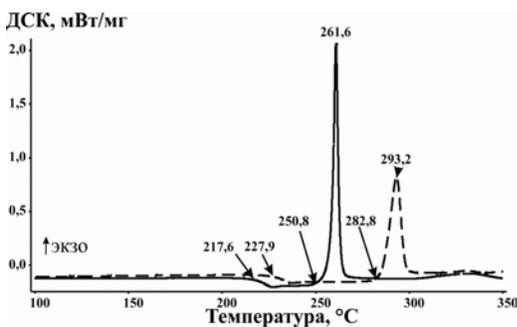


Рис. 3. ДСК-кривые для стекол состава  $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{KF}$  (сплошная линия),  $45\text{ZrF}_4-30\text{BiF}_3-20\text{KF}-5\text{BiPO}_4$  (пунктир)

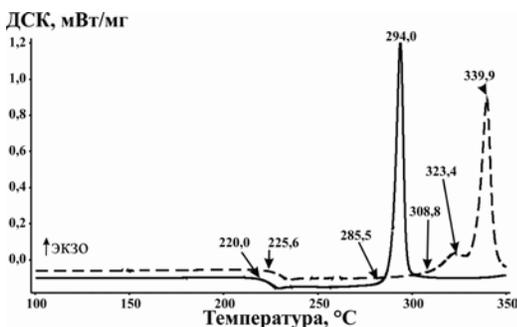


Рис. 4. ДСК-кривые для стекол состава  $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{PbF}_2$  (сплошная линия),  $45\text{ZrF}_4-30\text{BiF}_3-20\text{PbF}_2-5\text{BiPO}_4$  (пунктир)

процесс кристаллизации зависят от содержания в стекле трифторида висмута, и при его высоких концентрациях кристаллизация начинается с формирования фаз, содержащих висмут. Как видно из табл. 1, введение в состав стекла  $\text{BiPO}_4$  (5–10 мол.%) для всех изученных систем приводит к увеличению температуры стеклования. При этом также увеличиваются температура начала кристаллизации, диапазон термической устойчивости и устойчивость стекол к кристаллизации. Кроме того, наблюдается уширение пиков кристаллизации (рис. 2–4), что свидетельствует об уменьшении скорости кристаллизации в системах, содержащих  $\text{BiPO}_4$ .

Таким образом, из анализа термического поведения обсуждаемых систем следует, что введение в состав висмутфторцирконатных стекол небольших количеств (5–10 мол.%)  $\text{BiPO}_4$  улучшает стеклообразование, что позволит получать заготовки стекла больших размеров, чем в случае с исходными чисто фторидными стеклами. Характерно, что стекла проходят кристаллизацию в несколько этапов (рис. 1).

Положительным моментом добавления трифторида висмута является заметное расширение области пропускания стекла [4, 5]: у  $50\text{ZrF}_4-25\text{BiF}_3-25\text{PbF}_2$  край пропускания находится намного дальше в длинноволновой области спектра, чем у классического фторцирконатного стекла  $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-20\text{NaF}-3\text{LaF}_3-4\text{AlF}_3$  (ZBLAN) [4].

Значения частот полос в ИК-спектрах висмутсодержащих фторцирконатфосфатных стекол представлены в табл. 2, ИК-спектры – на рис. 5.

Анализ изменений частот полос в ИК-спектрах фторцирконатных стекол в системах разного состава [1, 3] показал, что, независимо от компонентов, в строении сетки стекла определяющим является содержание тетрафторида циркония. Спектры имеют большое сходство, и максимумы положения полосы, характеризующей валентные колебания ( $\text{Zr-F}$ ), находятся в области  $450-500\text{ см}^{-1}$ . Например, в ИК-спектре стекла

45ZrF<sub>4</sub>-30BiF<sub>3</sub>-25PbF<sub>2</sub> полоса, соответствующая валентным колебаниям Zr-F, располагалась при 472 см<sup>-1</sup> [3]. Сравним стекло близкого состава 45ZrF<sub>4</sub>-30BiF<sub>3</sub>-20PbF<sub>2</sub>-5BiPO<sub>4</sub>: максимум положения полосы, характеризующей валентные колебания (Zr-F), располагается при 427 см<sup>-1</sup>. Столь заметный сдвиг можно было бы объяснить взаимодействием

Таблица 1

Температуры (°C) стеклования (t<sub>g</sub>), начала и максимума экзотермических эффектов (t<sub>x</sub> и t<sub>c</sub> соответственно), интервал термической стабильности (Δt) и устойчивость к кристаллизации, определенная по критерию Саади-Пуле S, стекол в системах ZrF<sub>4</sub>-BiF<sub>3</sub>-BiPO<sub>4</sub>, LiF-BiF<sub>3</sub>-ZrF<sub>4</sub>, ZrF<sub>4</sub>-BiF<sub>3</sub>-MF-BiPO<sub>4</sub> (M = Li, Na, K), ZrF<sub>4</sub>-BiF<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-BiPO<sub>4</sub>

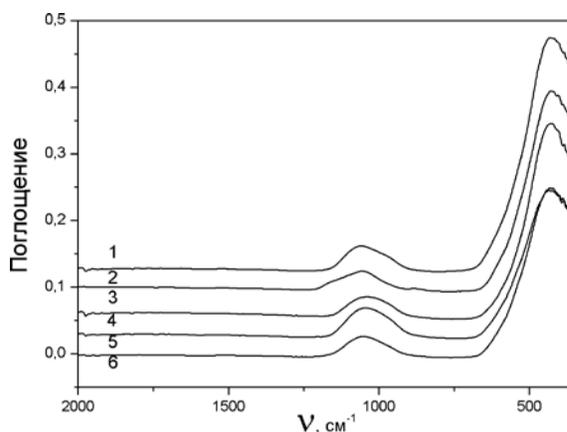
Состав	t <sub>g</sub>	t <sub>x</sub>	t <sub>c</sub>	Δt	S
50ZrF <sub>4</sub> -50BiF <sub>3</sub>	214,9	242,4	255,3	27,5	0,67
50ZrF <sub>4</sub> -45BiF <sub>3</sub> -5BiPO <sub>4</sub>	226,4	282,7	291,3	56,3	0,85
50ZrF <sub>4</sub> -40BiF <sub>3</sub> -10BiPO <sub>4</sub>	227,6	299,8	307,8	72,2	0,99
50LiF-40BiF <sub>3</sub> -10ZrF <sub>4</sub>	140,9	155,5	158,5	14,6	0,10
50LiF-40BiF <sub>3</sub> -10BiPO <sub>4</sub>	155,8	184,2	190,9	28,4	0,41
45ZrF <sub>4</sub> -35BiF <sub>3</sub> -20LiF	191,4	243,9	257,3	52,5	1,33
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20LiF-5BiPO <sub>4</sub>	198,9	274,1	281,2	75,2	0,96
45ZrF <sub>4</sub> -35BiF <sub>3</sub> -20NaF	213,1	260	267	46,6	0,60
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20NaF-5BiPO <sub>4</sub>	217,5	292,4	312,6	74,9	2,58
45ZrF <sub>4</sub> -35BiF <sub>3</sub> -20KF	217,6	250,8	261,6	33,2	0,67
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20KF-5BiPO <sub>4</sub>	227,9	282,8	293,2	54,9	1,01
45ZrF <sub>4</sub> -35BiF <sub>3</sub> -20BaF <sub>2</sub>	243,7	336,1	354,1	92,4	2,65
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20BaF <sub>2</sub> -5BiPO <sub>4</sub>	254	356,6	379,9	102,6	3,66
45ZrF <sub>4</sub> -35BiF <sub>3</sub> -20PbF <sub>2</sub>	220	285,5	294	65,5	0,98
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20PbF <sub>2</sub> -5BiPO <sub>4</sub>	225,6	308,8	323,4	83,2	2,04

Таблица 2

Значения частот полос (см<sup>-1</sup>) в ИК- и КР-спектрах висмутсодержащих фторцирконатфосфатных стекол

Состав	ИК		КР		
	ν (Zr-F)	ν (P-O)	ν (Bi-F)	ν (Zr-F)	ν (P-O)
40ZrF <sub>4</sub> -50BiF <sub>3</sub> -10BiPO <sub>4</sub>	420	1032-963	412	599	1101
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20NaF-5BiPO <sub>4</sub>	427	1053	411	584	1101
45ZrF <sub>4</sub> -25BiF <sub>3</sub> -20NaF-10BiPO <sub>4</sub>	430	1066	417	587	1105
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20KF-5BiPO <sub>4</sub>	427	1057-868	412	584	1106
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20LiF-5BiPO <sub>4</sub>	427	1059	411	587	1118
45ZrF <sub>4</sub> -30BiF <sub>3</sub> -20PbF <sub>2</sub> -5BiPO <sub>4</sub>	427	1038	417	587	Нет данных

Рис. 5. ИК-спектры поглощения висмутсодержащих фторцирконатфосфатных стекол: 1 - 45ZrF<sub>4</sub>-30BiF<sub>3</sub>-20LiF-5BiPO<sub>4</sub>, 2 - 45ZrF<sub>4</sub>-30BiF<sub>3</sub>-20KF-5BiPO<sub>4</sub>, 3 - 45ZrF<sub>4</sub>-30BiF<sub>3</sub>-20PbF<sub>2</sub>-5BiPO<sub>4</sub>, 4 - 45ZrF<sub>4</sub>-25BiF<sub>3</sub>-20NaF-10BiPO<sub>4</sub>, 5 - 45ZrF<sub>4</sub>-30BiF<sub>3</sub>-20NaF-5BiPO<sub>4</sub>, 6 - 40ZrF<sub>4</sub>-50BiF<sub>3</sub>-10BiPO<sub>4</sub>



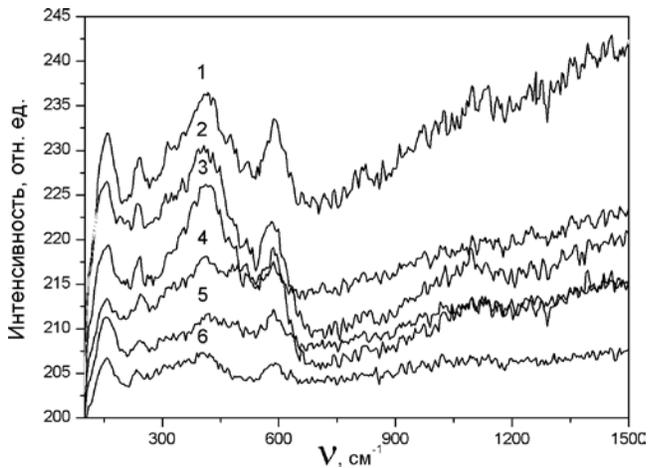


Рис. 6. Спектры КР висмутсодержащих фторцирконатфосфатных стекол: 1 –  $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{LiF-}5\text{BiPO}_4$ , 2 –  $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF-}5\text{BiPO}_4$ , 3 –  $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{KF-}5\text{BiPO}_4$ , 4 –  $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}5\text{BiPO}_4$ , 5 –  $45\text{ZrF}_4\text{-}25\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF-}10\text{BiPO}_4$ , 6 –  $40\text{ZrF}_4\text{-}50\text{BiF}_3\text{-}10\text{BiPO}_4$

с оксидными компонентами, в частности  $\text{BiPO}_4$ , которые формируют фосфатные полиэдры и на присутствие которых указывает наличие в спектре полос в области  $1150\text{--}900\text{ см}^{-1}$ . Однако, учитывая количество  $\text{BiPO}_4$ , это сомнительно. Можно предположить возрастание в системе содержания фторвисмутовых полиэдров, формирующихся в расплаве из компонент  $\text{BiPO}_4$  и фторидов-модификаторов. Обычно в стеклах роль модификатора играют фториды щелочных металлов, равно как и  $\text{PbF}_2$ . Отметим, что замена  $\text{PbF}_2$  на фториды щелочных металлов положения обсуждаемой полосы ( $\text{Zr-F}$ ) не изменяет.

Полоса  $\nu_3$  ( $\text{Zr-F}$ ), отражающая колебания немостиковых фторов во фторцирконатном полиэдре, проявляется в спектрах КР в области  $570\text{--}590\text{ см}^{-1}$  [3, 13]. Именно в этой области наблюдается интенсивная полоса в спектрах КР обсуждаемых стекол, причем, как видно из табл. 2, при одном и том же содержании тетрафторида циркония полоса нечувствительна к изменению природы или содержанию остальных компонентов. Помимо этой полосы, в спектрах КР хорошо видны полосы (рис. 6), указывающие на колебания фторвисмутовых полиэдров ( $411\text{--}417\text{ см}^{-1}$ ) [3] и фторфосфатных группировок (вблизи  $1100\text{ см}^{-1}$ ) [7].

Формирование последних в стекле неудивительно: оксид фосфора является классическим стеклообразователем, в стекле возникают преимущественно группировки  $\text{PO}_4$ , объединенные кислородными мостиками [6, 11]. Следствием этого является появление в ИК-спектрах полос в области  $1100\text{ см}^{-1}$  даже при небольших содержаниях фосфатной

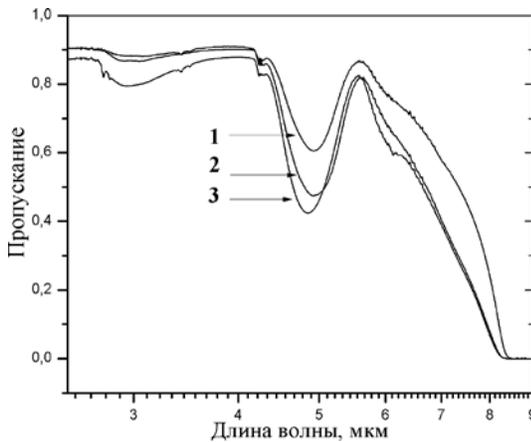


Рис. 7. Спектры пропускания висмутфторцирконатфосфатных стекол: 1 –  $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{PbF}_2\text{-}5\text{BiPO}_4$ , 2 –  $40\text{ZrF}_4\text{-}50\text{BiF}_3\text{-}10\text{BiPO}_4$ , 3 –  $45\text{ZrF}_4\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF-}5\text{BiPO}_4$

компоненты в стекле. А это, в свою очередь, ведет к тому, что диапазон ИК-пропускания при этом уменьшается примерно до 4 мкм за счет поглощения, обусловленного фосфатными группировками (рис. 7).

## Заключение

Получены стекла в системах  $ZrF_4-BiF_3-MF-PbF_2$  с добавлением малых количеств (5–10 мол.%)  $BiPO_4$ . Введение в систему  $BiPO_4$  сопровождается увеличением температур стеклования и изменением других кристаллизационных характеристик, вплоть до заметного увеличения устойчивости стекол к кристаллизации, иными словами, улучшает стеклообразование. Это позволит получить заготовки стекла больших размеров, нежели из исходных чисто фторидных. Сетки стекол строятся из фторцирконатных, фторвисмутовых и фосфатных полиэдров. Наличие последних, даже в малых количествах, уменьшает область пропускания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьева Л.Н. Структура и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии: дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2000. 270 с.
2. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К. Ионная подвижность и электропроводность стекол состава  $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$  ( $M = Li, Na, K$ ) по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Неорган. материалы. 2009. Т. 45, № 3. С. 358–365.
3. Марченко Ю.В. Структура и свойства висмутосодержащих стекол на основе  $InF_3, ZrF_4$  и  $MnNbOF_5$ , допированных редкоземельными элементами: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2011. 148 с.
4. Меркулов Е.Б., Лукиянчук Г.Д., Марченко Ю.В. Влияние  $BiF_3$  на стеклообразование во фторцирконатных системах // Вестн. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 34–38.
5. Меркулов Е.Б., Гончарук В.К., Логовеев Н.А., Ярошенко Р.М. Стеклообразование во фторидных системах  $ZrF_4-BiF_3-MeF$  ( $Me = Li, Na, K$ ) // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 2. С. 149–153.
6. Тихонова Е.Л., Гришин И.А., Будруев А.В., Илютина А.М., Лякаев Д.В., Маркин А.В. Стеклообразующая система  $TeO_2-(NaPO_3)_6$  // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. С. 13–16.
7. Chen Q., Wang Y., Wang H. Synthesis and properties of nanocrystal  $BiPO_4$  in diamagnetic  $PbO-Bi_2O_3-B_2O_3$  glass // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 481. P. 85–93.
8. Edgar A., Williams G.V.M., Sagar P.K.D., Secu M., Schweizer S., Spaeth J.-M., Hu X., Newman P.J., MacFarlane D.R. A new fluorozirconate glassceramic X-ray storage phosphor // J. Non-Cryst. Solids. 2003. Vol. 326/327. P. 489–493.
9. Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Kharchenko V.I., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Sarin S.A. A study of the glass formation and crystallization in the mixed fluorozirconate-phosphate systems  $ZrF_4-BaF_2(SnF_2)-NaPO_3$  // J. Non-Cryst. Solids. 2016. Vol. 431. P. 118–125.
10. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Silant'ev V.E., Mamaev A.Yu., Mirochnik A.G., Maslennikova I.G. Crystallization and luminescence properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $ZrF_4-BaF_2-NaPO_3$  glass and glass ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 480. P. 61–69.
11. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Maslennikova I.G., Zverev G.A., Goncharuk V.K. Glasses in the system  $TeO_2-PbO-P_2O_5-PbF_2:EuF_3$ . Peculiarities of structure, crystallization and luminescence // J. Non-Cryst. Solids. 2016. Vol. 450. С. 103–108.
12. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Marchenko Y.V., Zverev G.A., Surovtsev N.V., Adichtchev S.V., Bouznik V.M. Glasses in the system  $ZrF_4-BaF_2-BiF_3$ : Thermal and spectroscopic properties // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 426. P. 7–12.
13. Ishwar D. Aggarwal, Grant Lu. Fluoride glass fiber optics. N.Y.: Acad. Press, 1991. 416 p.
14. MacFarlane D.R., Newman P.J., Downes H. Preparation and properties of glasses based on the  $ZrF_4-SnF_2$  binary // J. Non-Cryst. Solids. 1997. Vol. 213–214. P. 116–120.
15. Merkulov E.V., Goncharuk V.K., Logoveev N.A., Tararako E.A., Michteeva E.Y. New lead-fluorozirconate glasses containing  $BiF_3$  // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351. P. 3607–3609.
16. Pei Z., Wang Y., He D., Meng X. Luminescence property of Eu-doped fluorochlorozirconate glass-ceramics // J. Rare Earths. 2009. Vol. 27, N 2. P. 338–340.
17. Romanov A.N., Hayla E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass // Opt. Mater. 2011. Vol. 34. P. 155–158.
18. Santos F.A., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T., Andrade L.H.C., Lima S.M. Thermal stability and crystallization behavior of  $TiO_2$  doped ZBLAN glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2011. Vol. 357. P. 2907–2910.

А.В. КОВЕХОВА, Л.А. ЗЕМНУХОВА, О.Д. АРЕФЬЕВА

## Сорбционные свойства продуктов переработки отходов производства подсолнечника

*Приведены результаты исследования адсорбционной активности сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника по отношению к веществам различной природы – метиленовому синему, метиловому оранжевому и йоду. Изучены физико-химические характеристики сорбентов: насыпная плотность, значение pH водной вытяжки, массовая доля золы, влаги и водорастворимых веществ. Представлены результаты исследований элементного, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии зольных остатков полученных сорбентов.*

*Ключевые слова:* плодовые оболочки подсолнечника, сорбционные свойства, элементный состав.

**Sorption properties of wastes from the production of sunflower.** A.V. KOVEKHOVA (Far Eastern Federal University, Vladivostok, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), L.A. ZEMNUKHOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), O.D. AREFIEVA (Far Eastern Federal University, Vladivostok, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The results of the study of adsorption activity of sorbents from sunflower shells in relation to substances of different nature – methylene blue, methyl orange and iodine are given. Physical and chemical characteristics of sorbents are studied: bulk density, pH value of aqueous solution, mass fraction of ash, moisture and water-soluble substances. The data of elemental, X-ray phase analysis and IR spectroscopy of ash residues of the obtained sorbents are also presented.*

*Key words:* sunflower shells, sorption properties, elemental composition.

### Введение

Подсолнечник – одна из основных масличных культур в России. На его долю приходится около 75 % площадей, занимаемых масличными культурами, и до 80 % производимого в стране растительного масла [4]. Благодаря расширению посевных площадей и высокой урожайности валовой сбор семян подсолнечника в России постоянно растет [14]. Вместе с ростом объемов производства подсолнечного масла увеличиваются и объемы отходов его производства – лузги, которая скапливается в огромных количествах на маслоэкстракционных заводах. Предприятия масложировой промышленности несут большие затраты на складирование отходов на своей территории и их вывоз на полигоны, что со временем приводит к образованию легковоспламеняющегося биогаза, который ухудшает состояние окружающей среды [5, 9].

Вопросу переработки и утилизации лузги подсолнечника уделяется большое внимание. Например, предложено использовать лузгу для очистки загрязненных нефтью земель,

---

\*КОВЕХОВА Анна Васильевна – кандидат химических наук, доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), АРЕФЬЕВА Ольга Дмитриевна – кандидат педагогических наук, доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: kovekhova.av@dvfu.ru

обеспечения аэрации и отвода избыточной влаги [12]. Эффективным способом утилизации плодовых оболочек подсолнечника является производство твердого биотоплива гранулированием. Гранулированное биотопливо из лузги подсолнечника имеет преимущество по сравнению с древесным сырьем, поскольку обладает меньшей зольностью [13, 23]. Экстракт из шелухи подсолнечника может быть использован как экологически чистый ингибитор для предотвращения коррозии низкоуглеродистой стали в кислой среде [11, 20]. Зола лузги подсолнечника содержит такие элементы, как калий, кальций, магний и фосфор, поэтому считается хорошим калийно-фосфорным и щелочным удобрением [11].

Важным направлением использования плодовых оболочек подсолнечника может стать производство сорбентов на их основе. Такие сорбенты могут быть использованы для очистки природных и техногенных вод, загрязненных ионами железа, марганца, меди, свинца, кадмия, кобальта, хрома, цинка [7, 17, 19, 24], аммония [21], а также для удаления фенолов [10, 22] и нефтепродуктов [16].

Цель настоящей работы – изучить физико-химические и сорбционные свойства материалов из плодовых оболочек подсолнечника.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служила шелуха подсолнечника (ПШ). Ее промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе, измельчали в мельнице-ступке Pulverisette 2 (Fritsch, Германия). Измельченную шелуху фракционировали с помощью набора сит; использовали фракцию с частицами размером 0,315–0,500 мм (образец 1). Сорбенты из подготовленного сырья получали по разным схемам (табл. 1).

Таблица 1

Образцы сорбентов и схемы их получения

Номер образца	Схема получения	Выход сорбента, % от массы сырья
1	ПШ измельченная	–
2	ПШ измельченная, обработка 1%-м раствором NaOH	85
3	ПШ измельченная, обработка 2%-м раствором NaOH	70
4	ПШ измельченная, обработка 2%-м раствором NaHCO <sub>3</sub>	82
5	ПШ измельченная, воздействие отрицательных температур	95
6	Гидролизный лигнин из ПШ	37
7	Гидролизный лигнин из ПШ, обработка 1%-м раствором NaOH	35
8	Полифепан (коммерческий продукт)	–
9	Активфбра-1 (коммерческий продукт)	–
10	Активфбра-2 (коммерческий продукт)	–

Образец 2 изготовлен обработкой ПШ 1%-м раствором NaOH в течение 60 мин без перемешивания, с дальнейшей промывкой дистиллированной водой, нейтрализацией 1%-м раствором соляной кислоты и промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Образцы 3 и 4 получили путем обработки ПШ 2%-м раствором гидроксида или гидрокарбоната натрия при 80 °С в течение 60 мин без перемешивания с использованием контроллера температуры ЕКТ Hei-Con (Heidolph, Германия). Затем их промывали дистиллированной водой до pH 8,5–9,5, нейтрализовали раствором соляной кислоты с pH 2,5 и однократно промывали дистиллированной водой. Для приготовления образца 9 ПШ выдерживали в дистиллированной воде в течение 2 ч при температуре 25 °С, далее 24 ч при температуре около минус 18 °С, после чего шелуху размораживали, отфильтровывали

и высушивали на воздухе. Гидролизный лигнин получали в закрытых сосудах XP-1500 Plus в микроволновой печи SEM MARS X следующим образом: 20 мин – нагрев, 40 мин – варка ( $t = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 20 мин – охлаждение с использованием 1%-го раствора серной кислоты. Массовое соотношение Т : Ж = 1 : 13. После охлаждения гидролизный лигнин отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали на воздухе (образец 6). Обработку гидролизного лигнина раствором NaOH проводили аналогично образцу 2, в результате чего получали образец 7.

Была исследована также Актифибра (образцы 9 и 10) – коммерческий продукт компании ООО «БиоТехнологии» (РФ, Республика Алтай), выпускаемый на основе подсолнечного шрота. Актифибру получают в процессе производства концентрата подсолнечного белка в виде твердого остатка после отделения белоксодержащего раствора двумя способами: путем обработки шрота гидроксидом натрия при значениях pH до 9,5 (Актифибра-1) или купажирования с ферментным препаратом – протосубтилином (Актифибра-2). Образцы Актифибры фракционировали с помощью набора сит, для исследования использовали фракцию с частицами размером 0,315–0,500 мм. Далее образцы промывали в дистиллированной воде, подвергали кипячению в течение 10 мин и высушивали на воздухе.

Образцом для сравнения служил промышленный сорбент Полифепан (Р N001047/02, ЗАО «Сайнтек», Санкт-Петербург), производимый из древесного гидролизного лигнина (образец 8).

Массовую долю водорастворимой золы и pH водной вытяжки определяли по ГОСТ 4453-74<sup>1</sup>, массовую долю влаги – по ГОСТ 12597-67<sup>2</sup>, массовую долю золы – по ГОСТ 12596-67<sup>3</sup>. Насыпную плотность измеряли гравиметрическим методом, руководствуясь ГОСТ 8269.0-97<sup>4</sup>. Сорбционную активность оценивали по метиленовому синему (или голубому) и метиловому оранжевому согласно ГОСТ 4453-74, а также по йоду – в соответствии с ГОСТ 6217-74<sup>5</sup>.

Адсорбционную активность сорбентов изучали по метиленовому синему в условиях среды желудка и двенадцатиперстной кишки для трех концентраций маркерного вещества: 0,1, 0,01 и 0,002 % в соответствии с работами [6].

Химический состав образцов устанавливали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Морфологию поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S 5500 (Hitachi, Япония) с энергодисперсионным спектрометром Ultra Dry (Thermo Scientific, США). С целью определения строения образцов были записаны ИК-спектры поглощения в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в бромиде калия на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия).

## Обсуждение результатов

По данным элементного анализа, зола образцов 1, 3–5, 9 и 10 состоит в основном из K, Ca и Mg. Наибольшее количество K наблюдается в образцах 1, 5 и 10, не обработанных гидроксидом натрия. Воздействие щелочными растворами способствует экстракции соединений калия в раствор. Наибольшее содержание Na имеет образец 9, что

<sup>1</sup> ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Введен 01.01.1976 г. 23 с.

<sup>2</sup> ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. Введен 30.06.1967 г. 5 с.

<sup>3</sup> ГОСТ 12596-67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы. Введен 03.02.1967 г. 4 с.

<sup>4</sup> ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-химических испытаний. Введен 01.07.1998 г. 109 с.

<sup>5</sup> ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. Введен 01.01.1976 г. 8 с.

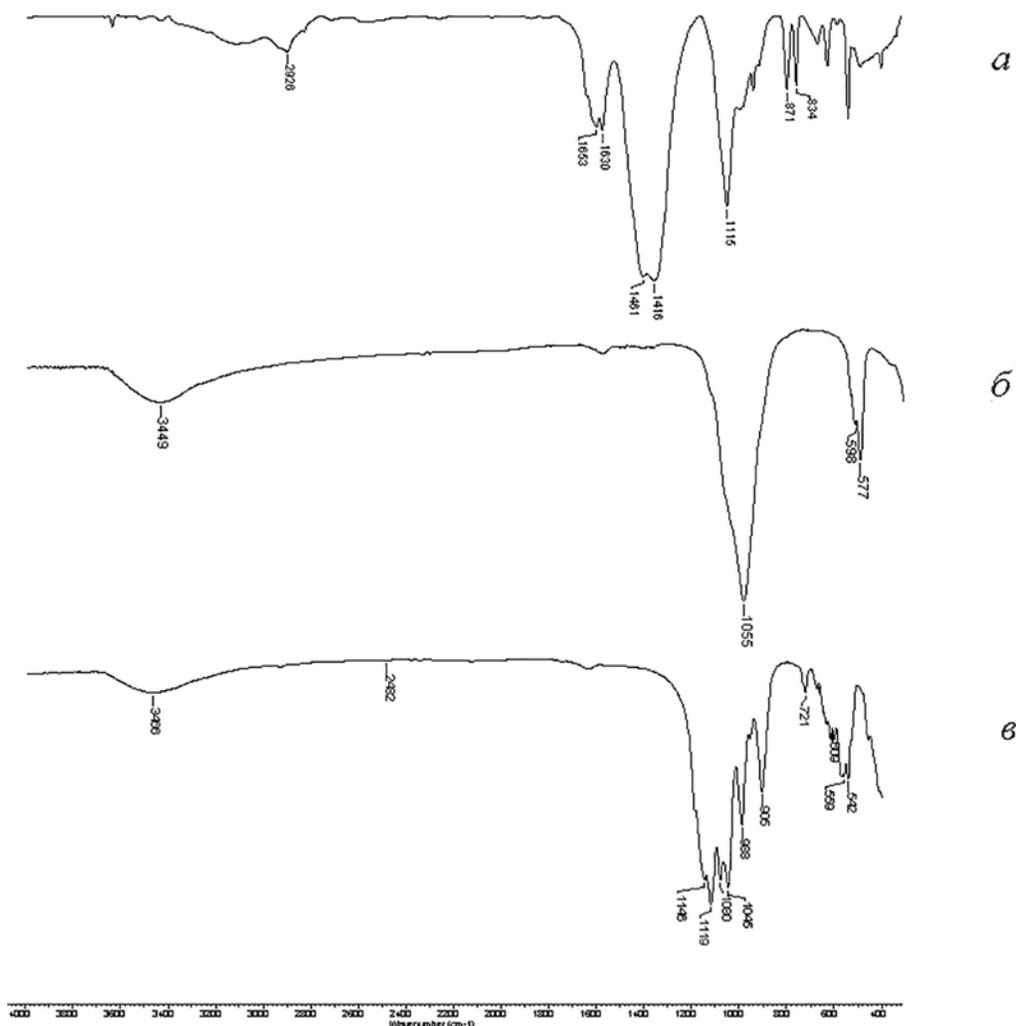
связано со способом его получения – обработкой гидроксидом натрия при значениях pH до 9,5. Необходимо отметить, что оба образца Актифибры характеризуются повышенным содержанием фосфора (21 и 30 %), в отличие от плодовых оболочек подсолнечника, где содержание этого элемента всего 2 % (табл. 2). Такое содержание фосфора в образцах Актифибры объясняется его высоким содержанием в подсолнечном шроте [15, 18], в состав которого входит фитиновая кислота и ее соли (фитаты).

Таблица 2

Содержание химических элементов в зольных остатках образцов из плодовых оболочек подсолнечника и Актифибры

Элемент	Образец 1	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 9	Образец 10
Mg	9	51	42	40	18	22
K	24	9	9	32	14	26
Ca	10	30	34	17	9	15
Na	1	1	1	1	27	4
P	2	–	–	1	21	30

Примечание. Прочерк – не определено.



ИК-спектры зольных остатков Актифибры-1 (а), Актифибры-2 (б) и плодовых оболочек подсолнечника (в)

В ИК-спектре образца 1 присутствуют полосы поглощения в областях 1450–1410 и 880–860 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям карбонатных групп, входящих в состав золы [1] (см. рисунок, а). Анализ ИК-спектра золы Актифібры-1 (образец 9) показывает, что полосы поглощения соответствуют деформационным (576, 599 см<sup>-1</sup>) и валентным (1055 см<sup>-1</sup>) колебаниям PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> групп (см. рисунок, б). ИК-спектр золы Актифібры-2 (образец 10) имеет более сложный характер (см. рисунок, в): выделяется несколько групп полос поглощения в области 1146–455 см<sup>-1</sup>. Характерное колебание PO<sub>4</sub> в P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> проявляется в виде полос при 1146–1118 и 722 см<sup>-1</sup> [8], что позволяет отнести соединения в золе к полифосфатному типу. Наличие полос поглощения валентных (3466 и 3450 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1650 см<sup>-1</sup>) колебаний групп ОН в спектрах всех образцов свидетельствует о присутствии воды.

Идентификация линий по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2 показала, что основными соединениями, входящими в состав золы ПШ (образец 1), являются карбонаты. В состав золы Актифібры-1 (образец 9) входит фосфат натрия, а также смешанный фосфат натрия и магния, золы Актифібры-2 – полифосфаты различного состава (табл. 3). Полученные результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Таблица 3

Соединения, входящие в состав золы плодовых оболочек подсолнечника и Актифібры (по данным РФА)

Образец	Способ получения	Состояние	Идентифицированные соединения
1	Без обработки	Аморфно-кристаллическое	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CaO, MgO, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
9	Обработка шрота NaOH	Кристаллическое	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KCl, Na <sub>4</sub> Mg(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , NaCaPO <sub>4</sub>
10	Купажирование шрота с протосубтилином	Кристаллическое	K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , KCaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , Na <sub>2</sub> MgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Одной из важных технологических характеристик сыпучих материалов является насыпная плотность. Результаты определения значений насыпной плотности представлены в табл. 4, из которой следует, что данный показатель для всех исследованных образцов находится в пределах 167–393 кг/м<sup>3</sup>. Наибольшей насыпной плотностью обладают образцы необработанной лузги и гидролизного лигнина, наименьшей – образцы лузги, обработанные 2%-м раствором гидроксида или гидрокарбоната натрия.

Таблица 4

Характеристика сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника

Номер образца	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Массовая доля золы, %	Массовая доля влаги, %	Массовая доля водорастворимых веществ, %	pH водной вытяжки	Адсорбционная активность по I <sub>2</sub> , %	Адсорбционная активность по МС, мг/г	Адсорбционная активность по МО, мг/г
1	393,0	2,3	5,1	8,3	6,3	39,2	163,0	93,0
2	285,0	1,5	4,4	7,6	3,2	39,3	123,0	72,0
3	167,0	2,0	3,8	1,7	5,9	28,3	158,0	51,0
4	170,0	1,1	3,5	2,1	6,6	29,2	138,0	59,0
5	191,0	1,0	3,7	4,0	6,1	21,3	145,0	68,0
6	370,0	0,2	2,8	0,9	3,9	29,2	98,0	61,0
7	306,0	0,1	2,9	2,1	5,0	62,1	125,0	57,0
8	–	–	–	–	–	38,0–43,0*	125,0	58,0
9	310,0	9,8	11,0	16,7	6,5	48,0	237,0	64,0
10	309,0	6,6	10,5	15,8	6,6	52,0	273,0	35,0

\*Данные из работ [2, 3].

Примечание. Прочерк – нет данных.

Значения pH водной вытяжки образцов находятся в пределах 3,2–6,6. Наиболее кислую среду раствора имеют образцы 2 и 6 (ПШ и гидролизный лигнин), обработанные 1%-м раствором HCl. Полученные данные можно объяснить присутствием соляной кислоты в порах исследуемых образцов после нейтрализации гидроксида натрия.

При обработке образцов 2%-ми растворами NaOH и NaHCO<sub>3</sub> (образцы 3, 4), а также в гидролизном лигнине (образцы 6, 7) содержание водорастворимых веществ снижается. Образцы Активфибры имеют высокую зольность, что связано с повышенным содержанием фосфатов. В этих образцах больше водорастворимых веществ и влаги, что, возможно, объясняется наличием остатков зерен.

Адсорбционную активность исследуемых образцов определяли по традиционно используемым маркерам – йоду, MC и MO. Данные сорбаты обладают разной химической природой и применяются для моделирования сорбционной активности по отношению к низкомолекулярным загрязнителям. Адсорбционная активность изучаемых сорбентов по йоду, как показано в табл. 2, составляла 21–62 %. Высокие значения адсорбционной активности характерны для образца гидролизного лигнина, обработанного гидроксидом натрия (образец 7), низкие – для образцов ПШ, обработанных 2%-ми растворами NaOH и NaHCO<sub>3</sub>, образца, подвергавшегося заморозке, а также для необработанного гидролизного лигнина (образцы 3–6). Анализ показал, что значения сорбционной емкости полученных сорбентов по йоду (образцы 1, 2, 7, 9 и 10) сопоставимы или превышают сорбционную емкость Полифепана (38–43 %) [2, 3] – энтеросорбента, производимого из гидролизного лигнина. По-видимому, обработка низкоконцентрированными щелочными растворами способствует формированию микропористой структуры вещества.

Исследованные образцы по MC имеют высокие значения адсорбционной активности, сопоставимые (образцы 1–5, 7) или превышающие (образцы 9, 10) значения, характерные для коммерческого энтеросорбента Полифепана. Высокая поглотительная способность образцов Активфибры, возможно, связана с присутствием в них отрицательно заряженных фосфатов и полифосфатов. Все сорбенты, за исключением образца 10, обладают адсорбционной активностью по MO на уровне Полифепана. Высокая сорбционная способность, возможно, обусловлена присутствием на их поверхности кислотных центров Бренстеда, образующихся в результате гидратации карбонатов и фосфатов по кислотному типу. В состав Активфибры-2 (образец 10) входят полифосфаты, скорость гидратации которых меньше.

Моделирование адсорбционной активности сорбентов в условиях среды желудка и двенадцатиперстной кишки показало, что при больших концентрациях маркерного вещества (MC) образец ПШ, обработанный 2%-м NaOH (образец 3), имеет лучшие показатели, за исключением Активфибры (образцы 9 и 10) в нейтральной среде (табл. 5). При высокой и средней концентрации маркерного вещества поглотительная способность образцов в нейтральной среде выше, чем в кислой. При низких концентрациях MC показатели сорбционной активности образцов практически не отличаются друг от друга.

Таблица 5

**Сорбционная активность (мг/г) образцов по отношению к метиленовому синему в условиях среды желудка и двенадцатиперстной кишки**

Номер образца	pH = 2,0			pH = 7,5		
	C = 0,1 %	C = 0,01 %	C = 0,002 %	C = 0,1 %	C = 0,01 %	C = 0,002 %
3	53,1	8,7	2,1	94,1	11,3	2,3
4	45,0	6,5	1,9	84,8	10,8	2,2
5	41,7	6,9	2,1	83,8	10,6	2,2
6	41,7	9,8	2,4	58,8	11,5	2,5
8	–	11,9	2,4	28,9	12,6	2,4
9	–	9,1	3,8	164,8	12,8	2,1
10	–	7,6	3,7	159,3	11,9	2,1

Примечание. Прочерк – не определялось.

## Выводы

Установлена адсорбционная активность сорбентов из плодовых оболочек подсолнечника по отношению к метиленовому синему (98–273 мг/г), метиловому оранжевому (35–93 мг/г) и йоду (21–62 %). Насыпная плотность изученных сорбентов составляет 167–393 кг/м<sup>3</sup>, значение pH водной вытяжки – 3,2–6,6, массовая доля золы – 0,1–9,8 %, влаги – 2,8–11 %, водорастворимых веществ – 0,9–16,7 %. Физико-химические и сорбционные свойства исследованных материалов зависят от условий их получения. Изученные образцы сорбентов из подсолнечной шелухи не уступают, а по некоторым показателям даже превосходят характеристики коммерческого энтеросорбента Полифелана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / под ред. Ю.А. Пентина. М.: Иностран. лит-ра, 1963. 591 с.
2. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 65–70.
3. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Щипко М.Л. Свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы // Журн. Сиб. федер. ун-та. Серия: Химия. 2008. Т. 1, № 3. С. 286–292.
4. Восковых А.М., Зуева Е.Н., Стафеева И.А., Зуева Е.Е. Анализ динамики производства подсолнечника // Вестн. Алтайского гос. агр. ун-та. 2014. № 9 (119). С. 166–170.
5. Картушина Ю.Н., Кириченко М.А., Севрюкова Г.А. Получение меланина на основе отходов маслоэкстракционного производства // Вестн. технол. ун-та. 2016. № 16. С. 124–126.
6. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Хим.-фарм. журн. 2008. № 7. С. 30–33.
7. Ольшанская Л.Н., Собгайда Н.А., Валиев Р.Ш. Извлечение тяжелых металлов из загрязненных стоков с использованием адсорбентов и фитосорбентов // Экология и пром-сть России. 2015. Т. 19, № 11. С. 18–23.
8. Скогарева Л.С., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Минаева Н.А., Трипольская Т.А. Влияние глутаминовой кислоты и пероксида водорода на морфологию гидроксипатита, гидрофосфата и пирофосфата кальция // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 1. С. 3–10.
9. Смычагин Е.О., Мустафаев С.К. Анализ состава отходов очистки масличных семян и способов их утилизации и переработки // Науч. журн. КубГАУ. 2016. № 120. С. 651–663.
10. Сомин В.А., Бетг С.А., Комарова Л.Ф. Использование отходов растениеводства при очистке воды от фенола // Вода: химия и экология. 2016. № 4 (94). С. 48–53.
11. Харченко У.В., Макаренко Н.В., Сафронов П.П., Карабцов А.А., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Влияние отходов переработки растительного сырья на коррозию стали в агрессивных средах // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, вып. 9. С. 1484–1489.
12. Шагиев Б.З., Бурлака В.А., Ищенко Е.П., Бурлака Н.В. Эколого-экономическая эффективность применения лузги подсолнечника в процессе биодеструкции углеводородов нефти // Нива Поволжья. 2016. № 1 (38). С. 50–56.
13. Шаяхметова А.Х., Сафин Р.Р., Тимербаева А.Л., Зиятдинов Р.Р. Торрефицирование твердых видов биотоплива из древесины и лузги подсолнечника // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 8. С. 138–141.
14. Шеламова Н.А., Черкасова О.В. Состояние продовольственного рынка России // Агропродовольств. политика России. 2017. № 5 (65). С. 35–44.
15. Шурхно Р.А., Ахмадуллина Ф.Ю., Сироткин А.С., Галанцева Л.Ф., Ильинская О.Н. Анализ питательной ценности растительных кормов и вторичного сырья // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 21. С. 223–228.
16. Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Зворыгина О.Б. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к нефтяным загрязнениям воды // Вестн. Башкир. ун-та. 2015. Т. 20, № 4. С. 1209–1212.
17. Ямансарова Э.Т., Громыко Н.В., Абдуллин М.И., Куковинец О.С., Зворыгина О.Б. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к органическим и неорганическим примесям // Вестн. Башкир. ун-та. 2016. Т. 21, № 2. С. 314–318.
18. Японцев А.Э. Показатели питательности сырья для производства комбикормов // Птицеводство. 2016. № 6. С. 26–29.
19. Bozecka A., Bozecki P., Sanak-Rytlewska S. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions with selected organic wastes // Physicochem. Problems Miner. Proc. 2016. N 52 (1). P. 380–396. – <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp160132>
20. Hassannejad H., Nouri A. Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution // J. Molecular Liquids. 2018. N 254. P. 377–382. – <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.142>

21. Ismail Z.Z., Hameed B.B. Sustainable application of agro-industrial biomass waste for water treatment: Recycling of sunflower seeds hulls for ammonium removal // *J. Solid Waste Technol. Management*. 2016. Vol. 42, N 4. P. 251–259. – <https://doi.org/10.5276/JSWTM.2016.251>
22. Kusmierek K., Swiątkowski A., Dąbek L. Removal of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions using agricultural waste as low-cost adsorbents // *Environ. Prot. Eng.* 2017. Vol. 43, N 4. P. 149–163. DOI: 10.5277/epe170412.
23. Martinka J., Rantuch P., Balog K. Fire hazard and heat of combustion of sunflower seed hull pellets // *J. Therm. Anal. and Calorimetry*. 2017. Vol. 130, iss. 3. P. 1531–1540. DOI: 10.1007/s10973-017-6414-1.
24. Oguz E., Ersoy M. Biosorption of cobalt(II) with sunflower biomass from aqueous solutions in a fixed bed column and neural networks modeling // *Ecotoxicol. and environment. safety*. 2014. Vol. 99. P. 54–60. – <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.004>

Е.А. ЖАДЬКО, Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ,  
Н.В. ПОЛЯКОВА, С.В. ЧУСОВИТИНА

## Содержание некоторых микроэлементов в тканях одно- и двухлетнего приморского гребешка бухты Северная залива Петра Великого (Японское море)

*Изучено содержание и особенности распределения некоторых микроэлементов в пищеварительной железе, жабрах и мускуле одно- и двухлетнего приморского гребешка (*Mizuhopecten yessoensis*), выращенного в марикультурном хозяйстве бухты Северная в 2015–2016 гг. В тканях моллюсков обеих возрастных групп преобладают железо, бром и цинк.*

*В пищеварительной железе моллюсков количественные показатели железа многократно превышают концентрации других металлов. В жабрах больше всего накапливается цинк. Мускул гребешков значительно уступает жабрам и пищеварительной железе по содержанию микроэлементов. Концентрации токсичных свинца, кадмия, мышьяка и ртути в тканях моллюсков не превышают предельно допустимые уровни (ПДУ), за исключением пищеварительной железы, в которой уровень концентрации кадмия выше ПДУ.*

*Ключевые слова:* микроэлементы, приморский гребешок, пищеварительная железа, мускул, жабры.

**The content of some trace elements in the tissues of the annual and two-year coastal scallop of the Severnaya Bay of Peter the Great Gulf (Sea of Japan).** E.A. ZHAD'KO (Far East State Technical Fishery University, Vladivostok), N.I. STEBLEVSKAYA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Far East State Technical Fishery University, Vladivostok), N.V. POLYAKOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), S.V. CHUSOVITINA (Far East State Technical Fishery University, Vladivostok).

*The content and distribution of some microelements in the digestive gland, gills and muscle of the one-year and two-year-old Japanese scallops (*Mizuhopecten yessoensis*), grown in the maricultural farm of the Severnaya Bay in 2015–2016 are studied. In the tissues of mollusks of both age groups iron, bromine and zinc are predominated. In the digestive gland of mollusks, the iron content is many times higher than that of other metals, gills are leading in terms of zinc content. The muscle of the scallops is much inferior to the gills and digestive gland according to the content of trace elements. The concentration of toxic lead, cadmium, arsenic and mercury in the tissues of the mollusks does not exceed the maximum possible concentration, with the exception of the digestive gland, in which the concentration of cadmium is above the maximum possible concentration.*

*Key words:* microelements, Japanese scallop, digestive gland, muscle, gills.

Одним из приоритетов в развитии научно-теоретической базы российской марикультуры является использование современных методов контроля функционального состояния ценных промысловых и культивируемых гидробионтов как основы для разработки и оптимизации биотехнологических процессов. Изучение распределения и пороговых

---

ЖАДЬКО Елена Александровна – кандидат биологических наук, доцент, ЧУСОВИТИНА Светлана Васильевна – кандидат биологических наук, доцент (Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет, Владивосток), \*СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), профессор (Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет, Владивосток), ПОЛЯКОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: [steblevskaya@ich.dvo.ru](mailto:steblevskaya@ich.dvo.ru)

концентраций микроэлементов, в том числе токсичных, в органах и тканях культивируемых гидробионтов позволяет в определенной мере оценить не только пищевую ценность и безопасность морепродукта, но и степень антропогенной нагрузки на ту или иную морскую акваторию.

Двустворчатые моллюски – важное функциональное звено прибрежных морских экосистем, через которые проходят микроэлементные потоки с последующим их отложением в донные осадки [12]. Многие виды гидробионтов способны аккумулировать металлы в концентрациях в десятки и сотни раз более высоких, чем их содержание в среде. Накапливаясь в тканях моллюсков, токсичные металлы оказывают влияние на формирование микроэлементного состава объектов промысла и марикультуры. В нашей стране безопасность пищевых продуктов из морского сырья гарантируется установлением и соблюдением регламентированного уровня содержания загрязнителей химической и биологической природы, а также природных токсичных веществ, характерных для конкретного продукта и представляющих опасность для здоровья<sup>1</sup>.

Приморский гребешок *Mizuhopecten yessoensis* – один из наиболее ценных промысловых и культивируемых видов гидробионтов. Сведения о минеральном составе его органов дают информацию о качестве данного морепродукта, являющегося источником необходимых человеку микроэлементов. Изучение содержания и распределения микроэлементов в органах и тканях двустворчатых моллюсков в возрастном аспекте необходимо для более глубокого понимания их биологического значения для организма гидробионтов. Данная работа представляет собой часть комплексных исследований уровня антропогенной нагрузки на экосистему бухты Северная зал. Петра Великого и физиологического состояния приморского гребешка *M. yessoensis*, выращенного в условиях марикультуры, в частности микроэлементного состава тканей особей в одно- и двухлетнем возрасте.

### Объекты и методы исследований

Работа выполнялась на оборудовании Центра коллективного пользования Дальневосточного центра структурных исследований Института химии ДВО РАН.

В качестве объекта исследования выбраны разновозрастные приморские гребешки *M. yessoensis* из марикультурного хозяйства бухты Северная. Для изучения микроэлементного состава использовали ткани пищеварительной железы, мускула и жабр моллюсков. Всего анализу подвергнуто по 30 проб каждого вида тканей разновозрастных особей приморского гребешка. Подготовка проб осуществлялась в соответствии с рекомендациями [4]: образцы помещали в тefлоновые автоклавы, добавляли смесь азотной кислоты и перекиси водорода (1 : 2) и разлагали в микроволновом реакторе Milestone UltraCLAVE (Италия) в течение 60 мин при 200 °С и давлении 60 атм. Элементный анализ подготовленных растворов проб проводили рентгенофлуоресцентным методом с полным внешним отражением на приборе TXRF 8030C (FEI Company, Германия). Пробу объемом 10 мкл наносили на подложку из полированного кварцевого стекла. Время измерения – 500 с, источники возбуждения –  $W_{L\beta}$  и  $WBr_{32}$ , внутренний стандарт – раствор иттрия в концентрации 25 мкг/мл. Предел обнаружения для различных элементов в пробах варьирует от  $10^{-7}$  до  $10^{-10}$  %.

### Результаты исследования

Микроэлементный состав тканей одно- и двухлетнего приморского гребешка, выращенного в марикультурном хозяйстве бухты Северная, представлен в таблице.

<sup>1</sup> СанПиН 2.3.2.10-78.01. Гигиенические требования к качеству и безопасности сырья и пищевых продуктов. М.: Госкомэпиднадзор России, 2002. 156 с.

Сравнивая количественные значения микроэлементов у разновозрастных моллюсков, следует отметить, что в целом содержание эссенциальных микроэлементов в тканях однолетнего гребешка несколько выше, а концентрации токсичных тяжелых металлов ниже, чем у двухлетних особей. Микроэлементы распределяются в органах моллюсков неравномерно, во многом соответственно выполняемым ими функциям. По уровню накопления в тканях и органах одно- и двухлетних особей приморского гребешка микроэлементы можно расположить следующим образом:

Однолетний приморский гребешок

Пищеварительная железа:  $Fe > Zn > Br > Cu > Sr > Cd > Pb > As$

Мускул:  $Br > Zn > Fe > Cu > Pb > Sr > As > Cd$

Жабры:  $Zn > Br > Fe > Sr > Cu > Pb > As > Cd$ .

Двухлетний приморский гребешок

Пищеварительная железа:  $Fe > Br > Zn > Cd > Sr > As > Cu > Pb > Hg$

Мускул:  $Zn > Fe > Br > Sr > Mn > As > Cu > Pb > Cd > Hg$

Жабры:  $Zn > Br > Fe > Mn > Sr > As > Pb > Cu > Cd$ .

Группу преобладающих по содержанию микроэлементов в тканях одно- и двухлетних моллюсков составили железо, бром и цинк. Для всех исследованных особей приморского гребешка характерна максимально высокая концентрация железа в пищеварительной железе, многократно превышающая уровни накопления других металлов. В жабрах железа содержится в 7–8 раз, а в мускулах – в 18 раз меньше. Количественные показатели железа в тканях у однолетних гребешков в 1,2–1,3 раза выше, чем у двухлетних. Высокие концентрации железа в пищеварительной железе приморского гребешка были отмечены ранее [20]. Известно, что пищеварительная железа моллюсков является важнейшим органом детоксикации, в которой происходит депонирование железа и других биометаллов [20]. Железобелковые комплексы расходуются на образование различных гемопротеинов, в том числе железосодержащих ферментов цитохромов, каталаз и пероксидаз, участвующих в процессах тканевого дыхания [1].

По содержанию цинка лидируют жабры моллюсков обоих возрастов. В них цинка накапливается в 1,3–1,8 раза больше, чем в пищеварительной железе, и в 3 раза больше, чем в мускуле. Количественные показатели цинка в ткани пищеварительной железы у одно- и двухлетних моллюсков различаются незначительно, тогда как в жабрах и мускуле у двухлетних особей цинка в 1,2–1,4 раза больше, чем у однолетних. Известно, что цинк входит в состав целого ряда металлоферментов, вовлеченных в узловые биохимические процессы в клетках (карбоангидраз, дегидрогеназ, фосфатаз, протеиназ, пептидаз и т.п.), и играет существенную роль в стабилизации рибосом и биополимеров. От его внутриклеточного содержания зависит прохождение гликолитических и окислительных процессов [15]. Среди моллюсков его максимальная концентрация отмечена в тканях устриц [14, 21]. В тканях приморского гребешка идентифицированы цинксодержащие металлоферменты энергетического обмена, кислые и щелочные фосфатазы, участвующие в фосфорном и липидном обменах, супероксиддисмутаза – фермент антиоксидантного действия, который индуцирует биосинтез металлотioneинов (защитных белков клетки), т.е. служит антиоксидантом репаративного действия. Многие щелочные фосфатазы одновременно являются металлозависимыми ферментами, двухвалентные ионы других металлов стабилизируют их структуры и повышают активность [19].

У моллюсков обеих возрастных групп уровни содержания брома в ткани пищеварительной железы и жабрах имеют близкие значения, в мускуле его в несколько раз меньше. У однолетнего гребешка концентрация брома в ткани мускула втрое выше, чем у двухлетнего. Функция брома в тканях у моллюсков не изучена, у высших позвоночных бром участвует в активизации пищеварительных ферментных систем, например, способствует переходу пищеварительного фермента пепсина из неактивной формы в активную, активизирует такие ферменты, как липаза и амилаза [2].

Концентрации микроэлементов в тканях разновозрастного приморского гребешка бухты Северная (зал. Петра Великого, Японское море), мкг/г сырой массы

Органы, ткани	Fe	Zn	Br	Cu	Sr	Pb	Cd	As	Hg
Однолетний приморский гребешок									
Пищеварительная железа	115,7–334,3 200,2 ± 74,5	31,9–73,9 45,9 ± 15,9	24,4–57,9 43,3 ± 10,8	6,12–12,3 8,3 ± 2,5	9,4–8,3 7,5 ± 1,9	5,3–8,8 7,1 ± 2,3	3,8–12,7 8,5 ± 2,9	0,57–0,99 1,1 ± 0,33	–
Мускул	6,9–22,3 10,8 ± 6,9	14,1–23,1 18,1 ± 3,9	15,9–29,3 21,4 ± 4,1	5,8–8,5 7,2 ± 1,0	1,6–3,6 2,8 ± 1,2	3,8–7,4 5,6 ± 1,2	0,09–0,64 0,29 ± 0,2	0,25–0,57 0,41 ± 0,12	–
Жабры	13,0–38,6 25,9 ± 8,7	6,09–95,2 59,6 ± 27,7	38,8–57,9 46,8 ± 6,3	5,2–10,1 6,5 ± 1,7	5,7–14,8 8,4 ± 2,9	2,6–6,6 4,9 ± 1,5	0,02–0,72 0,42 ± 0,24	0,19–0,80 0,44 ± 0,19	–
Двухлетний приморский гребешок									
Пищеварительная железа	139–157 150 ± 16,2	37,9–42,6 39,8 ± 5,5	37,1–53,8 46,1 ± 5,3	3,95–5,7 4,95 ± 1,9	7,7–10,3 8,80 ± 1,9	0,4–2,1 1,2 ± 0,1	10,9–15,2 13,2 ± 2,5	5,98–7,38 6,48 ± 2,1	0,14–0,2 0,17 ± 0,01
Мускул	7,14–9,9 8,42 ± 2,9	22,6–30,1 25,7 ± 2,03	4,52–9,26 6,75 ± 1,7	0,82–1,43 1,10 ± 0,87	2,49–3,0 2,72 ± 0,23	0,6–1,6 1,1 ± 0,4	0,12–0,37 0,21 ± 0,15	1,15–1,60 1,40 ± 0,53	0,006–0,01 0,008 ± 0,002
Жабры	12,3–39,9 21,8 ± 4,95	55,8–86,2 72,7 ± 7,99	28,9–32,9 31,4 ± 4,11	0,83–0,99 0,97 ± 0,13	5,7–6,57 6,1 ± 0,89	1,1–3,3 2,3 ± 1,4	0,25–0,73 0,47 ± 0,67	1,93–3,13 2,67 ± 1,65	–

Примечание. В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние значения и стандартные отклонения. Прочерк – не обнаружено.

Медь по содержанию в тканях приморского гребешка многократно уступает железу, цинку и бромю. У однолетних моллюсков концентрации этого металла в тканях значительно выше, чем у двухлетних. Так, в пищеварительной железе однолетних особей содержится в среднем в 1,5 раза, а в жабрах и мускуле в 6–6,5 раза больше меди, чем у двухлетних. Интересно, что у однолетнего гребешка уровни содержания меди в изученных тканях различаются незначительно, тогда как у двухлетних особей количество меди в пищеварительной железе в 5 раз выше, чем в жабрах и мускуле. Среди тяжелых металлов медь отличается высокой токсичностью и в то же время является необходимым кофактором важнейших окислительно-восстановительных ферментов, в частности цитохромоксидазы и некоторых других, связанных с процессами гидроксирования, переноса кислорода и электронов, а также окислительного катализа. Медь может способствовать образованию активных форм кислорода в клетках при нормальном клеточном метаболизме, а также вызывать окисление сульфгидрильных групп ферментов, инактивируя их. Повышенный уровень меди в воде приводит к ее аккумуляции морскими организмами и усилению процессов свободно-радикального окисления [11]. Доказана способность гидробиев накапливать этот микроэлемент из окружающей среды либо захватом гидроокисей этого металла жабрами, либо хемосорбцией ионов на слизистой, либо поглощением его из донных отложений [15].

Содержание стронция в жабрах и пищеварительной железе моллюсков обоих возрастов различается незначительно и в среднем в 2,5–3 раза превышает его количество в мускуле. Стронций из-за структурного сходства с кальцием обладает способностью замещать его в скелетных

структурах, в том числе в хрящевой ткани жабр, следствием этого является нарушение обмена кальция в организме. Обнаружение стронция в пищеварительной железе моллюсков, возможно, обусловлено функцией детоксикации и депонирования токсичных соединений тканью железы.

В исследованных органах приморского гребешка обнаружены свинец, кадмий, мышьяк и ртуть. Больше всего токсичных элементов содержится в пищеварительной железе моллюсков, меньше – в жабрах и мускуле. У двухлетних моллюсков концентрация кадмия в пищеварительной железе в 1,5 раза выше, чем у однолетних. В тканях жабр и мускула у моллюсков обоих возрастов уровни содержания кадмия имеют близкие значения, но на порядок меньшие, чем в пищеварительной железе.

Ранее было выявлено, что годовалые особи приморского гребешка способны аккумулировать большое количество кадмия в пищеварительной железе как при фоновых концентрациях этого тяжелого металла, так и при повышенном его содержании в водной среде, причем без видимого патологического эффекта. В исследовании, проведенном на половозрелых особях приморского гребешка, показано, что аккумуляция кадмия вызывает перераспределение меди, цинка и железа в пищеварительной железе. Высокие концентрации кадмия в пищеварительной железе и почках были обнаружены также у других представителей сем. Pectinidae, обитающих в акваториях с низким содержанием кадмия [8, 9].

У двухлетних особей в пищеварительной железе и жабрах содержится в 6 раз, а в мускуле в 3,5 раза больше мышьяка, чем у однолетних. Известно, что мышьяк в низких концентрациях относится к ретикуло-эндотелиальным элементам, т.е. принимает участие в процессах выработки иммуноглобулинов, в нуклеиновом обмене и необходим для синтеза гемоглобина. В то же время в избыточных концентрациях мышьяк обладает высокой токсичностью [18].

В отличие от однолетнего, у двухлетнего приморского гребешка обнаружено незначительное количество ртути в мускуле и пищеварительной железе.

Содержание токсичных элементов в тканях разновозрастных моллюсков из бухты Северная не превышает предельно допустимых значений, за исключением кадмия в пищеварительной железе, концентрация которого составила 8,5 и 13,2 мкг/г сырой массы (ПДУ – 2,0 мкг/г сырой массы).

Уровень содержания токсичных металлов в тканях гидробионтов зависит от целого ряда факторов: видовой принадлежности, возрастной изменчивости содержания микроэлементов, типа питания, геохимического фона среды. В результате антропогенного воздействия концентрации поллютантов, в том числе тяжелых металлов, в компонентах морской среды могут многократно возрастать [18]. Бухта Северная в составе Славянского залива по уровню загрязненности относится к классу умеренно загрязненных прибрежных полузакмнутых акваторий, в которых концентрации растворенных форм металлов повышенные за счет увеличения нагрузки с суши [3].

При повышении концентрации тяжелых металлов в морской воде увеличивается уровень их содержания в органах, выполняющих барьерные функции, – в жабрах, пищеварительном тракте, печени гидробионтов. При этом большинство элементов концентрируется в печени, которая выполняет депонирующую функцию по отношению к токсикантам. У моллюсков эту функцию выполняет гепатопанкреас (пищеварительная железа) [18].

### **Обсуждение результатов**

Возрастная динамика уровней микроэлементов в организме есть отражение результирующего действия целого ряда факторов, в частности интенсивности роста на разных стадиях онтогенеза, изменения физиологического состояния организма, интенсивности метаболизма, состояния окружающей среды [4].

Данные по возрастной динамике микроэлементов в тканях моллюсков весьма противоречивы. Так, было установлено, что у двух видов долгоживущих моллюсков – мидии Грея *Crenomytilus grayanus* и модиолюса длиннощетинистого *Modiolus kurilensis* – с возрастом увеличивается содержание в тканях кадмия, кобальта, никеля, свинца, цинка, железа и хрома (металлы приведены в порядке убывания концентраций элементов). Уровни меди и марганца либо стабильны на протяжении жизни митилид, либо уменьшаются на стадии активного роста и увеличиваются при снижении метаболизма на поздних стадиях онтогенеза [12]. В то же время в других работах обнаружена обратная связь между изменениями массы мягких тканей митилид и концентрацией в них Mn и Zn [23].

В мягких тканях беломорской мидии *Mytilus edulis* зафиксировано достоверное повышение содержания Fe, Se и Co и снижение концентраций Zn, Mn, Ni, Cu и As при увеличении длины раковины и массы моллюска [5]. В тканях американской устрицы *Crassostrea virginica* и калифорнийской мидии *Mytilus californianus* выявлено снижение концентраций Fe, Cu и Mn в возрастном диапазоне от молодежи до половозрелых особей; интересно, что при значительных различиях в массе более высокие концентрации некоторых металлов наблюдались у мелких особей [24].

Изучение распределения металлов в образцах средиземноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* разных размерно-возрастных групп показало, что с увеличением размера моллюсков в мягких тканях снижается содержание Mn, Cu, а с увеличением возраста животного повышаются концентрации Zn, Co, Cd, As [22].

Исследованиям микроэлементного состава приморского гребешка, в том числе в возрастном аспекте, посвящен целый ряд работ [13, 16, 17, 20]. Для приморского гребешка из бухты Миносок (зал. Петра Великого Японского моря) наблюдалось статистически значимое снижение концентраций микроэлементов в пищеварительной железе с увеличением их возраста. Сравнение концентраций микроэлементов в пищеварительной железе спата и годовиков показало для Mn снижение концентраций в 6,5, для Fe – в 2,7, для Cu – в 3,0, для Zn – в 1,5 раза. Такое снижение авторы связывают с уменьшением интенсивности клеточного метаболизма, т.е. состава и количества ферментов при переходе от молодежи к половой зрелости. Известно, что в это время снижаются относительная скорость роста и интенсивность дыхания. Для гребешков возрастной группы от 2 до 8 лет из других районов зал. Петра Великого связи между возрастом особей и уровнем содержания микроэлементов в тканях были не столь очевидны и выявлены не для всех металлов. Для гребешков старшей возрастной группы (9 лет и более) также наблюдалось статистически значимое снижение концентраций микроэлементов. По мнению автора, в старшем возрасте скорость метаболизма и минерального обмена у гребешка продолжает снижаться, и это влияет на концентрацию металлов, обеспечивающих клеточное дыхание [20].

Среди физиологических показателей индивидуальный возраст является одной из наименее изученных переменных величин, что связано с отсутствием методов его достоверного определения у большинства гидробионтов. Поэтому при анализе онтогенетических особенностей каких-либо процессов у водных организмов зачастую используют лишь такие косвенные показатели возраста, как изменения массы или размеров животных. Это приводит к несоответствию между стройностью теоретических моделей, которые включают понятие «возраст», и несовершенством способов оценки указанного параметра. Известно, что у морских двусторчатых моллюсков отсутствует линейная зависимость между размерно-весовыми параметрами и их возрастом. В зависимости от среды обитания и особенностей онтогенеза размеры раковины и масса моллюска одного возраста варьируют и особи, отличающиеся по размерам, могут иметь одинаковый возраст и близкие содержания микроэлементов [10]. В связи с этим для изучения возрастной динамики микроэлементного состава тканей более удобными объектами являются гидробионты, выращиваемые в условиях марикультуры. Так, интересные данные получены при проведении сравнительного анализа содержания микроэлементов в мягких тканях культивируемого двухлетнего приморского гребешка разных размеров. Концентрации Mn, Fe, Zn и Cd

в тканях моллюсков с длиной раковины 3–5 см выше, чем у гребешка длиной 7–8 см, тогда как концентрации Cu и Pb возрастают с увеличением раковины моллюска [6].

Результаты наших исследований выявили достаточно четко выраженную тенденцию к некоторому снижению концентраций эссенциальных микроэлементов в тканях двухлетнего приморского гребешка по сравнению с однолетними особями, что согласуется с данными других исследователей [20]. В то же время установлено, что у однолетних моллюсков с плантации бухты Северная средние концентрации Mn, Zn, Cu и Cd в мягком теле в целом находились в пределах 0,4–15,5 мкг/г сухой массы, у двухлетних особей содержание этих металлов резко увеличивалось (3,1–84,75 мкг/г), у трехлетних – вновь снижалось до уровня, наблюдаемого у однолетних особей гребешка (0,4–28,85 мкг/г). По мнению авторов, такая динамика концентрации металлов у приморского гребешка обусловлена высокими темпами его роста до 3-летнего возраста. В этот период происходит быстрый прирост массы тела моллюска, во время которого на фоне высокого уровня метаболизма концентрации микроэлементов снижаются [7].

Таким образом, полученные нами данные об уровнях концентраций и распределении некоторых микроэлементов в тканях одно- и двухлетнего приморского гребешка дополняют имеющиеся сведения о возрастной динамике содержания микроэлементов у двусторчатых моллюсков. Причины, а также молекулярные механизмы возрастных изменений концентраций микроэлементов в органах гидробионтов остаются малоизученными. По мнению большинства исследователей, в основе этих изменений лежит динамика интенсивности тканевого метаболизма, обусловленная физико-химическими параметрами среды и физиологическими особенностями организма на той или иной стадии онтогенеза.

## Выводы

Уровень содержания эссенциальных микроэлементов в тканях однолетнего приморского гребешка в целом выше, а концентрации токсичных тяжелых металлов значительно ниже, чем у двухлетних особей. Группу преобладающих по содержанию микроэлементов в тканях моллюсков обоих возрастов составляет железо, бром и цинк.

Количественные показатели железа в органах однолетних гребешков в 1,2–1,3 раза выше, чем двухлетних.

У одно- и двухлетних моллюсков концентрации цинка в ткани пищеварительной железы имеют близкие цифровые значения, тогда как у двухлетних особей в жабрах и мускуле содержится в 1,2–1,4 раза больше цинка, чем у однолетних.

У моллюсков обеих возрастных групп содержания брома в ткани пищеварительной железы практически одинаковы, в жабрах однолетнего гребешка концентрация брома в 1,5 раза, а в мускуле в 3 раза выше, чем у двухлетнего.

Меди в пищеварительной железе у однолетних моллюсков в 1,5 раза, а в жабрах и мускуле в 6,0–6,5 раза больше, чем у двухлетних.

Содержания стронция в жабрах и пищеварительной железе разновозрастных моллюсков различаются незначительно и в среднем в 2,5–3,0 раза превышают его количественные показатели в мускуле.

Концентрация кадмия в пищеварительной железе у двухлетних моллюсков в 1,5 раза выше, чем у однолетних. В тканях жабр и мускула у моллюсков обоих возрастов уровни содержания кадмия имеют близкие значения, но более чем на порядок меньшие, чем в пищеварительной железе.

У двухлетних особей в пищеварительной железе и жабрах мышьяка содержится в 6 раз, а в мускуле в 3,5 раза больше, чем у однолетних.

В тканях двухлетнего гребешка, в отличие от однолетнего, содержание свинца ниже в 2–3 раза, но обнаружены незначительные концентрации ртути в мускуле и пищеварительной железе.

Содержание токсичных элементов в тканях моллюсков обеих возрастных групп не превышает предельно допустимых значений, за исключением кадмия, концентрация которого в пищеварительной железе составила 8,5 и 13,2 мкг/г сырой массы соответственно (ПДУ–2,0 мкг/г сырой массы).

Полученные нами результаты анализа микроэлементного состава тканей разновозрастного приморского гребешка могут быть использованы при решении задач, связанных с оценкой качества и пищевой ценности выращиваемого моллюска, а также для оценки экологического состояния морской биоты бухты Северная, подверженной многолетнему антропогенному воздействию со стороны марикультурного гребешкового хозяйства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Альбертс Б., Брей Д., Льюис Дж., Рафф М., Робертс К., Уотсон Дж. Молекулярная биология клетки: в 3 т. 2-е изд. М.: Мир, 1994. Т. 2. 539 с.
2. Барановская Н.В., Перминова Т.А. Биогеохимические особенности накопления брома в организме человека (на примере жителей Томской области) // Вестн. ОмГАУ. 2016. № 3 (23). С. 155–163.
3. Бауло Е.Н., Кучеренко Л.В., Слабженникова И.М., Мухина С.Н. Возможности метода лазерной искровой спектроскопии в экологическом мониторинге водных акваторий марихозяйства // Науч. тр. Дальрыбвтуза. 2013. Т. 30. С. 3–14.
4. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
5. Будько Д.Ф., Демина Л.Л., Мартынова Д.М., Горшкова О.М. Микроэлементы в различных трофических группах беломорских организмов // Океанология. 2015. Т. 55, № 5. С. 808–820.
6. Вязникова К.С. Оценка изменения содержания элементов (Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Ni, Hg, Cd, Pb, As) в донных отложениях района культивирования приморского гребешка *Mizuhopecten yessoensis* зал. Петра Великого, бухта Северная // Изв. ТИНРО. 2018. Т. 192. С. 214–233.
7. Вязникова К.С., Ковековдова Л.Т. Содержание металлов и мышьяка в культивируемом приморском гребешке и влияние марикультурного хозяйства в заливе Петра Великого на содержание тяжелых металлов в донных отложениях // Вестн. Астрахан. гос. техн. ун-та. Серия: Рыб. хоз-во. 2016. № 3. С. 109–114.
8. Жуковская А.Ф., Бельчева Н.Н., Челомин В.П. Идентификация и частичная характеристика двух высокомолекулярных кадмийсвязывающих белков приморского гребешка *Mizuhopecten yessoensis* // Вестн. МГОУ. Серия: Естеств. науки. 2011. № 3. С. 36–42.
9. Жуковская А.Ф., Челомин В.П. Особенности механизма адаптации годовалых особей приморского гребешка *Mizuhopecten yessoensis* к кадмию // Современные проблемы физиологии и биохимии водных организмов. Т. 1. Экологическая физиология и биохимия водных организмов. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2010. С. 49–55.
10. Золотарев В.Н. Склерохронология морских двустворчатых моллюсков. Киев: Наук. думка, 1989. 107 с.
11. Истомина А.А., Довженко Н.В., Бельчева Н.Н., Челомин В.П. Раздельное и совместное действие недостатка кислорода и меди на антиоксидантную систему *Littorina mandschurica* // Вестн. МГОУ. Серия: Естеств. науки. 2011. № 1. С. 17–21.
12. Кавун В.Я. Возрастная динамика микроэлементного состава тканей долгоживущих митилид *Crenomytilus grayanus* и *Modiolus kurilensis* // Биол. моря. 1994. Т. 20, № 1. С. 62–67.
13. Кику Д.П., Ковековдова Л.Т. Металлы и металлоиды в промысловых моллюсках залива Петра Великого (Японское море) // Современное состояние водных биоресурсов: материалы науч. конф., посвященной 70-летию С.М. Коновалова. Владивосток: ТИНРО-Центр, 2008. С. 537–541.
14. Кику Д.П., Ковековдова Л.Т. Оценка содержания микроэлементов в устрицах гигантских из залива Петра Великого (Японское море) // Изв. ТИНРО. 2007. Т. 150. С. 400–406.
15. Киричук Г.Е. Особенности накопления ионов тяжелых металлов в организме двустворчатых моллюсков // Гидробиол. журн. 2003. Т. 39, № 3. С. 45–55.
16. Ковековдова Л.Т. Оценка микроэлементного состава отдельных видов промысловых гидробионтов Японского и Охотского морей // Современное состояние водных биоресурсов: материалы науч. конф., посвященной 70-летию С.М. Коновалова. Владивосток: ТИНРО-Центр, 2008. С. 551–556.
17. Ковековдова Л.Т., Симоконь М.В., Кику Д.П. Токсичные элементы в промысловых гидробионтах прибрежных акваторий северо-западной части Японского моря // Вопр. рыболовства. 2006. Т. 7, № 1 (25). С. 185–190.
18. Морозов Н.П. Химические элементы в гидробионтах и пищевых цепях // Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. С. 127–164.
19. Сеткалиева А.В., Мензорова Н.И., Рассказов В.А. Фосфатазы двустворчатых моллюсков и иглокожих Японского и Охотского морей // Биол. моря. 2015. Т. 41, № 1. С. 46–54.
20. Силина А.В., Бельчева Н.Н. Возрастная и сезонная изменчивости концентраций физиологически важных металлов в пищеварительной железе приморского гребешка из загрязненных и чистых районов // Бюл. Дальневост. малакол. о-ва. 2004. Вып. 8. С. 75–86.

21. Силкина Е.Н., Силкин Ю.А., Силкин М.Ю. и др. Влияние тяжелых металлов на функциональные и биохимические показатели морских гидробионтов как биоиндикаторов экологического состояния среды // Соврем. пробл. науки и образования. 2016. № 6. – <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=25712> (дата обращения: 02.12.2016).

22. Темердашев З.А. Определение тяжелых металлов в мидии *Mytilus galloprovincialis* Lamarck методом ИСП-АЭС // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 2. С. 116–124.

23. Шулькин В.М., Кавун В.Я. Сезонные изменения микроэлементного состава мягких тканей модиолуса курильского и мидии Грея из Амурского залива Японского моря // Биол. моря. 1994. Т. 20, № 4. С. 296–304.

24. Boyden C.R. The effect of size upon metal content of shellfish // J. Mar. Biol. Assoc. UK. 1977. Vol. 57. P. 675–714.

Д.А. ВОЛКОВ, А.Ю. ЧИРИКОВ, И.Ю. БУРАВЛЕВ, А.А. ЮДАКОВ

## Очистка многокомпонентных неорганических сточных вод от катионов $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+}$ , включающая утилизацию осадка

*Представлено исследование процесса очистки многокомпонентных неорганических сточных вод сложного состава от катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , включающего утилизацию осадка с получением конечных продуктов, безопасных для окружающей природной среды и пригодных для вторичного использования.*

*Ключевые слова: промышленные сточные воды, шестивалентный хром, ферритная суспензия, магнитная сепарация, утилизация осадка, алюмотермическое восстановление.*

**Multicomponent inorganic wastewater purification from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  cations, including sludge utilization.** D.A. VOLKOV<sup>1</sup>, A.Yu. CHIRIKOV<sup>1</sup>, I.Yu. BURAVLEV<sup>1, 2</sup>, A.A. YUDAKOV<sup>1, 2</sup> (<sup>1</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, <sup>2</sup>Far Eastern Federal University, Vladivostok).

*The paper presents a study of the purification process of multicomponent inorganic wastewaters of complex composition from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  cations, comprising sludge utilization with obtaining final products that are safe for the environment and suitable for recycling.*

*Key words: industrial wastewater, hexavalent chromium, ferrite suspension, magnetic separation, sludge utilization, aluminothermic reduction.*

Обезвреживание и утилизация сточных вод – одна из важных экологических проблем современности, в основе решения которой лежат физико-химические и/или биохимические процессы обработки. Ежегодно общемировое использование водных ресурсов в среднем возрастает приблизительно на 1 % в результате совокупного воздействия таких факторов, как демографический рост, социально-экономическое развитие и меняющиеся модели потребления [20]. В то же время в мире наблюдается истощение ресурсов пресной питьевой воды, происходит загрязнение рек и озер опасными химическими соединениями. Многие опасные для здоровья химические соединения, приводящие к заболеваниям людей и загрязнению окружающей природной среды (ОПС), присутствующие в

---

ВОЛКОВ Дмитрий Анатольевич – ведущий инженер-технолог (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), ЧИРИКОВ Александр Юрьевич – ведущий инженер-технолог (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), \*БУРАВЛЕВ Игорь Юрьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), доцент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), ЮДАКОВ Александр Алексеевич – доктор технических наук, заведующий Инженерно-технологическим центром (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: buravlev.i@gmail.com

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002. Испытания на установке нейтрализации и очистки химических стоков проведены при поддержке проекта № 18-3-024 комплексной программы фундаментальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН «Дальний Восток» на 2018–2020 гг. В работе использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований».

питьевой воде, берут начало из промышленных сточных вод (ПСВ). Наиболее опасными и часто встречающимися в ПСВ являются свинец, мышьяк, кадмий, хром, ртуть, медь, цинк, никель [21].

Методика обработки ПСВ не имеет решения в общем виде, поскольку обширное разнообразие видов производств не позволяет установить типовую схему обработки. Общим требованием такой обработки будет получение конечного продукта, пригодного для утилизации, в связи с чем обработка ПСВ проводится в два последовательных этапа: 1) нейтрализация стоков с получением чистой воды и осадка требуемых свойств; 2) экологически приемлемая утилизация осадка. Все осадки, прежде чем будут возвращены в цикл производства, использованы повторно или сброшены в окружающую среду, нуждаются в специальной обработке, которая обычно заключается в концентрировании (сгущении), обезвоживании (удалении воды) и стабилизации. Обработка осадков становится неизбежным завершением процессов очистки воды и может обходиться дороже, чем обработка воды в соответствии с инвестиционными и эксплуатационными расходами.

Ввиду принадлежности осадка ПСВ к веществам с высоким классом опасности их размещение и хранение на полигонах твердых бытовых отходов недопустимо; необходимы специальные полигоны, исключающие вынос тяжелых металлов в окружающую среду. Наиболее распространенный путь ликвидации осадков, полученных в результате очистки ПСВ, – их стабилизация путем капсулирования (утилизация) в исходных смесях при крупнотоннажном производстве строительных материалов [13, 14, 18]. Но это не решает проблему полностью: качество строительных материалов, полученных с использованием утилизируемых осадков, низкое, после окончания срока эксплуатации они неминуемо окажутся на свалке, где под воздействием осадков и кислот в почве будет происходить процесс выщелачивания тяжелых металлов [16, 23]. Таким образом, проблема утилизации осадков ПСВ, несмотря на большое количество исследований в этой области, остается актуальной. Особый интерес представляет комплексное извлечение ценных компонентов из осадков.

Существует множество способов удаления тяжелых металлов из загрязненных вод [9, 19]. Самыми простыми, экономичными и распространенными считаются реагентный и сорбционный методы [17, 22]. Менее распространены электродиализ, обратный осмос, биологические методы, а также комбинированные способы очистки [2, 10]. При удалении тяжелых ионов металлов путем обмена, сорбции или химической реакции нашли применение функционализированные материалы на основе железа [1, 12, 15]. Ферромагнитные соединения, имеющие дефекты в кристаллических решетках, имеют повышенную емкость поглощения. Именно такая структура осадков и образуется в реальных условиях при ферритной обработке ПСВ. Магнетит можно использовать как утяжеляющую добавку, позволяющую интенсифицировать процессы осветления ПСВ и уплотнения осадка. Ферриты, являющиеся зернистыми и магнитными, могут быть легко отделены от раствора фильтрованием, декантацией или магнитной сепарацией [15]. Стоимость обработки может быть дополнительно снижена за счет использования промышленных отходов (травильные растворы, металлическая стружка) в качестве источника катионов  $Fe^{2+}$ . Способ также позволяет непосредственно обрабатывать ПСВ, содержащие Cr (VI), поскольку он восстанавливается до Cr (III) при смешивании с раствором сульфата железа, который также может быть использован в качестве источников катиона железа  $Fe^{2+}$ . Отмечено, что сорбционная очистка сточных вод с использованием ферритного шлама наиболее эффективна при суммарном содержании ионов металлов от 10 до 50 мг·л<sup>-1</sup> [1]. Изучение выщелачиваемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных шламов показало, что их растворимость в 30–50 раз меньше в водных и в сотни раз – в кислых вытяжках по сравнению с исходными шламами [1]. Подобные продукты можно подвергать компактному захоронению в открытом грунте. При этом остается возможность дальнейшего использования ценных компонентов. По нашему мнению, из всего многообразия методов очистки многокомпонентных ПСВ от опасных химических загрязнений предпочтительнее из них,

при которых предполагается меньший объем химической обработки, минимизирование образующихся осадков и получение осадков с заранее прогнозируемыми для отделения и утилизации свойствами. Цель данного исследования – разработка эффективного, доступного, низкочувствительного, безопасного и надежного способа очистки ПСВ, включающих несколько различных растворенных металлов, который позволит получать конечный продукт, безопасный для окружающей природной среды и пригодный для дальнейшего использования.

## Материалы и методы исследования

Предлагаемый метод очистки многокомпонентных неорганических ПСВ сложного состава состоит из последовательных процессов: 1) приготовление ферритной суспензии (ФС); 2) обработка химических стоков реагентами и ФС; 3) осаждение осадка и фильтрация надосадочной жидкости; 4) сгущение, сушка и термообработка осадка; 5) подготовка терморекционной смеси на основе осадка и восстановление осадка алюминиотермическим (АТ) методом; 6) утилизация продуктов АТ-реакции. Экспериментальная часть заключается в поиске алгоритма осаждения наиболее часто встречающихся катионов-загрязнителей и проверке работоспособности разработанного решения на большом объеме ПСВ сложного состава.

Процесс ферритизации стоков с образованием нерастворимых соединений шпинельного типа осуществляли введением ферритной суспензии в модельные растворы, содержащие катионы металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (табл. 1).

Для приготовления 2 л ферритной суспензии 1 л раствора, содержащего 150 г  $\text{FeCl}_3$  и 250 г  $\text{FeSO}_4$ , при интенсивном перемешивании (2000 об/мин) вливали в 1 л 20%-го водного  $\text{NaOH}$ , нагретого до  $60 \pm 10$  °С. Через 10 мин перемешивания для окисления избыточного  $\text{FeSO}_4$  и активации (улучшения сорбционных свойств) получаемого феррита в суспензию добавляли 10 г  $\text{NaNO}_2$ , после чего продолжали перемешивание в течение 1 ч.

В качестве окислителя и хлорирующего агента использовали водный раствор  $\text{NaClO}$  с содержанием активного хлора 74 г/л. Подкисление растворов с целью снижения значения pH на всех этапах обработки проводили 2%-м водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В качестве катионного флокулянта использовали Praestol 650TR, в качестве анионного – Praestol 2540.

Для оценки возможности фильтрации ферритизированного осадка исследовали его гранулометрический состав и распределение размера частиц. Анализ проводили посредством лазерного анализатора частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT фирмы «Fritsch» (Германия) с диапазоном измерений 0,01–2000 мкм. Элементный состав образцов определяли энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом на приборе Shimadzu EDX 800 HS. Идентификацию фаз полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре «D8 Advance» (Bruker AXS, Германия). Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely (Венгрия). Катионный состав водных растворов определяли методом атомной абсорбции (ААС) с использованием спектрометра Thermo Scientific Solaar M Series (Thermo, США). Сушку осадка осуществляли в сушильном шкафу с принудительной конвекцией Binder FD53, термическую обработку образцов – в муфельной печи Naber therm L9/13/B180.

Нормы ПДК загрязняющих веществ в сточных водах определены в соответствии с нормативами водоотведения (сброса) по составу сточных вод, сбрасываемых в городскую

Таблица 1  
Химический состав исходного модельного раствора

Показатель	Концентрация, мг·л <sup>-1</sup>
Cu	31,7
Zn	105,0
Ni	28,4
Cr(III)	43,0
Pb	16,2
Fe	0,81

канализацию Владивостокского городского округа, утвержденными постановлением администрации г. Владивосток от 22.03.2013 г. [8].

При сравнении результатов очистки модельных растворов в процессе нейтрализации с введением и без введения ФС модельный раствор подщелачивали 20%-м раствором NaOH. Введение ФС осуществляли при перемешивании растворов. Затем добавляли анионный флокулянт в количестве  $0,5 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$ , продолжали перемешивание в течение 1–2 мин и оставляли для отстаивания. Осадок отделяли магнитной сепарацией, надосадочную жидкость фильтровали и анализировали.

Для испытаний по варьированию pH и выбору флокулянта брали 2 образца модельной смеси по 1 л каждый, подщелачивали до pH 9,5–10,5, затем добавляли ФС. Полученную суспензию разделяли на два образца, в каждый из которых добавляли флокулянт в количестве  $0,5 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$ : в один – анионный, во второй – катионный. После отстаивания каждую пробу разделяли на две части, в одну из которых вторично добавляли ФС, после чего пробу нейтрализовали до pH 7,5–8,5. В первом случае нейтрализацию проводили без отделения полученного при подщелачивании ферритсодержащего осадка; во втором случае осадок отделяли, к жидкости добавляли исходную ФС и проводили нейтрализацию. После отстаивания проб в течение 2 ч осадок отделяли фильтрованием.

Для лучшего извлечения из модельного раствора амфотерных гидроксидов цинка обработку производили в два этапа с промежуточным отделением осадка. Реагентную очистку проводили путем повышения pH очищаемых стоков до 9,5–10,5 (с последующим отделением образовавшегося осадка и снижением pH до 7–8) и дополнительного отделения осадка амфотерных гидроксидов. Для укрупнения осадка использовали флокулянт ( $0,2\text{--}0,3 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}$ ). После отстаивания надосадочную жидкость разделяли на две части: одну нейтрализовали в присутствии ФС (табл. 2, проба «НФ»), вторую – без ФС (табл. 2, проба «НО»). Проба «Ф1А» получена путем подщелачивания в присутствии ФС с последующей нейтрализацией без ФС после отделения осадка, далее – введение анионного флокулянта.

Реагентную обработку растворов большого объема осуществляли на установке нейтрализации и очистки химических стоков Института химии ДВО РАН (рис. 1).

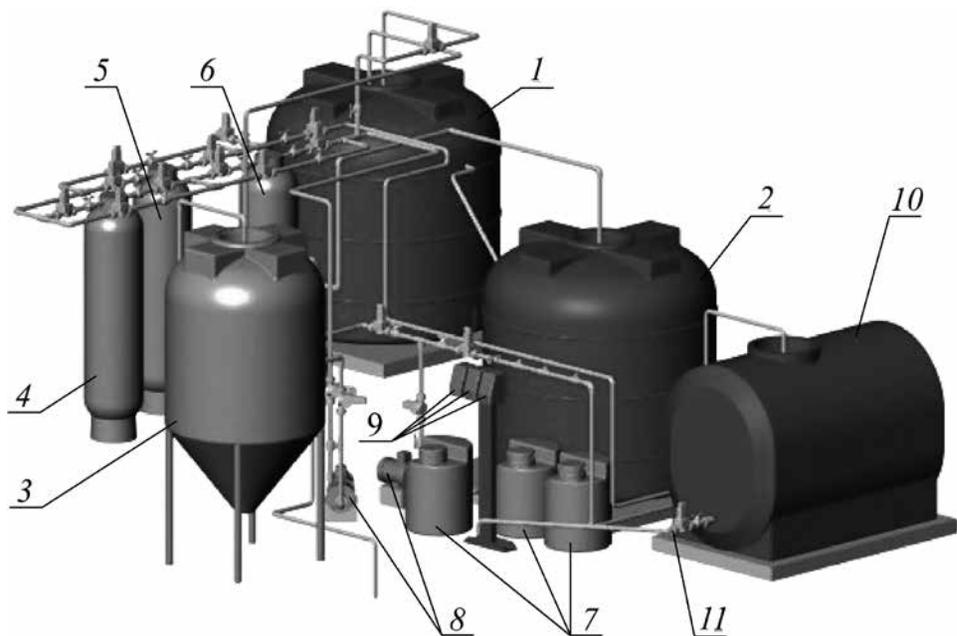


Рис. 1. Установка нейтрализации и очистки химических стоков: 1 – емкость сбора ПСВ, 2 – емкость реагентной обработки, 3 – емкость отделения осадка, 4 – угольный фильтр, 5 – натриево-катионитовый фильтр, 6 – фильтр грубой очистки, 7 – емкости с реагентами, 8 – перекачивающие насосы, 9 – дозирующие насосы, 10 – емкость очищенной воды, 11 – клапан слива очищенной воды

Фильтрацию осадка осуществляли через устойчивый к водным средам фильтр мешочного типа из нетканого материала на основе волокон полипропилена с размером пор 50 мкм. Полученный осадок просушивали на плоских алюминиевых поддонах в сушильном шкафу ШСВ-635-5,5 в диапазоне температур 100...350 °С с дискретным повышением температуры процесса на 30 °С каждые 30 мин и выдержкой при максимальной температуре в течение 5 ч.

После термообработки осадок готовили к утилизации методом алюминотермического восстановления [4–7]. Утилизацию осадка проводили в аппарате известной конструкции [3]. В качестве восстановителя использовали алюминиевый порошок ПА-1 по ГОСТ 6058-73. Количество алюминиевого порошка рассчитывали исходя из стехиометрического соотношения компонентов в осадке.

## Результаты

Эффективность введения ФС в цикл очистки ПСВ подтверждается результатами анализа химического состава надосадочной жидкости, полученной в результате обработки модельных растворов известного состава, в том числе в присутствии анионного и катионного флокулянтов (табл. 2).

Введение ФС с последующим подщелачиванием исходных стоков до pH 9,5–10,5 приводит к очистке модельного раствора до норм ПДК (проба «1ОФ–10»). При подщелачивании

Таблица 2

Остаточная концентрация катионов металлов в пробах обработанного раствора, мг·л<sup>-1</sup>

Проба	ПДК					
	Fe	Cu*	Zn	Ni	Cr(III)	Pb
1ОФ-10	< 0,100	< 0,05	0,023	< 0,100	< 0,10	< 0,10
А	< 0,050	< 0,05	0,160	< 0,100	< 0,10	0,22
АФ	0,079	< 0,05	0,050	< 0,100	< 0,10	< 0,10
К	< 0,050	< 0,05	0,170	< 0,100	< 0,10	< 0,10
КФ	0,180	< 0,05	0,040	< 0,100	< 0,10	< 0,10
Ф1А	< 0,100	< 0,05	0,220	0,180	< 0,10	< 0,10
1АФ	< 0,100	< 0,05	0,094	< 0,050	0,15	< 0,10
1КФ	0,170	< 0,05	0,103	0,053	< 0,10	< 0,10
2АФ	< 0,100	< 0,05	0,010	< 0,030	< 0,10	< 0,10
2КФ	< 0,100	< 0,05	0,011	< 0,050	< 0,10	< 0,10
2А	< 0,100	< 0,05	0,318	< 0,210	< 0,10	< 0,10
НО	< 0,050	< 0,05	0,043	< 0,100	< 0,10	< 0,10
НФ	0,080	< 0,05	0,026	< 0,100	< 0,10	< 0,10
ПДК	1,9	0,01	0,2	0,04	0,6	0,1

\*Ввиду того что предел точности ААС для заданных элементов превышает значения концентраций в ПДК, концентрация катиона меди определялась качественной реакцией с диэтилдитиокарбаматом натрия (предел обнаружения составляет 0,02 мг·л<sup>-1</sup>) и тетраэтилтиурамдисульфидом (предел обнаружения 0,002 мг·л<sup>-1</sup>) в соответствии с известной методикой [11, с. 270]. Во всех случаях реакция свидетельствовала о соответствии концентрации меди нормам ПДК.

Примечание. «1ОФ–10» – нейтрализация до pH 10 в присутствии ФС; «А» – нейтрализация в присутствии анионного флокулянта; «АФ» – нейтрализация в присутствии анионного флокулянта с добавленной ФС; «К» – нейтрализация в присутствии катионного флокулянта; «КФ» – нейтрализация в присутствии катионного флокулянта с добавленной ФС; «Ф1А» – ферритная одностадийная обработка с анионным флокулянтом; «1АФ» – добавление анионного флокулянта без предварительного отделения осадка; «1КФ» – добавление катионного флокулянта без предварительного отделения осадка; «2АФ» – двойная обработка ферритной суспензией с применением анионного коагулянта; «2КФ» – двойная обработка ферритной суспензией с применением катионного коагулянта; «2А» – обработка без ферритной суспензии; «НО» – подщелачивание в присутствии ФС; «НФ» – подщелачивание без ферритной суспензии.

до pH 9,5–10,5 в присутствии ФС, отделении осадка и последующей нейтрализации до pH 7,5–8,5 в присутствии катионного флокулянта наблюдается эффективная очистка ПСВ от всех ионов, кроме Zn (проба «К»). При проведении нейтрализации в присутствии анионного флокулянта (проба «А»), очистка ПСВ от Pb неэффективна, очистка от остальных ионов аналогична пробе «К». При подщелачивании до pH 9,5–10,5 в присутствии ФС и последующей нейтрализации до pH 7,5–8,5 наблюдается эффективная очистка от всех входящих в состав модельного раствора катионов (пробы «АФ» и «КФ»).

**Очистка ферритной суспензией с промежуточным отделением осадка.** Введение ФС в количестве  $100 \text{ мгFe} \cdot \text{л}^{-1}$  на стадии снижения pH вдвое уменьшает остаточную концентрацию цинка (проба «НФ»). Для никеля требуемая степень очистки в данных условиях не достигается (пробы «НО», «НФ»). Введение ФС в количестве  $100 \text{ мгFe} \cdot \text{л}^{-1}$  на стадии подщелачивания позволяет достигнуть очистки до значений, близких к ПДК, при дальнейшем снижении pH без предварительного отделения осадка (пробы «1АФ», «1КФ»). Применение анионного флокулянта (проба «1АФ») обеспечивает несколько большую степень очистки по сравнению с катионным флокулянтом (проба «1КФ»). Двойная обработка ферритной суспензией (на стадии подщелачивания и при нейтрализации) дает наилучшую степень очистки («2АФ», «2КФ»), протекает с наибольшими скоростью и удобством отделения осадка. Отделяемый осадок обладает выраженными магнитными свойствами.

РФА образца осадка, загрязненного катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и прокаленного при температурах 400, 600, 800 и 1000 °С, помимо оксидов железа показывает дифракционные пики железоникелевой шпинели (рис. 2, б). Образование шпинели свидетельствует об удалении Ni в том числе и за счет процесса структурных изменений ферритного компонента. По мере роста температуры прокаливания интенсивность дифракционных пиков увеличивается, что свидетельствует о повышении концентрации веществ в кристаллическом состоянии. Для АТ-восстановления кристалличность вещества не играет существенной роли, поскольку в процессе расплавления смеси все компоненты переходят в жидкую фазу.

Во всех случаях образовавшийся осадок легко отделялся от растворов и обладал выраженными магнитными свойствами. Осадок отделяли, сушили при 105 °С, далее прокаливали при 400–1000 °С. Химический состав осадка представлен в табл. 3.

Термообработанный осадок восстановлен методом алюминотермии. В результате АТ-реакции осадок восстанавливается с разделением фаз слитка и шлака: образуются пористый АТ-слиток и твердый АТ-шлак (рис. 3).

Состав АТ-слитка и АТ-шлака подтверждает переход основной доли металлов-загрязнителей в слиток. Оставшиеся в шлаке металлы-загрязнители закапсулированы в виде включений в корунде. Поскольку стенки графитового тигля не пропускают газы, образующиеся в смеси при АТ-реакции, их отвод возможен только в направлении, встречном направлению движения очага реакции, что сопровождается мощным разбрызгиванием реакционной смеси в объеме тигля. Использование сухого песка в качестве внешней для

реакционной смеси оболочки, отделяющей смесь от стенок тигля, за счет абсорбции газов с их диссипацией в смеси песка позволяет предотвратить разбрызгивание реакционной смеси и снизить теплоотвод из зоны реакции. Песок, прилегающий к стенкам тигля, в процессе движения реакционной смеси сверху вниз склонен засыпать собой очаг реакции. Поскольку АТ-реакция протекает без доступа кислорода, последнее дает положительный эффект за счет снижения тепловых потерь: шлак дольше остается в расплавленном состоянии, а королек восстановленного металла собирается полнее.

Следует отметить необходимость соблюдать при АТ-реакции пропорции между высотой и диаметром загрузки

Таблица 3  
Химический состав осадка  
ФС после обработки  
модельного раствора

Оксид	С, %
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	49,39
ZnO	21,38
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	11,19
CuO	6,78
NiO	5,68
PbO	5,58

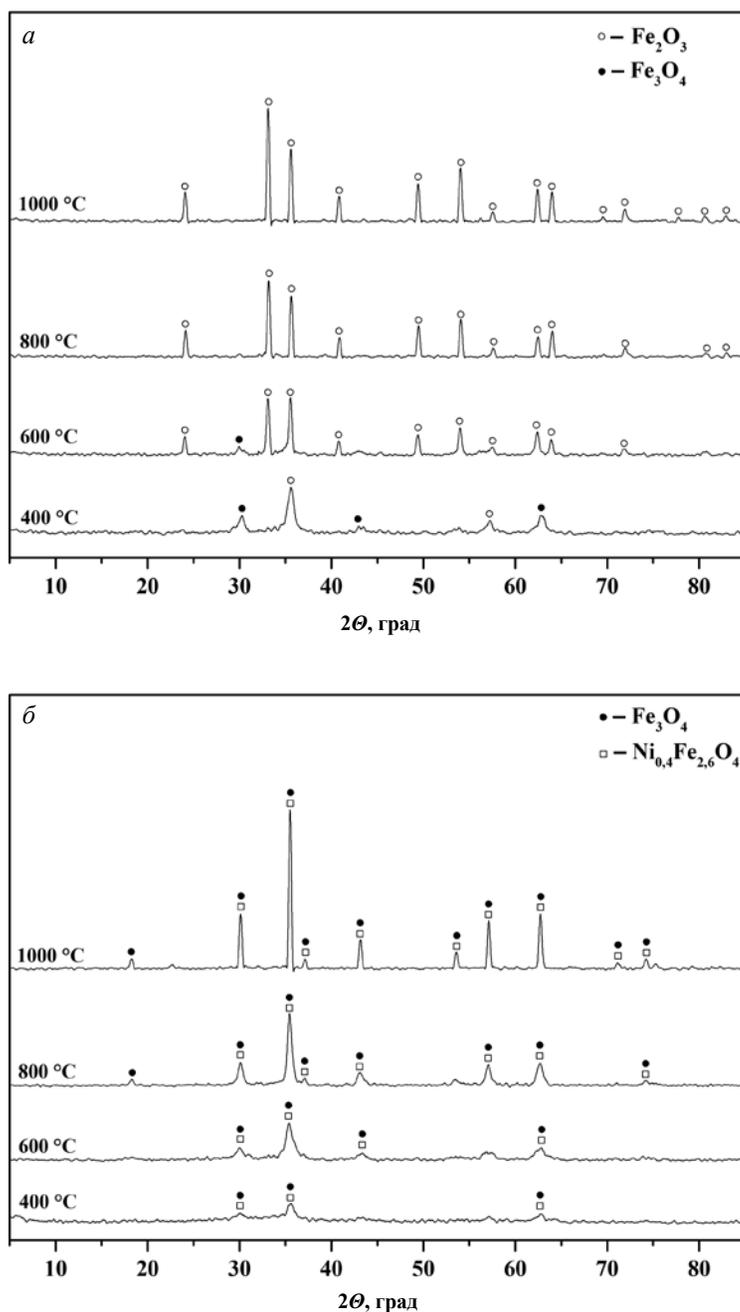


Рис. 2. Результаты РФА образца (а) исходной ферритной суспензии и (б) осадка на ее основе, загрязненного катионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , прокаленных при температурах 400, 600, 800 и 1000 °C

объема смеси в тигле. Если пропорция смещается в сторону увеличения диаметра загрузки при уменьшении ее высоты, то очаг АТ-реакции проявляет тенденцию идти вглубь смеси, не затрагивая ее периферийную часть, что приводит к неполноте протекания реакции. Поскольку в случае с АТ-восстановлением смеси малого объема слишком велики потери энергии на рассеивание, отмечена целесообразность проведения АТ-восстановления для смесей, исходная масса которых составляет 0,5 кг и более.

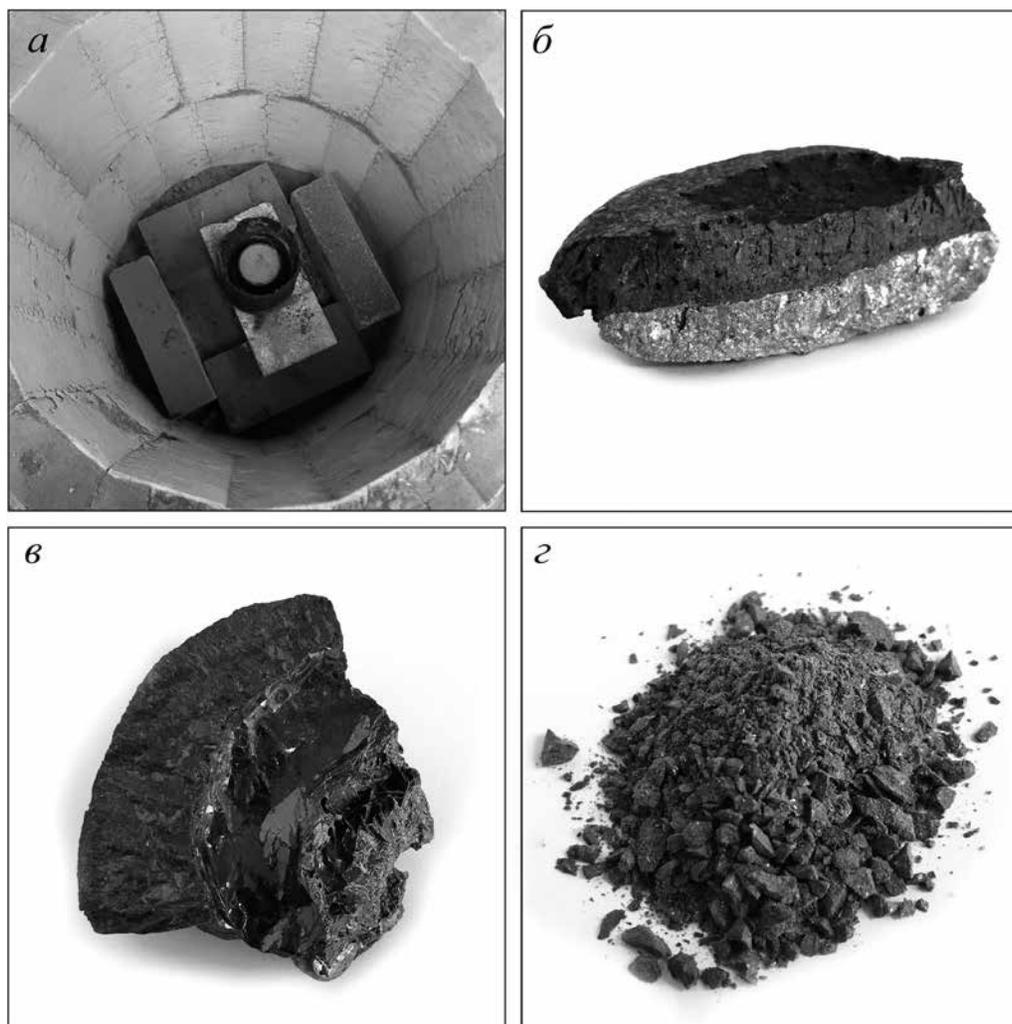


Рис. 3. Продукты АТ-реакции: а – тигель внутри АТ-реактора, б – спек АТ-слитка и АТ-шлака, в – спек АТ-шлака, отделенный от слитка, г – АТ-шлак в раздробленном состоянии

Отработанная на модельных растворах методика применена в цикле обработки ПСВ большого объема. В результате обработки получен ферритизированный осадок ПСВ сложного состава, обладающий выраженными магнитными свойствами (рис. 4).

Анализ гранулометрического состава показал, что ферритизированный осадок на 15 % состоит из частиц размером менее 1 мкм (рис. 5). Столь малый размер частиц существенно усложняет процесс разделения осадка и жидкости, делая практически невозможным седиментацию. Дополнительное введение флокулянтов Praestol приводит к существенному улучшению и ускорению процессов осаждения и фильтрации осадка, включая отделение осадка от стенок рабочих емкостей. При этом флокулы осадка обладают размером и свойствами, достаточными для качественной фильтрации. Наилучший эффект укрупнения частиц достигается за счет использования анионного флокулянта. В результате отстаивания надосадочная жидкость по показателю концентраций наиболее проблемных для осаждения катионов металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  соответствует требованиям ПДК. Прямые испытания по обработке 3 м<sup>3</sup> ПСВ сложного состава показали, что на размер флокулов оказывают влияние факторы старения, количества циклов «осаждение–повторное перемешивание», а также характер и интенсивность перемешивания.



Рис. 4. Магнитные свойства ферритизированного осадка

По результатам ДТА ферритизированного осадка обработанных ПСВ, установлено, что основная масса летучих веществ (4,5 масс.%) удаляется в диапазоне температур 0...350 °С (рис. 6). При АТ-восстановлении смесей, термообработанных при 350 и 1000 °С, различий в протекании АТ-реакции не наблюдается, что позволяет исключить из технологической схемы энергозатратную стадию прокаливания.

### Обсуждение результатов

Для очистки стоков от ионов наиболее распространенных металлов целесообразно использовать осаждение их в виде гидроксидов или основных солей при рН 9,5–11,0 с дальнейшей нейтрализацией до рН 7–8. Для очистки от ионов тяжелых и переходных металлов целесообразно осаждение их гидроксидов путем повышения рН до 9,5–10,5 в присутствии ФС. Осаждение ионов тяжелых и переходных металлов в виде гидроксидов приводит в основном к образованию частиц с положительным зарядом (при нейтральной и слабощелочной средах). При сильнощелочной среде может происходить изменение знака заряда.

Введение ФС перед нейтрализацией позволяет в 3–5 раз уменьшить остаточное содержание ионов амфотерных металлов (Zn, Cr) их осаждением в составе плотного ферритного

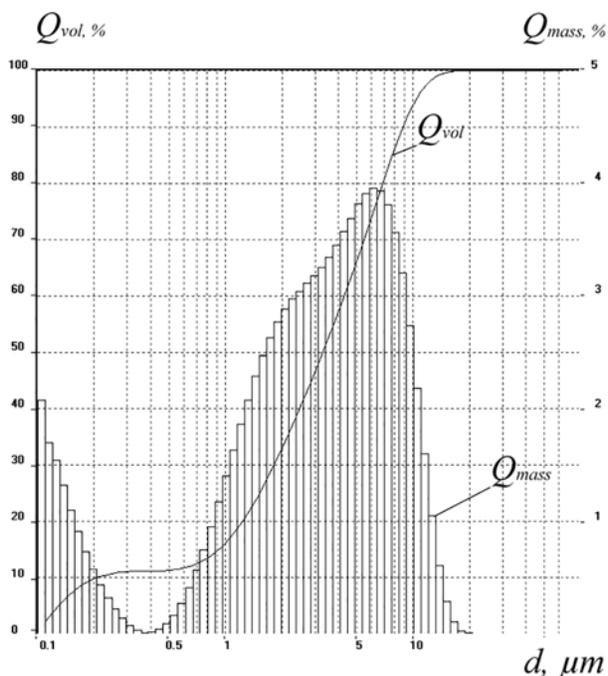


Рис. 5. Гранулометрический состав ферритизированного осадка обработанных ПСВ:  $Q_{vol}$  – объемное содержание частиц;  $Q_{mass}$  – массовое содержание частиц;  $d$  – размер частиц

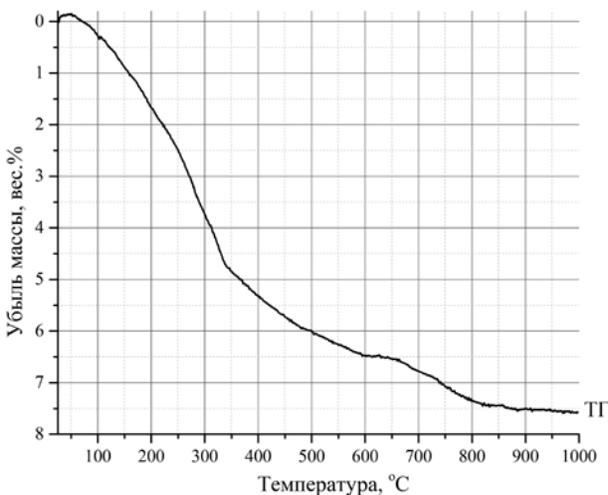


Рис. 6. Термограммa образца ферритизированного осадка обработанных ПСВ

осадка. Для амфотерных элементов (Zn, Cr) образование частиц с отрицательным зарядом может происходить при умеренной щелочности среды. Рабочий диапазон значений рН в среде для достижения результирующего эффекта ферритной суспензии превышает значение величины рН осаждения гидроксида алюминия, что делает применение ферритной суспензии не до конца эффективным в процессе осаждения катионов алюминия из водных растворов. Присутствие полиоксисоединений и анионов, образующих малорастворимые соли (фосфаты, карбонаты, силикаты), способствует образованию отрицательно заряженных частиц. Частицы магнетита в нейтральной и щелочной средах имеют отрицательный заряд. Однако при данных значениях рН наблюдается частичное растворение гидроксидов амфотерных элементов с переходом их в анионную форму. При нейтрализации до рН 7–9 происходит их выделение в виде коллоидных частиц, осаждение которых вследствие малой концентрации является затруднительным. Проведение доочистки путем нейтрализации в присутствии магнетитовой суспензии позволило довести ее уровень до норм ПДК.

Адсорбция ионов металлов магнетитом наиболее эффективно происходит в щелочной среде. Частицы магнетита служат, кроме того, центрами коагуляции для положительно заряженных частиц и за счет большего удельного веса способствуют их укрупнению и быстрому осаждению, эффективно сорбируют наиболее опасные загрязнители (Cu, Cr, Ni). Данные табл. 2 свидетельствуют об извлечении катионов из раствора в осадок, никель при заданных условиях встраивается в структуру магнетита, образуя никелевую шпинель. Ионы других металлов в этом процессе не участвуют, а осаждаются в виде гидроокисей, конгломерируясь вокруг частиц ФС, выступающих в данном процессе в качестве центров коагуляции, и выпадают из раствора вместе с ФС. Образующиеся частицы обладают хорошими магнитными свойствами, что делает применимым для их отделения метод осаждения в магнитном поле, который существенно эффективней гравитационной седиментации и фильтрования. Установлено, что использование избытка щелочи при приготовлении ФС приводит к увеличению плотности суспензии и делает более выраженными ее магнитные свойства.

Применение флокулянтов анионного типа способствует образованию более крупных и плотных частиц, что делает более эффективным их отделение от жидкости. Наличие в реакционной смеси остатка флокулянта не сказывается на процессе АТ-восстановления.

При очистке ПСВ большое значение имеет фактор объема обрабатываемых растворов. Поэтому результаты лабораторных испытаний, и в частности точность расчетов концентрации вводимых реагентов, на практике почти всегда требуют корректировки.

В результате проведения обработки ПСВ объем хранимых отходов снижается в 450–500 раз с получением в результате переработки твердых продуктов АТ-реакции: АТ-слитка и АТ-шлака. АТ-слиток может быть отправлен на переплав. АТ-шлак после предварительного дробления до нужной фракции можно использовать вторично как абразив в пескоструйной технике и как добавка в бетоны.

## Заключение

Результаты исследования процесса очистки многокомпонентных неорганических сточных вод от катионов-загрязнителей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  показали, что рассмотренный метод позволяет очищать сложные стоки с достижением значений ПДК. В результате обработки образуется осадок, пригодный к утилизации с дальнейшим получением из него продуктов, безопасных для окружающей природной среды и пригодных к вторичному использованию. Установлено, что присутствие в образующемся осадке значительного количества оксидов железа и соединений шпинельного типа облегчает его утилизацию методом алюминотермии даже в присутствии большого количества трудно-восстанавливаемых компонентов. Наилучшую степень и скорость очистки, а также удобство отделения осадка дает обработка исходных вод ферритной суспензией на стадии

подщелачивания и при нейтрализации. Результаты лабораторных испытаний на модельных растворах коррелируют с данными испытаний предлагаемой методики на большом объеме стоков и демонстрируют состоятельность предлагаемого подхода. Способ переработки удовлетворяет спросу промышленных предприятий в эффективной и недорогой технологии утилизации накопленных и вновь образованных жидких технологических отходов и может быть использован применительно к отходам гальванических производств, химического оксидирования, электрохимической полировки, травления и пассивации металлов и сплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Климов Е.С., Семенов В.В. Химическая стабилизация гальванических шламов и возможность их использования в процессах очистки сточных вод // Экол. химия. 2013. № 3 (12). С. 200–207.
2. Костюченко С.В., Волков С.В., Зайцева С.Г. Применение УФ-обеззараживания на объектах ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. № 12. С. 21–22.
3. Пат. 2419659 РФ. Аппарат для металлотермического восстановления шламов гальванических производств / Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Рева В.П.; заявл. 31.05.2010; опубл. 27.05.2011, Бюл. № 15. 6 с.
4. Пат. 2674206 РФ. Способ комплексной переработки сточных вод гальванических производств / Волков Д.А., Чириков А.Ю., Юдаков А.А., Буравлев И.Ю.; заявл. 10.01.2018; опубл. 05.12.2018, Бюл. № 34. 7 с.
5. Пат. 2484156 РФ. Способ переработки медьсодержащих шламов гальванических производств / Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Рева В.П.; заявл. 16.04.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16. 8 с.
6. Пат. 2408739 РФ. Способ переработки шламов гальванических производств / Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Рева В.П., Белый А.О.; заявл. 08.02.2010; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1. 7 с.
7. Пат. 2557608 РФ. Способ утилизации отработанных электролитов хромирования / Цыбульская О.Н., Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Ксеник Т.В.; заявл. 13.04.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 21. 6 с.
8. Постановление администрации города Владивостока от 22.03.2013 № 755 «Об установлении нормативов водоотведения (сброса) по составу сточных вод, сбрасываемых в городскую канализацию Владивостокского городского округа». – <http://old.vlc.ru/docs/npa/62979/> (дата обращения: 14.01.2019).
9. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
10. Саркисов Ю.С., Лашкинский Б.П., Горленко Н.П., Рехтин А.Ф., Лашкинский Е.П. Комбинированный способ очистки и обеззараживания сточных вод // Вестн. ТГАСУ. 2007. № 3. С. 220–225.
11. Унифицированные методы анализа вод / под ред. д-ра хим. н. Ю.Ю. Лурье. 2-е изд. М.: Химия, 1973. 376 с.
12. Ambashta R.D., Sillanpää M. Waterpurificationusingmagneticassistance: Areview // J. Hazard. Mater. 2010. N 1/3 (180). P. 38–49.
13. Castañeda Bocanegra J.J., Espejo Mora E., Cubillos González G.I. Encapsulation in ceramic material of the metals Cr, Ni, and Cu contained in galvanic sludge via the solidification / stabilization method // J. Environ. Chem. Eng. 2017. N 4 (5). P. 3834–3843.
14. Krstic I., Zec S., Lazarevic V., Stanislavljevic M., Golubovic T. Use of sintering to immobilize toxic metals present in galvanic sludge into a stabile glass-ceramic structure // Sci. Sinter. 2018. N 2 (50). P. 139–147.
15. Mandaokar S.S., Dharmadhikari D.M., Dara S.S. Retrieval of heavy-metal ions from solution via ferritisation // Environ. Pollut. 1994. N 3 (83). P. 277–282.
16. Marcus M.I., Vlad M., Mitiu M.A., Anghel A.M., Marinescu F., Laslo L., Ilie M., Szep R., Ghita G., Matei M., Holban E., Dumitru F.D. Recovery of galvanic sludge by physicochemical mechanisms // J. Environ. Protect. Ecol. 2017. N 3 (18). P. 1117–1126.
17. Mohan D., Chander S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons // Colloid. Surf., A: Physicochem. and Eng. Aspects. 2001. N 2/3 (177). P. 183–196.
18. Prague T., Republic C. Solidification of sludge from waste water treatment. 2018. P. 103–110.
19. Scullion J. Remediating polluted soils // Naturwissenschaften. 2006. N 2 (93). P. 51–65.
20. The United Nations world water development report 2019: LEAVING NO ONE BEHIND Sustainable development goals water and sanitation empowered lives. Resilient nations world water assessment programme united nations educational, scientific and cultural org.
21. Toxic substances and disease registry agency (ATSDR). The priority list of hazardous Substances, U.S. Department of health and human services, public health service, Atlanta, GA, 2017. – <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL> (дата обращения: 15.07.2019).
22. Wang S., Ariyanto E. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite // J. Colloid and Interface Sci. 2007. N 1 (314). P. 25–31.
23. Zhang M., Chen Ch., Mao L., Wu Q. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation // Constr. Build. Mater. 2018. (159). P. 27–36.



**Дарья Алексеевна Шашура,  
Юлия Олеговна Привар**

Дарья Алексеевна Шашура (на фото слева) и Юлия Олеговна Привар работают в лаборатории органических и гибридных функциональных материалов Института химии ДВО РАН под руководством члена-корреспондента РАН, доктора химических наук С.Ю. Братской. Дарья обучается на 2-м курсе магистратуры ДВФУ по направлению «Химия», Юлия – младший научный сотрудник, готовится к защите кандидатской диссертации. Свою научно-исследовательскую работу в институте обе начали будучи студентками 3-го курса. Область их научных интересов – функциональные материалы на основе хитозана и его производных. За достижения в исследовательской работе Юлия и Дарья

неоднократно отмечались почетными грамотами и благодарностями от ректора ДВФУ, были лауреатами стипендий губернатора Приморского края, стипендиатами программы «За особые успехи в научной деятельности ДВФУ».

В 2018 г. проект «Полимерные и металл-полимерные сорбенты для извлечения антибиотиков хинолонового ряда из водных сред» под руководством Юлии Привар получил поддержку РФФИ, Дарья участвует в нем как исполнитель. Первые результаты были опубликованы в высокорейтинговом журнале «International Journal of Biological Macromolecules» и представлены на XI Международной конференции молодых ученых по химии «Mendeleev 2019» (г. Санкт-Петербург) и XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва).

В свободное время Юлия и Дарья активно участвуют в экстрим-турах и спортивных соревнованиях по волейболу, бегу и беговым лыжам среди работников РАН, регулярно занимают призовые места.

УДК 544.723.54+577.114.4

DOI: 10.25808/08697698.2019.208.6.013

Д.А. ШАШУРА, Ю.О. ПРИВАР

## Влияние природы металлоцентра на эффективность извлечения фторхинолонов из водных сред металл-хелатными сорбентами на основе ковалентно-сшитого карбоксиэтилхитозана

*Исследованы возможности извлечения антибиотиков фторхинолонового ряда (ципрофлоксацин, пефлоксацин, левофлоксацин) с применением металл-хелатных сорбентов на основе N-(2-карбоксиэтил)хитозана (КЭХ)*

ШАШУРА Дарья Алексеевна – инженер 1 категории, \*ПРИВАР Юлия Олеговна – младший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: privar.juliya@gmail.com

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-33-00335 мол\_а с использованием оборудования Приморского центра локального элементного и изотопного анализа (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток), Дальневосточного центра структурных исследований (Институт химии ДВО РАН). Авторы благодарят к.х.н. А.В. Пестова (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург) за синтез образца КЭХ для металл-хелатных сорбентов.

с иммобилизованными ионами  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Сорбция фторхинолонов полученными металл-хелатными сорбентами изучена в зависимости от pH среды и природы металлоцентра. Показано, что эффективность извлечения повышается с ростом констант устойчивости комплексов фторхинолонов с соответствующими ионами металлов и для всех исследованных антибиотиков максимальна в случае КЭХ с иммобилизованными ионами  $Al^{3+}$ . Независимо от природы металлоцентра эффективность извлечения снижается в ряду пefлоксацин > ципрофлоксацин > левофлоксацин. Максимальная степень извлечения фторхинолонов при применении металл-хелатного сорбента КЭХ, содержащего ионы  $Al^{3+}$ , была достигнута в диапазоне pH от 6,5 до 9,5.

Ключевые слова: карбоксиалкилхитозан, криогели, фторхинолоны, сорбция, алюминий, медь, никель, цинк.

**The influence of the nature of metallocenter on the efficiency of fluoroquinolones removal from aqueous media using metal-chelate sorbents based on covalently cross-linked carboxyethylchitosan.** D.A. SHASHURA, Yu.O. PRIVAR (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*In this work feasibility to remove fluoroquinolone antibiotics (ciprofloxacin, pefloxacin, levofloxacin) using metal chelate sorbents based on N-(2-carboxyethyl)chitosan (CEC) with immobilized ions  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  has been investigated. The sorption of fluoroquinolones on the fabricated metal-chelate sorbents was studied depending on pH and the nature of the metallocenter. It was shown that the removal efficiency increased with increasing stability constants of the fluoroquinolones complexes with corresponding metal ions, and the maximal efficiency was found for CEC with immobilized  $Al^{3+}$  ions for all antibiotics studied. Regardless of the nature of metallocenter, the removal efficiency decreased in the order pefloxacin > ciprofloxacin > levofloxacin. The maximum degree of fluoroquinolones removal using metal-chelate sorbent CEC containing  $Al^{3+}$  ions was achieved in the pH range from 6.5 to 9.5.*

Key words: carboxyalkylchitosan, cryogels, fluoroquinolones, sorption, aluminum, copper, nickel, zinc.

## Введение

Качество питьевой воды – одна из главных экологических проблем, напрямую влияющая на здоровье населения. В современном мире практически все источники питьевого водоснабжения подвергаются антропогенному и техногенному воздействию разной интенсивности, в связи с чем в поверхностных и грунтовых водах обнаруживается широкий спектр поллютантов – от тяжелых металлов до антибиотиков и пестицидов. В последнее десятилетие в связи с несовершенством традиционных методов водоподготовки, ростом использования антибиотиков в ветеринарии и постоянным их поступлением в окружающую среду со сточными водами фармацевтических предприятий и больниц антибиотиков обнаруживаются даже в питьевой воде развитых стран.

Из известных способов очистки сточных и природных вод от антибиотиков разных классов наиболее исследованы сорбционные методы и жидкофазное окисление [2, 7]. Однако последний метод слишком дорогостоящий для переработки больших объемов вод с низким содержанием органических веществ. С точки зрения соотношения стоимость/результат сорбционные технологии наиболее перспективны, но для достижения необходимой эффективности извлечения антибиотиков, присутствующих в воде в низких концентрациях, требуются высокоаффинные сорбенты.

Так как многие антибиотики из-за наличия хелатирующих групп достаточно хорошо взаимодействуют с ионами металлов, эффективность их сорбционного извлечения можно повысить за счет хемосорбции и образования на поверхности сорбентов устойчивых комплексных соединений. Так, наиболее распространенные антибиотики фторхинолонового ряда образуют стабильные хелаты с ионами двух- и трехвалентных металлов [12], что открывает возможность использования для их извлечения металл-хелатных сорбентов с соответствующими металлоцентрами.

Типичные металл-хелатные сорбенты представляют собой аминокарбоксилаты с иммобилизованными ионами металлов. Их отличительной особенностью является координационная ненасыщенность металлоцентра, что определяет возможность координирования лигандов, присутствующих в растворе. Этот метод нашел широкое применение в протеомике, однако только в последнее время его начали применять для пробоподготовки в анализе наркотиков и антибиотиков [11].

Карбоксиалкилированные производные хитозана, методы синтеза которых хорошо разработаны и даже реализованы в производстве [8], являются типичными полиаминокислотами, но их использование в качестве металл-хелатных сорбентов практически неизвестно.

Ранее мы показали, что высокопористые металл-хелатные сорбенты на основе N-карбоксиитилхитозана с иммобилизованными ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  обеспечивают эффективное извлечение ципрофлоксацина из водных растворов [10]. Цель данной работы – изучение влияния природы металлоцентра на эффективность извлечения ряда фторхинолонов (ципрофлоксацина, левофлоксацина и пефлоксацина) металл-хелатными сорбентами на основе N-карбоксиитилхитозана с иммобилизованными ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Материалы и методы

В работе использовали хитозан «Сонат» (степень дезацетилирования – 0,84, молекулярная масса – 250 кДа, зольность 0,19 %), фторхинолоны приобретены в Sigma-Aldrich, остальные реагенты квалификации ч.д.а. и о.с.ч. использовали без дополнительной очистки. N-(2-карбоксиитил)хитозан (КЭХ) со степенью карбоксиитилирования 1,06 синтезирован к.х.н. А.В. Пестовым (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург) по ранее разработанной методике [9]. Для получения гранул супермакропористого сорбента (криогеля) к 3%-му раствору КЭХ в дистиллированной воде добавляли гексаметилендиизоцианат в мольном соотношении КЭХ/сшивающий агент 2 : 1. Раствор обрабатывали в течение 1 мин на ультразвуковом диспергаторе и заполняли им поливинилхлоридные трубки (внутренний диаметр 2,5 мм). После выдерживания при температуре  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 72 ч криогель извлекали, промывали 0,1 М раствором NaOH и водой, разрезали на цилиндрические гранулы длиной 3–3,5 мм и сушили на воздухе.

Морфологию криогеля КЭХ изучали методом криоэлектронной сканирующей микроскопии с использованием микроскопа MIRA3-TESCAN (исследования проведены Яной Хавранковой (Jana Havrankova) в центре Tescan Orsay Holding, Брно, Чехия).

Изотермы сорбции ионов металлов на криогеле КЭХ исследовали из водных растворов нитратов с исходной концентрацией ионов металлов в диапазоне 10–400 мг/л при соотношении сорбент/раствор 1 : 1000, температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и времени сорбции 24 ч. Равновесное содержание металлов в растворе после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре Solaar M6 (Thermo Electron Corporation, США). Условия получения и характеристики металл-хелатных сорбентов, использованных для дальнейших исследований, приведены в таблице.

Серия металл-хелатных сорбентов на основе криогеля КЭХ

Металл	Концентрация раствора металла, ммоль/л (при соотношении сорбент/раствор 1 : 1000)	Содержание металла в сорбенте, мг/г
$\text{Al}^{3+}$	4,57	18
$\text{Cu}^{2+}$	3,97	54
$\text{Ni}^{2+}$	4,3	30
$\text{Zn}^{2+}$	4,6	50

Растворы фторхинолонов (ципрофлоксацина, левофлоксацина и пефлоксацина) с концентрацией  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л готовили по точной навеске в дистиллированной воде с подщелачиванием для увеличения растворимости. После полного растворения рабочие растворы с pH в диапазоне 3,5–9,5 ед. получали с использованием растворов 0,1 М  $\text{HNO}_3$  или 0,1 М NaOH. Степень извлечения фторхинолонов на металл-хелатных сорбентах оценивали следующим образом: 5 мг сорбента приводили в контакт с 5 мл рабочего раствора

фторхинолона с концентрацией  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л и установленным значением pH, встряхивали на лабораторном шейкере Biosan OS-10 в течение 24 ч, сорбент отделяли декантацией и снимали спектры поглощения раствора в диапазоне длин волн 190–450 нм с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра UV-1800 Shimadzu. Равновесную концентрацию фторхинолонов в растворах определяли по калибровочным кривым зависимости оптической плотности от концентрации на длине волны максимума поглощения 275, 286 и 271 нм для ципрофлоксацина, левофлоксацина и пефлоксацина соответственно.

Содержание меди, никеля и цинка в растворе после сорбции фторхинолонов на металл-хелатных сорбентах определяли методом ААС как описано выше, содержание алюминия – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500Duo (Thermo Electron Corporation, США).

### Обсуждение результатов

Для получения сорбентов КЭХ обычно сшивают с использованием эпихлоргидрина при нагревании в щелочной среде [14], что не позволяет использовать метод криогелирования с ковалентной сшивкой для получения пористых сорбентов. В данном случае для сшивки КЭХ при температуре  $-20$  °С использовали ранее разработанный нами подход с применением в качестве сшивающего агента гексаметилендиизоцианата [3]. В результате такой сшивки формируется слабосшитый высокопористый криогель КЭХ, проявляющий свойства суперсорбента со степенью набухания в воде  $\sim 1000$  %, который может быть получен как в гранулированной форме, так и в форме монолита непосредственно в сорбционной колонке, при этом механические свойства такого сорбента обеспечивают возможность пропускания раствора со скоростью до 300 к.о./ч.

Исследование морфологии криогеля КЭХ методом криоэлектронной сканирующей микроскопии подтвердило наличие системы связанных пор с широким распределением по размерам – от десятков до сотен микрон (рис. 1), что характерно для криогелей, пористая структура которых формируется в результате оттаивания кристаллов льда после завершения сшивки полимеров при отрицательных температурах [1].

Для получения металл-хелатных сорбентов для фторхинолонов важно, чтобы полимер проявлял хорошие комплексообразующие свойства по отношению к ионам тех металлов, которые эффективно взаимодействуют с данным классом антибиотиков. На рис. 2 видно, что после модификации КЭХ диизоцианатом сохраняется высокая аффинность по отношению к ионам переходных металлов.

Антибиотики из-за наличия в их структуре фторхинолонового ряда карбоксильных и аминных групп являются амфолитами и в зависимости от значения pH среды могут находиться в катионной, анионной либо цвиттер-ионной формах [5]. Учитывая, что КЭХ также относится к полиамфолитам с изоэлектрической точкой около 4,5 ед. [4], в определенном диапазоне pH сорбция фторхинолонов на криогеле КЭХ возможна за счет электростатических взаимодействий, однако, как мы показали ранее на примере ципрофлоксацина, при концентрации на уровне десятых ммоль/л он сорбируется преимущественно из кислых растворов в катионной форме со степенью извлечения не выше 50 % [10].

Согласно литературным данным, константы устойчивости хелатов фторхинолонов с ионами металлов изменяются в ряду  $Al^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$  для ципрофлоксацина

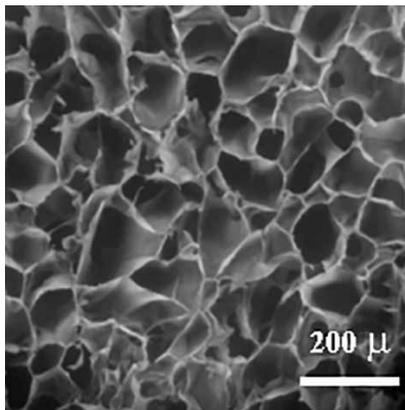


Рис. 1. Изображение криогеля КЭХ, полученное методом криоэлектронной сканирующей микроскопии

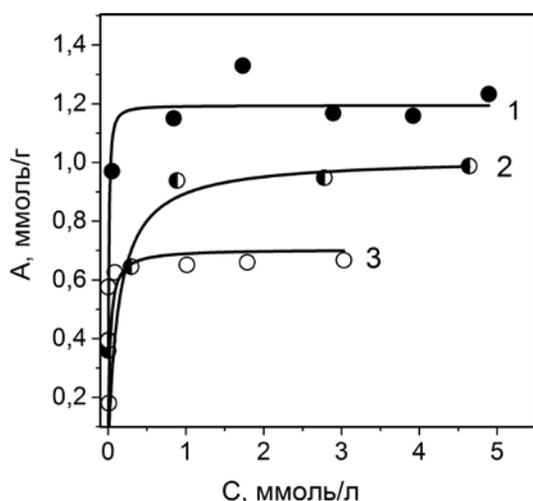


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов металлов (1 – Cu<sup>2+</sup>, 2 – Co<sup>2+</sup>, 3 – Al<sup>3+</sup>) на криогеле КЭХ, сшитом гексаметилендиизоцианатом: *A* – величина сорбции; *C* – равновесная концентрация ионов металлов

фторхинолонов действительно изменяется в соответствии с рядами устойчивости их комплексов с ионами металлов. Максимальная степень извлечения для всех фторхинолонов достигнута на КЭХ с иммобилизованными ионами Al<sup>3+</sup>, при этом эффективность извлечения изменяется в ряду пефлоксацин > ципрофлоксацин > левофлоксацин. Для пефлоксацина и ципрофлоксацина при pH = 7,5 она составила более 90 %.

Как эффективные лиганды фторхинолоны могут не только достраивать координационное окружение металлоцентра с образованием смешанно-лигандных комплексов

[12] и в ряду Al<sup>3+</sup> > Cu<sup>2+</sup> = Ni<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> для левофлоксацина [6]. Пефлоксацин входит в число наиболее распространенных антибиотиков фторхинолонового ряда, однако в доступных источниках ряды устойчивости комплексов с металлами для данного антибиотика не представлены. Структуры пефлоксацина и норфлоксацина, для которого такой ряд известен (Al<sup>3+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> [13]), отличаются на одну CH<sub>3</sub>-группу (рис. 3).

Принимая во внимание ряды констант устойчивости комплексов фторхинолонов с ионами двухвалентных и трехвалентных металлов, можно ожидать высокую эффективность извлечения этого типа антибиотиков из водных растворов с применением металл-хелатных сорбентов с иммобилизованными ионами Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. Рис. 4 показывает, что эффективность извлечения

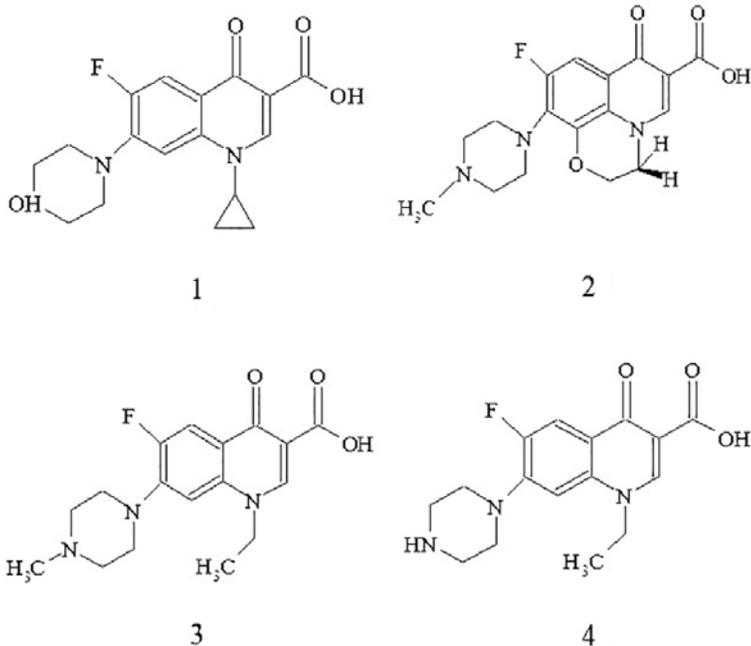


Рис. 3. Структурные формулы фторхинолонов: 1 – ципрофлоксацин; 2 – левофлоксацин; 3 – пефлоксацин; 4 – норфлоксацин

на поверхности металл-хелатного сорбента, но и приводит к элюированию ионов металла из матрицы сорбента в раствор. Так, более низкую степень извлечения левофлоксацина сорбентом  $Al^{3+}$ -КЭХ, несмотря на большую устойчивость его комплексов с  $Al^{3+}$  по сравнению с цiproфлоксацином [13], можно связать с конкурирующим процессом образования хелатов в растворе за счет перелигандирования фторхинолоном ионов  $Al^{3+}$ , иммобилизованных в матрицу КЭХ.

Результаты определения содержания меди, никеля, цинка и алюминия в растворах после сорбции фторхинолонов показывают (рис. 5), что снижение эффективности сорбции фторхинолонов на КЭХ с иммобилизованными ионами  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  (по сравнению с наиболее эффективно сорбирующимся антибиотиком) во всех случаях связано с повышением содержания металлов в растворе, т.е. с влиянием конкурирующего процесса – образования фторхинолонами хелатов в растворе. В случае металл-хелатного сорбента с ионами  $Zn^{2+}$  такая корреляция отсутствует. Вероятно, в данном случае снижение эффективности извлечения фторхинолонов связано с их более низкой координирующей способностью по отношению к ионам  $Zn^{2+}$ : константы устойчивости хелатов с  $Zn^{2+}$  на 2–4 порядка ниже, чем у комплексов с ионами  $Al^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  [13].

Диссоциация металл-хелатного комплекса и высвобождение ионов металлов в процессе взаимодействия с растворенными антибиотиками может стать источником вторичного загрязнения очищаемой воды токсичными металлами. Сравнение полученных данных о содержании металлов в воде после сорбционной очистки от фторхинолонов (рис. 5) с требованиями санитарно-эпидемиологических правил и нормативов СанПиН 2.1.4.1116-02 «Гигиенические требования и нормативы качества питьевых вод, расфасованных в емкости» показало, что содержание ионов меди и цинка в воде, очищенной от цiproфлоксацина, левофлоксацина и пefлоксацина, не превышает предельно допустимые концентрации (ПДК) ионов металлов в питьевой воде высшей категории. В серии исследованных ионов металлов никель является наиболее токсичным. При ПДК 0,02 мг/л во всех растворах после извлечения фторхинолонов на  $Ni^{2+}$ -КЭХ сорбенте обнаружен никель в диапазоне концентраций 0,05–0,2 мг/л. Это означает, что такой сорбент непригоден для очистки воды питьевого назначения.

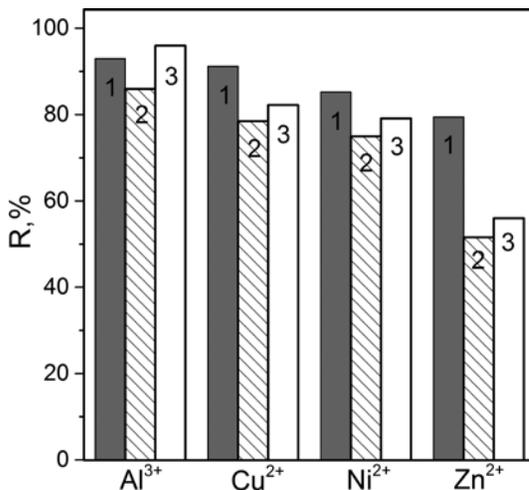


Рис. 4. Степень извлечения (R) фторхинолонов металл-хелатными сорбентами на основе КЭХ в зависимости от природы металлоцентра, pH = 7,5: 1 – цiproфлоксацин; 2 – левофлоксацин; 3 – пefлоксацин

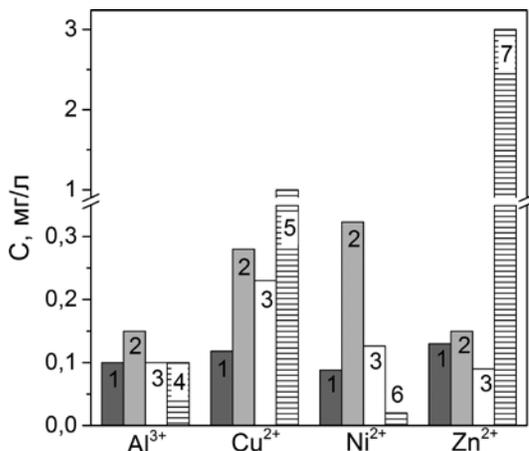


Рис. 5. Содержание ионов металлов в растворе (C) после извлечения фторхинолонов металл-хелатными сорбентами на основе КЭХ: 1 – цiproфлоксацин; 2 – левофлоксацин; 3 – пefлоксацин; 4, 5, 6, 7 – ПДК для соответствующих металлов ( $Al$  – 0,1,  $Cu$  – 1,0,  $Ni$  – 0,02,  $Zn$  – 3,0 мг/л)

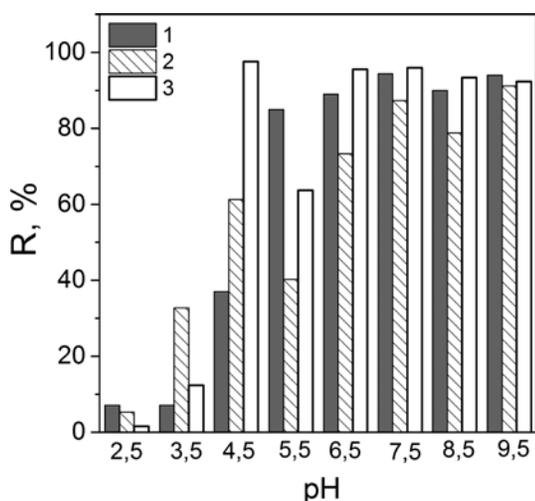


Рис. 6. Зависимость степени извлечения (R) фторхинолонов на сорбенте  $Al^{3+}$ -КЭХ от pH: 1 – ципрофлоксацин; 2 – левофлоксацин; 3 – пefлоксацин. Концентрация фторхинолонов  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л

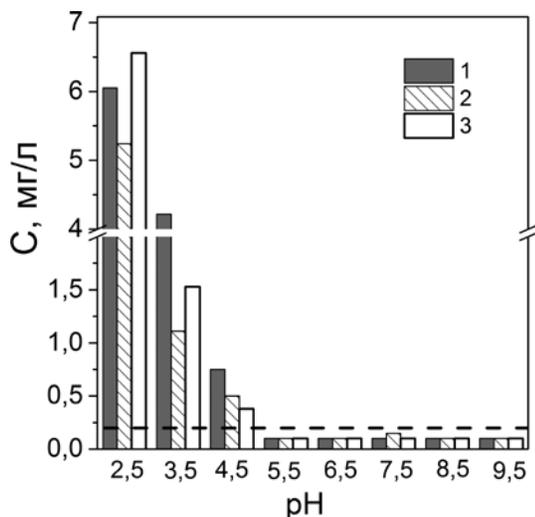


Рис. 7. Содержание алюминия в растворе (C) после извлечения фторхинолонов сорбентом  $Al^{3+}$ -КЭХ: 1 – ципрофлоксацин; 2 – левофлоксацин; 3 – пefлоксацин (пунктирная линия – ПДК алюминия в воде питьевого назначения 1-й категории)

комплекса КЭХ–металл. Наиболее ярко это проявилось для левофлоксацина. В этом случае снижение эффективности сорбции фторхинолона может сопровождаться вторичным загрязнением очищаемой воды металлами. С учетом этих двух факторов показано, что наиболее перспективными металл-хелатными сорбентами являются  $Al^{3+}$ -КЭХ и  $Cu^{2+}$ -КЭХ: они обеспечивают эффективное (>80 %) извлечение всех исследованных фторхинолонов при pH 7,5–9,5, а ципрофлоксацина и пefлоксацина при pH 6,5–9,5, при этом концентрация меди и алюминия в очищенной воде не превышает ПДК для данных металлов.

Для наиболее эффективного металл-хелатного сорбента –  $Al^{3+}$ -КЭХ – исследовали зависимость степени извлечения фторхинолонов от pH (рис. 6). Видно, что стабильно высокая (>80 %) эффективность извлечения исследованных фторхинолонов сохраняется в диапазоне pH 7,5–9,5, а ципрофлоксацин и пefлоксацин эффективно извлекаются также при pH 6,5.

Анализ содержания алюминия в растворах после сорбции фторхинолонов показал, что очистку воды можно проводить при pH от 6,5 до 9,5, т.е. в диапазоне, в котором при высокой эффективности сорбции не наблюдается превышения ПДК алюминия в воде питьевого назначения 1-й категории (рис. 7).

### Заключение

Разработана серия высокопористых металл-хелатных сорбентов на основе N-(2-карбоксиэтил)хитозан (КЭХ), сшитого гексаметилендиизоцианатом при температуре  $-20^{\circ}C$  с иммобилизованными ионами  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . Установлено, что в зависимости от природы металлоцентра эффективность извлечения фторхинолонов (ципрофлоксацина, левофлоксацина, пefлоксацина) изменяется в ряду  $Al^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ , что соответствует ряду изменения констант устойчивости комплексов фторхинолонов с соответствующими ионами металлов. Показано, что снижение эффективности извлечения фторхинолонов может быть также связано с конкурентным процессом – образованием стабильных хелатов фторхинолонов в растворе за счет диссоциации менее устойчивого

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 6. С. 559–585.
2. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges // *Sci. Total Environ.* 2015. Vol. 532. P. 112–126.
3. Bratskaya S.Yu., Privar Yu.O., Slobodyuk A.B., Shashura D.A., Marinin D.V., Mironenko A.Yu., Zheleznov V.V., Pestov A.V. Carboxyalkylchitosans as a Universal Platform for the Fabrication of Composite Materials // *Carbohydr. Polymers.* 2019. Vol. 209. P. 1–9.
4. Bratskaya S.Yu., Pestov A.V., Yatluk Y.G., Avramenko V.A. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2009. Vol. 339, N 1. P. 140–144.
5. Carabineiro S.A.C., Thavorn-Amornsri T., Pereira M.F.R., Serp P., Figueiredo J.L. Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin // *Catal. Today.* 2012. Vol. 186, N 1. P. 29–34.
6. Djurdjevic P. et al. The effect of some fluoroquinolone family members on biospeciation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) ions in human plasma // *Molecules.* 2014. Vol. 19, N 8. P. 12194–12223.
7. Ikehata K., Jodeiri Naghashkar N., Gamal El-Din. M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review // *Ozone: Sci. and Eng.* 2006. Vol. 28, N 6. P. 353–414.
8. Muzzarelli R.A.A. Carboxymethylated chitins and chitosans // *Carbohydr. Polymers.* 1998. Vol. 8, N 1. P. 1–21.
9. Pestov A.V., Zhuravlev N.A., Yatluk Y.G. Synthesis in a gel as a new procedure for preparing carboxyethyl chitosan // *Rus. J. Appl. Chem.* 2007. Vol. 80, N 7. P. 1154–1159.
10. Privar Yu.O., Shashura D.A., Pestov A.V., Modin E.B., Baklykov A.V., Marinin D.V., Bratskaya S.Yu. Metal-chelate sorbents based on carboxyalkylchitosans: Ciprofloxacin uptake by Cu(II) and Al(III)-chelated cryogels of N-(2-carboxyethyl)chitosan // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. Vol. 131. P. 806–811.
11. Takeda N., Matsuoka T., Gotoh M. Potentiality of IMAC as sample pretreatment tool in food analysis for veterinary drugs // *Chromatographia.* 2010. Vol. 72(1/2). P. 127–131.
12. Uivarosi V. Metal complexes of quinolone antibiotics and their applications: An update // *Molecules.* 2013. Vol. 18, N 9. P. 11154–11197.
13. Urbaniak B., Kokot Z.J. Analysis of the factors that significantly influence the stability of fluoroquinolone–metal complexes // *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 647, N 1. P. 9–54.
14. Zhou C., Gao X.L., Li S.S., Gao C.J. Fabrication and characterization of novel composite nanofiltration membranes based on zwitterionic O-carboxymethyl chitosan // *Desalination.* 2013. Vol. 317. P. 67–76.

## XI научная сессия-конкурс молодых ученых Владивостока

С 20 по 24 мая 2019 г. на базе Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук состоялась XI научная сессия-конкурс молодых ученых г. Владивосток. Сессия проводится раз в два года, в ней могут участвовать студенты, бакалавры, магистры, аспиранты и молодые ученые в возрасте до 35 лет.

Цели сессии молодых ученых – обмен опытом, повышение научно-исследовательского потенциала и профессиональных качеств, возможность представить свои достижения коллегам и ознакомиться с различными технологиями, подходами, предложениями молодых ученых в области неорганической и физической химии.

В сессии приняли участие 13 студентов и магистрантов и 16 аспирантов и соискателей из Института химии (ИХ) ДВО РАН и Дальневосточного федерального университета (ДФУ). Доклады, представленные на XI научной сессии-конкурсе молодых ученых, охватывали ключевые научные направления Института химии:

1) фундаментальные исследования электрохимических процессов и разработка технологий плазменно-электролитического оксидирования для формирования защитных покрытий;

2) разработка технологий сорбции и флокуляции для очистки питьевой воды и техногенных отходов;



Дарья Шашура



Валерия Филонина



Влада Главинская



Сергей Сучков



Евгений Белов



Никита Маркин



Ирина Малахова



Игорь Вялый



Арсений Портнягин



Наталья Забудская



Юлия Привар



Олег Шичалин

3) прогнозирование процессов и создание новых классов перспективных веществ и материалов для применения в различных областях науки и технологии;

4) создание научных основ и технологии переработки радиоактивных отходов;

5) разработка технологий извлечения ценных компонентов сельскохозяйственных отходов и природного сырья;

6) создание материалов для химических источников тока и новых энергоактивных соединений.

Работа участников сессии проходила в трех секциях: секция А – студенты и магистранты 1-го года обучения; секция Б – магистранты 2-го и аспиранты 1-го года обучения; секция В – аспиранты 2–4-го годов обучения и молодые ученые, закончившие аспирантуру. Каждое выступление в секции сопровождалось дискуссией, итоги которой подводили члены жюри. В состав жюри входили представители ИХ ДВО РАН и ДВФУ: академик РАН В.И. Сергиенко, чл.-корр. РАН С.В. Гнеденков, чл.-корр. РАН Ю.А. Ци-

пунов, чл.-корр. РАН С.Ю. Братская, д.х.н., проф. Л.А. Земнухова, д.т.н., проф. П.С. Гордиенко, д.х.н. С.Л. Синебрюхов, д.х.н. В.Я. Кавун, д.т.н. В.В. Железнов, д.х.н. В.С. Руднев, д.х.н. Л.А. Земскова, д.х.н. А.Г. Мирочник, д.х.н. В.И. Салдин, д.х.н. Н.М. Лапташ, д.х.н. М.А. Медков, д.х.н. Л.Г. Колзунова, д.ф.-м.н. А.М. Зиятдинов, д.ф.-м.н. А.Ю. Устинов, к.т.н. Д.В. Машталяр, к.х.н. И.А. Ткаченко, к.х.н. Д.П. Опра, к.х.н. А.Е. Панасенко, к.х.н. К.В. Надараина.

Итоги конкурса подводились путем тайного голосования членами конкурсного жюри. В каждой секции было установлено три призовых места. Победившими считались молодые ученые, набравшие наибольшее количество баллов.

В секции А награды распределились следующим образом: 1-е место – Дарья Шашура (студент 1-го курса магистратуры ДВФУ, инженер лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН) за доклад «Металлохелатные сорбенты

на основе карбоксиалкилхитозанов для извлечения фторхинолонов из водных сред»; 2-е место – Валерия Филонина (студент 1-го курса магистратуры ДВФУ, м.н.с. лаборатории электрохимически активных материалов ИХ ДВО РАН) за работу «Композиционные покрытия на бывших в эксплуатации изделиях из титанового сплава 19»; 3-е место – Влада Главинская (студент 3-го курса бакалавриата ДВФУ) за доклад «Синтез  $ZrO_2$ -фосфатной пористой керамики с применением реакционного искрового плазменного спекания (*in situ*): токсикологическая и бактериальная оценка». В секции А члены конкурсной комиссии решили присудить еще три поощрительные премии. Премиями были награждены Сергей Сучков (студент 3-го курса бакалавриата ДВФУ) за работу «Механические свойства композиционных слоев, полученных на магниевом сплаве МА8», Евгений Белов (студент 2-го курса магистратуры ДВФУ) за доклад «Композиционные покрытия, полученные методом ПЭО с последующим распылением политетрафторэтилена» и Никита Маркин (студент 3-го курса бакалавриата ДВФУ), представивший доклад на тему «Разработка методики определения урана-238 методом нейтронно-активационного анализа на основе ампульного источника  $Cf^{252}$ ».

В секции Б победителями были признаны: аспирант 1-го года обучения лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН Ирина Малахова – 1-е место за доклад «Получение и сорбционные свойства супермакропористых материалов на основе полиэтиленimina»; студент 2-го курса магистратуры ДВФУ, старший лаборант лаборатории плазменно-электролитических процессов ИХ ДВО РАН Наталья Забудская – 2-е место за работу «Плазменно-электролитическое формирование Sn- и Mo-содержащих оксидных слоев на титане и исследование их в качестве потенциометрических pH-сенсоров»; аспирант 1-го года обучения ДВФУ Александр Хребтов – 3-е место за разработку темы «Зависимость спектральных свойств композиций, допированных хелатами бора, от природы полимерной матрицы».

В секции В членами конкурсной комиссии было предложено присудить два первых места конкурсантам, набравшим одинаковое количество баллов. Победителями стали м.н.с. лаборатории нестационарных поверхностных процессов ИХ ДВО РАН Игорь Вялый, выступивший с докладом «Гидрофобные покрытия на сплавах алюминия и магния, формируемые с использованием плазменного электролитического оксидирования», и аспирант 4-го года обучения, м.н.с. лаборатории композиционных и керамических функциональных материалов ИХ ДВО РАН Арсений Портнягин, представивший доклад «Комплексный подход для определения структурной пористости оксидных керамик, получаемых искровым плазменным спеканием». Младшему научному сотруднику лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН Юлии Привар за работу «Криогели карбоксиалкилхитозанов как универсальная платформа для получения композиционных функциональных материалов» было присуждено 2-е место. Аспирант 2-го года обучения, м.н.с. лаборатории композиционных и

керамических функциональных материалов ИХ ДВО РАН Олег Шичалин, подготовивший доклад «Синтез и физико-химические свойства керамических матриц на основе синтетического алумосиликата для иммобилизации радиоцезия», занял 3-е место.

Все научно-исследовательские работы были выполнены в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, при финансовой поддержке грантами РФФИ, РНФ и программы ERA.Net RUS Plus (STProject-224).

По материалам докладов был издан сборник «XI научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН», который доступен в бумажном и электронном вариантах (ISBN 978-5-7444-4505-8; dx.doi.org/10.24866/7444-4505-8).

Своими впечатлениями о сессии молодых ученых поделились члены конкурсной комиссии главный научный сотрудник ИХ ДВО РАН д.х.н. Л.Г. Колзунова и научный сотрудник Института химии к.х.н. А.Е. Панасенко.



**Лидия Глебовна Колзунова:** Мне, как члену жюри, повезло быть участником всех молодежных научных сессий-конкурсов, проходивших в Институте химии ДВО РАН. Слушая доклады и участвуя в обсуждении работ молодых исследователей, вспоминаю, как это все начиналось...

Традиция проводить регулярные сессии-конкурсы работ молодых ученых сложилась в Институте химии давно, практически сразу после его организации в 1971 г. Их инициатором был первый директор нашего института Юрий Владимирович Гагаринский, который много внимания уделял молодежи, ее профессиональному развитию и воспитанию.

Институт был молодой, и его коллектив был тоже молодой, энергичный и азартный. Большую часть сотрудников составляли недавние выпускники Дальневосточного государственного университета, но были ребята и из других вузов страны. Молодежь приезжала из Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Челябинска, Новосибирска, Иркутска, Хабаровска и других городов, чтобы развивать химию на Дальнем Востоке. В числе молодых сотрудников была и я. Поэтому

мне довелось участвовать практически во всех сессиях-конкурсах – сначала как непосредственный участник, а затем в качестве эксперта и члена жюри.

Это всегда был праздник. Сильно волновались. Всем хотелось показать свои лучшие результаты. Готовились очень ответственно. Чертили схемы и формулы тушью на ватмане, поскольку возможностей сделать компьютерную презентацию тогда еще не было. Необходимая для этого техника появилась в институте лишь в 2000 г. Это очень облегчило подготовку иллюстраций к докладам, сделало сообщения более информативными и интересными.

Участниками первых сессий-конкурсов были только сотрудники Института химии. Позже к конкурсу стали допускать студентов, и это очень здорово, так как опыт публичных выступлений позволяет молодым людям лучше понять результаты своих исследований, научиться отвечать на вопросы, выслушивать замечания и пожелания более опытных коллег, а иногда и подсказку, в каком направлении следует продолжить исследования, чтобы получить интересные научные и практические результаты, а самое главное – определить, твоя ли это дорога или надо выбрать другой жизненный путь.

Правильно поступил Совет молодых ученых ИХ ДВО РАН, организатор конкурса, разделив конкурсантов на условно-возрастные группы: студенты (бакалавры, магистранты), аспиранты первых лет обучения, аспиранты, заканчивающие аспирантуру, научные сотрудники и инженеры без ученой степени. Молодые кандидаты наук в этом конкурсе не участвуют. Такой подход позволил соревноваться молодым людям равного уровня научной подготовки.

Хочется отметить, что в этом году уровень конкурса стал намного выше, чем в предыдущие годы. Сессия не была скучной. Подготовлено много интересных и перспективных докладов, причем некоторые студенческие работы были на уровне аспирантских докладов. Выступления были четко продуманы, отличались логичностью и последовательностью изложения. Ответы на вопросы были конкретными, четкими и понятными. Чувствовалось, что докладчики хорошо ориентируются в полученных ими экспериментальных данных и умеют теоретически их обосновывать. Жюри разговаривало с молодыми участниками сессии на равных, как с коллегами, без снисхождения на возраст и уровень подготовки. Общее впечатление об XI научной сессии-конкурсе молодых ученых Института химии ДВО РАН осталось самое лучшее. Удовольствие получили и слушатели, и участники дискуссии, а сами конкурсанты приобрели полезный опыт публичных дискуссий. Хочется пожелать молодежи больших успехов на нелегком научном пути.

**Александр Евгеньевич Панасенко:** Во-первых, сессия молодых ученых Института химии ДВО РАН была интересна темами докладов. Мы услышали не

только о результатах работ по ключевым темам института, разрабатываемым на протяжении многих лет. Были представлены и исследования по совершенно новым направлениям, которые появились недавно и только начинают развиваться.



Во-вторых, было интересно следить за дискуссией молодых ученых и студентов. У всех разный опыт публичных выступлений: у кого-то он больше, для других выступление на конференции непривычно и ново. И особенно интересно было слушать ответы на вопросы. Понятно, что сам доклад может быть хорошо подготовлен и отрепетирован, но насколько молодой ученый разбирается в своей теме, насколько свободно он в ней ориентируется, видно по ответам на вопросы. Порой вопросы были не совсем по теме работы, и очень приятно, что многие молодые люди не растерялись в такой ситуации и показали свою осведомленность в смежных областях, свой широкий научный кругозор.

Хочется верить, что многие из тех, чьи доклады были представлены на сессии, продолжат научную карьеру, будут дальше заниматься исследованиями, начало которым положено уже сейчас. Сегодня послушать выступления молодых ученых – это как заглянуть на 15–20 лет в будущее нашего института и увидеть, над чем будут работать следующие поколения ученых.

*Наталья Викторовна МАКАРЕНКО,  
кандидат химических наук,  
научный сотрудник  
(Институт химии ДВО РАН,  
Владивосток).  
E-mail: makarenko@ich.dvo.ru*

Р.Л. ДАВИДОВИЧ

## Воспоминания ученого-химика

*В первые послевоенные годы, овладевая русским языком, которого совсем не знал, я много читал. Особое впечатление на меня произвели мемуары русского генерала графа Алексея Алексеевича Игнатьева «Пятьдесят лет в строю». После Октябрьской революции он перешел на сторону советской власти, много лет был дипломатом. Обращает на себя внимание название книги, отражающее верность выбранному пути, преданное служение намеченной цели.*

*Книга А.А. Игнатьева «Пятьдесят лет в строю» побудила меня рассказать о своем жизненном пути и научной судьбе. С 1955 г., работая сначала в ТИПРО, а затем в Дальневосточном отделении Академии наук, я занимаюсь научными исследованиями по химии, которые являются основной целью моей жизни и которым я все годы был предан.*

### Город Сороки. Детство

Родился я в 1930 г. в Сороках – небольшом молдавском городе, расположенном на правом берегу р. Днестр в северо-восточной части Бессарабии, тогдашней провинции Румынии. До войны большую часть населения города составляли евреи – ремесленники, торговцы, врачи, юристы, учителя. Они селились преимущественно в нижней части города, примыкающей к реке. В нагорной части, получившей название Цыганская гора, жили цыгане. Помимо евреев и цыган в городе проживали молдаване и в небольшом количестве представители других национальностей.



Город Сороки, 2019 г. Фото И. Гриншпун

---

ДАВИДОВИЧ Рувен Лейзерович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: ruven.davidovich@gmail.com



Сорокская крепость, 2019 г. Фото И. Гринштун

Мой отец, Лейзер Давидович, работал продавцом в небольшом магазине тканей, а мама, Эглия Гершковна, была домохозяйкой.

В 1936 г., когда мне не было и шести лет, мой сосед и товарищ Изя Галабурда, который был старше меня на год, повел меня записывать в первый класс румынской школы. Учебу в начальной школе я не помню, но саму школу запомнил на всю жизнь. В городе ее называли школой Поповича, по имени директора. Она была деревянной и располагалась в правой части большого двора. Слева находился красивый каменный дом директора школы. Начальную школу я закончил в 1940 г.

Во второй половине июня 1940 г. наш тихий город оживился. В ожидании прихода Красной Армии его спешно покидали румынские солдаты. Я с ребятами каждый день бегал к Днестру смотреть, как красноармейцы будут переправляться через реку. Однако части Красной Армии 28 июня вошли в Бессарабию через г. Атаки, расположенный напротив украинского города Могилев-Подольский. 28 июня – день установления в Бессарабии советской власти – был объявлен национальным праздником Молдавии. Одну из главных улиц г. Сороки переименовали в улицу 28 июня.

С приходом советской власти магазин, где работал отец, закрыли. В поисках новой работы отец уехал в районный центр Дондюшаны. Вскоре туда переехали и мама с сестрой. Я остался в Сороках, в семье своей тети, так как поступил учиться в 4-й класс еврейской средней школы, где все предметы преподавали на идиш – языке, которым пользовались евреи так называемой черты оседлости (западной части Российской империи, Польши, Литвы).

Когда в 1941 г. началась война, родители решили срочно уехать из Молдавии, подальше от войны. Многие тогда считали, что румыны и немцы начали войну, чтобы вернуть Бессарабию под контроль Румынии. Отец нанял возчика с телегой, положили в телегу наспех собранные вещи и поехали в ближайший украинский город Могилев-Подольский, расположенный на левом берегу Днестра. Однако и Могилев-Подольский уже не был безопасным. Ночью перед нашим приездом немцы бомбили город. Возчик сбросил на тротуар наши вещи, и мы остались на улице, не зная, что делать и куда податься. Помогла незнакомая женщина. Она разрешила оставить вещи в своей квартире и посоветовала уходить из города.

Когда на следующий день мы дошли до села Лучинец, что в 36 км от Могилев-Подольского, на Украине была объявлена всеобщая мобилизация в Красную Армию. Именно из этого поселка отец ушел на войну. В боях под Ростовом-на Дону он был тяжело ранен

и попал в госпиталь. Вместе с другими ранеными его эвакуировали в Челябинск. После выздоровления и признания непригодным к военной службе отец устроился в домоуправление Челябинского тракторного завода, где работал до конца войны. Был награжден медалью «За доблестный труд в Великой Отечественной войне». Увидели мы отца только в начале 1946 г., когда он вернулся домой в Сороки.

Войну мы пережили в Лучинце. В одном из домов добрые хозяева выделили нам угол в столовой. Позже, когда румыны пригнали в село большую колонну евреев из Молдавии, вместе с нами поселилось еще несколько семей.

Нашему селу, можно сказать, повезло: гитлеровская армия обошла его стороной. Только однажды, в начале войны, немецкий танк ворвался на центральную площадь, пальнул пару раз неизвестно куда, и немцев мы больше не видели. Во многих же украинских городах и поселках, занятых немцами, евреев расстреливали беспощадно.

Село Лучинец было оккупировано румынскими солдатами. За участие в войне против Советского Союза Румыния получила от Германии под контроль часть Украины между Днестром и Южным Бугом, образовав на этой территории провинцию Транснистрия. Здесь были созданы румынские военные посты и комендатуры.

Спустя несколько дней после прихода румынских солдат еврейскую часть поселения окружили колючей проволокой. Так появилось гетто. За пределы гетто выходить не разрешалось. За нарушение приказа грозил расстрел. Однако случаев, когда румынские солдаты кого-либо расстреляли за выход за пределы гетто, в нашем селе не было.

В один из вечеров мы с мамой пролезли через колючую проволоку, окружавшую гетто, и пошли пешком в Могилев-Подольский, чтобы забрать оставленные там вещи. Эти вещи очень выручили нас во время войны. Раз в неделю на центральной площади поселка собиралась ярмарка. Крестьяне из близлежащих сел привозили сюда различные продукты. Не имея денег, люди меняли вещи и драгоценности на продукты. Этот обмен многих спас от голодной смерти.

На одной из ярмарок мама договорилась с крестьянином из соседнего села, чтобы он взял меня на работу. Хозяин поручил мне пасти овец. За работу я получал скромный завтрак, кусок хлеба на день и ночлег в сарае. Больше всего боялся, чтобы не разбежались овцы. Но недолго мне пришлось быть пастухом. Одиннадцатилетний городской мальчик, я не умел ни пасти овец, ни ухаживать за ними. Недели через две, снабдив какими-то продуктами, хозяин отправил неудачливого пастуха обратно в поселок.

В нашем гетто немало людей умерло от холода, голода и болезней. Болезнь не миновала и меня. Больше месяца я пролежал в тифу, и мама думала, что мои дни уже сочтены. Но я выкарабкался и после болезни долго приходил в себя.

### **Эвакуация в Румынию**

Евреи, проживавшие в Румынии, решили спасти детей из украинских гетто. У нас в поселке, видимо, был какой-то комитет, который организовал наш выезд в Румынию. Везли нас в товарном вагоне. На железнодорожной станции Бельцы (Молдавия) нам выдали по небольшому куску белого хлеба с вареньем из белой черешни. С тех пор черешневое варенье напоминает мне освобождение из гетто и эвакуацию в Румынию.

Конечным пунктом нашего «бегства» в Румынию был г. Ботошани. Детей распределили по семьям. Я попал в семью немолодого служителя синагоги. Меня искупали, дали чистую одежду, накормили, а вечером уложили в кровать с пахнущим свежестью постельным бельем. Это было счастье! Через несколько дней нас снова собрали вместе. Жили мы в большой комнате, вероятно, в спортивном зале школы. Вдоль стен стояли кровати (нас было около 25 человек), посередине – большой стол со скамейками. В нашем наспех организованном интернате было два воспитателя – мужчина и женщина.

В интернате я прожил недолго. Когда Красная Армия заняла Ботошани, решил вернуться домой, в Сороки.

## Возвращение домой

Ранним утром с парнем из интерната отправились в дорогу и к вечеру пришли к р. Прут. За 100 лей и продукты, которые мне дали в дорогу, лодочник переправил нас через Прут, и мы оказались на небольшом железнодорожном полустанке недалеко от г. Новоселицы (ныне районный центр Черновицкой области). Опасаясь ареста, тайком зашли во двор первого попавшегося дома. В углу сарая на соломе пересидели всю ночь, а наутро, крадучись, пришли к железной дороге. Здесь я расстался с попутчиком: ему надо было ехать на север, мне – на юг. Увидев товарные вагоны с пустыми ящиками из-под снарядов, я спрятался между ящиками, чтобы сопровождавшие поезд солдаты не увидели и не прогнали. Так без еды и воды ехал почти сутки. Добрался до г. Атаки, расположенного на границе между Молдавией и Украиной. Оставшиеся в живых обитатели гетто в Лучинце возвращались домой в Молдавию. Среди них я и нашел тех, кто сообщил, что мама с сестрой вернулись в освобожденные Сороки. Из Атаки в Сороки 58 км шел пешком, без еды. Благо, вдоль дорог и в поселках встречались колодцы с ведром – можно было хотя бы попить. К вечеру второго дня настолько устал, что дальше идти уже не мог. От изнеможения и голода упал прямо у обочины дороги. Нашли меня люди, по случайности хорошо знавшие моего отца. Завели в дом, накормили и уложили спать на полу. Наутро дали в дорогу кусок хлеба, и я продолжил путь.

В Сороках мама, увидев меня, кинулась обнимать, целовать и долго не отпускала от себя ни на шаг. Ведь она даже не знала, жив ли я.

Собственного дома у родителей не было. Они обычно снимали квартиру. После войны денег для съема жилья не хватало. Выручила подруга мамы – Таба Либерман, которая выделила нам одну из комнат в своей двухкомнатной квартире. В комнатушке всегда был сумрак: единственное окно выходило в узкий проход между нашим и соседним каменным домом, до стены которого можно было дотянуться рукой.

Раньше меня в Сороки вернулись мои довоенные друзья: Изя Левинталь, переживший все ужасы войны, обитатель еврейского гетто, трижды стоявший под дулами немецких автоматов (впоследствии учитель физики и математики), Изя Галабурда, ставший офицером Советской армии, Гриша Гриншпун, выбравший профессию врача-гинеколога (к сожалению, рано ушел из жизни), Борис Гасс, выучившийся на модельера-закройщика, Моня Барбер, нашедший свое призвание в ветеринарии, Лёва Ланда и др. Мы часто собирались вместе за домом Мони Барбера, на пустыре недалеко от древней крепости, где вместе с местными мальчишками гоняли футбольный мяч.

Об окончании Великой Отечественной войны я узнал из листовок, которые над нашим городом разбросал самолет-кукурузник. В начале 1946 г. из Челябинска вернулся отец, и наша семья воссоединилась. Отец устроился продавцом в хлебный магазин, мама – кассиром-приемщицей в обувную мастерскую. В конце года родилась сестра Майя, сегодня она живет в Москве, работает на радиостанции «Эхо Москвы».

## Средняя школа

Осенью 1944 г. я вернулся к учебе. Выбрал только что организованную в Сороках русскую среднюю школу № 2, которой впоследствии присвоили имя А.С. Пушкина. За исключением Гриши Гриншпуна, продолжившего учебу в молдавской школе, все мои друзья учились со мной в русской школе.

Несколько месяцев с нами, пятиклашками, занимались только русским языком, и лишь во второй половине учебного года нас перевели на обычное обучение. Учителя с пониманием относились к тому, что мы плохо знаем русский язык. Однако 6-й класс я закончил с одними пятерками, в том числе по русскому языку. В аттестате об окончании средней школы у меня тоже были одни пятерки, хотя медали я не получил: помешали разнарядка



Седьмой класс Сорокоской русской средней школы № 2 им. А.С. Пушкина после окончания учебного года, 1947 г. В верхнем ряду: справа налево – Лёва Ланда, Рувен Давидович, Изя Галабурда, Моня Барбер, третий слева – Алик Маркус, пятый слева – Изя Левинталь. В центре – директор школы Степан Кириллович Балкунов.  
*Из архива автора*

и национальный вопрос. В результате золотые медали вручили Алику Маркусу, впоследствии видному математику, автору математической теоремы, заслуженному профессору университета в г. Беер-Шева (Израиль), и Михаилу Хазину, будущему писателю, живущему ныне в США (г. Бостон). Серебряная медаль, по всем показателям предназначавшаяся мне, досталась Геннадию Юрьеву, сыну начальника КГБ г. Сороки.

Отсутствие медали, конечно же, не помешало мне поступить в Кишиневский государственный университет на химический факультет. Химию я полюбил еще в школе благодаря прекрасному педагогу Филиппу Антоновичу Петрову. Его сын Владлен Петров, младший лейтенант, танкист, погиб при освобождении г. Сороки и был похоронен в центре города, в сквере Победы. Чтобы быть ближе к могиле сына, после войны Филипп Антонович вместе с семьей переехал жить в наш город. Уроки он проводил так интересно и увлеченно, что не полюбить химию было просто невозможно. В школе я однозначно решил, что стану химиком.

### **Кишиневский университет**

Чтобы облегчить мою жизнь в Кишиневе, родители обменяли наше скромное жилье в Сороках на квартиру в Кишиневе. Так мы стали обладателями того, что и квартирой трудно было назвать: крохотная комнатенка и совсем небольшая узкая прихожая, сооруженные на чердаке гаража, где раньше держали кладбищенские траурные кареты. Рядом располагалось старое городское кладбище. Так как дома негде было заниматься, я уходил на кладбище и там готовился к семинарам. Иногда вместе с однокурсниками Семой Гелиным (сегодня живет в США, г. Нью Йорк) и Глебом Рыбальченко, захватив с собой что-нибудь из еды, уходили на Комсомольское озеро и там в тени деревьев грызли гранит науки.

Учеба в университете была размеренной и, я бы сказал, однообразной: лекции, практические занятия, зачеты, экзамены. Лишь одно событие несколько украсило



Выпускники химического факультета Кишиневского государственного университета, 1955 г. В центре – декан факультета А.Б. Лазурьевский, справа от него – Р. Давидович. *Из архива автора*

университетские будни. В зимние каникулы 1952 г. университет для студентов-отличников устроил экскурсионную поездку в Москву. Целую неделю мы бродили по Москве, посетили Кремль, Оружейную палату, Мавзолей В.И. Ленина, побывали на выставках и в музеях, ходили в театр.

Производственную практику я проходил на Лисичанском азотно-туковом комбинате (ныне Северодонецкое объединение «Азот»). Изучение технологии получения аммиачной селитры и удобрений предопределило тему моей дипломной работы – «Кинетика термического разложения аммиачной селитры». Была изготовлена экспериментальная установка, с помощью которой мне удалось получить данные, имеющие практическое значение для производства удобрений. Дипломная работа была защищена в 1955 г. на «отлично». Позже по материалам дипломной работы совместно с научным руководителем М.А. Кердиваренко я подготовил статью, которая была опубликована в «Ученых записках Кишиневского госуниверситета» (1957. Т. 27). Это была моя первая научная работа.

После окончания университета большинство выпускников нашего факультета было распределено в школы Молдавии и Украины. Одна заявка поступила из Владивостока, от Тихоокеанского научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ТИНРО). Институту требовался специалист, желательно мужчина, готовый к морским экспедициям. Именно мне и досталась эта вакансия в научном институте за 10 тыс. км от Кишинева.

### **Владивосток. ТИНРО**

В те годы ТИНРО находился на ул. Ленинская, 20, в старинном здании, где сегодня располагается Краеведческий музей им. В.К. Арсеньева. По распоряжению директора института Александра Григорьевича Кагановского нам с женой прямо в институтском корпусе выделили комнату для проживания. Как молодому специалисту дали подъемные и предоставили неделю для обустройства и знакомства с городом.

В ТИНРО меня определили в лабораторию консервирования сетематериалов на должность младшего научного сотрудника с окладом в 830 руб. в месяц. В то время капроновые сети в рыболовстве были редкостью. Обычные рыболовные сети для увеличения срока их использования обрабатывали различными смолами. Заведующий лабораторией кандидат наук Николай Иванович Оранский поручил мне провести хроматографическое исследование одной из имевшихся в лаборатории смол. К сожалению, мое первое в институте исследование завершилось неудачей: из-за отсутствия необходимых приборов невозможно было определить фракционный состав смолы.

Работа в лаборатории консервирования сетематериалов мне представлялась бесперспективной, и я обратился в дирекцию с просьбой перевести меня в лабораторию промысловой океанографии для проведения гидрохимических работ. В апреле 1957 г. меня назначили на должность исполняющего обязанности старшего научного сотрудника этой лаборатории с окладом 1000 руб. в месяц.

Лабораторией промысловой океанографии заведовал видный ученый-океанограф кандидат географических наук Гавриил Михайлович Бирюлин, работавший в ТИНРО с 1948 г., автор многочисленных научных статей и монографии по океанографии дальневосточных морей. На Дальнем Востоке океанограф Бирюлин был известен и как писатель, автор научно-фантастического романа «Море и звезды».

В лаборатории я собрал необходимые для анализа морской воды приборы, организовал поставку нужных реактивов, подготовил стандарты для гидрохимического анализа проб воды, которые сотрудники ТИНРО привозили из многочисленных экспедиций.

### **Морские экспедиции**

В 1957–1958 гг. в нашей стране проводились исследования в рамках Международного геофизического года. ТИНРО и ВНИРО (Всесоюзный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии, Москва) осуществили ряд совместных морских экспедиций, посвященных этому событию.

В июле 1957 г. на рыболовном траулере «Изумруд» я участвовал в комплексной морской экспедиции в северо-западной части Тихого океана. Исследования выполнялись на так называемых станциях, которые устраивали примерно в 25–30 милях друг от друга. Придя в намеченную точку, судно останавливали, и к делу приступали исследователи. Океанологи подвешивали на трос лебедки батометры, устройства для взятия проб морской воды с различных глубин и измерения температуры, геологи поднимали пробы грунта со дна океана, биологи собирали планктон для оценки продуктивности морских вод, гидрологи определяли параметры течений, члены команды проверяли наличие в данном районе океана промысловых рыб. Гидрохимические исследования проводили в лаборатории, организованной в небольшой каюте. За время экспедиции мною совместно со старшим лаборантом М. Буянкиной было выполнено 4220 анализов проб морской воды. Работа была настолько интенсивной, что на сон и отдых оставалось не более двух часов (время перехода судна от одной станции к другой).

Летом 1958 г. я участвовал в комплексной научно-промысловой экспедиции ТИНРО–ВНИРО на исследовательском судне «Жемчуг», организованной для проведения широких исследований в глубоководных южном и юго-восточном районах Берингова моря. Выполненные здесь гидрохимические исследования показали очень высокую концентрацию биогенных элементов в поверхностном слое морских вод и связанное с этим интенсивное развитие морских промысловых организмов в этих районах. Берингоморская экспедиция способствовала развитию рыбного промысла в южных районах Берингова моря.

По результатам морской экспедиции в Берингово море была подготовлена и опубликована статья «Гидрохимические черты южной и юго-восточной частей Берингова моря» (1963 г., Труды ВНИРО. Т. 48 и Известия ТИНРО. Т. 50). В соавторстве с М.В. Федосовым

(ВНИРО) в 1964 г. вышла в свет статья «Некоторые особенности гидрохимического режима Берингова моря» (Труды ВНИРО. Т. 49 и Известия ТИНРО. Т. 51). Были публикации и по материалам экспедиции в северо-западный район Тихого океана (1964 г., Труды ВНИРО. Т. 49 и Известия ТИНРО. Т. 51).

### Аспирантура

В 1956 г. во Владивостоке был восстановлен Дальневосточный государственный университет, закрытый накануне войны. В университет приехал работать доктор химических наук, профессор Александр Иванович Шлыгин, который до 1953 г. был заведующим кафедрой физической химии Кишиневского госуниверситета, где я в то время учился. Именно к Шлыгину мне хотелось поступить в аспирантуру. С экспедиционного судна послал радиogramму в дирекцию ТИНРО с просьбой отозвать меня из экспедиции в связи с намерением поступить в аспирантуру. Получив положительный ответ, в порту Провидения на Чукотке пересел на грузовой корабль, один из трюмов которого был переоборудован для пассажиров, и через 10 дней благополучно добрался до Владивостока.

После продолжительной беседы А.И. Шлыгин согласился взять меня в аспирантуру, но не в Дальневосточный университет, а в Отдел химии Дальневосточного филиала СО АН СССР, где он заведовал лабораторией электрохимии.

Сдав в октябре 1958 г. вступительные экзамены, я был зачислен в аспирантуру по специальности «Электрохимия». Для проведения исследований мне выделили стол в лаборатории адсорбции, руководимой заслуженным деятелем науки и техники РСФСР доктором химических наук, профессором Всеволодом Тихоновичем Быковым, который с 1953 г. занимал должность председателя президиума Дальневосточного филиала АН СССР.

Тема аспирантской работы родилась в ходе дружеских бесед за чашкой чая В.Т. Быкова с моим научным руководителем А.И. Шлыгиным. Мне предложили тему «Исследование адсорбции на порошкообразных полупроводниковых веществах и природных сорбентах электрохимическими методами». В лаборатории адсорбции исследования велись преимущественно на дальневосточных природных сорбентах классическими методами.

На основе метода кривых заряжения Ю.А. Подвязкин и А.И. Шлыгин разработали электрохимические методы изучения адсорбции на металлических порошкообразных катализаторах и адсорбентах. Мне предстояло выяснить возможность применения метода кривых заряжения для исследования порошкообразных полупроводниковых веществ и адсорбентов. Для этих целей нужно было собрать экспериментальную установку, состоящую из стеклянной электрохимической ячейки, специально сконструированного встряхивающего аппарата для ячейки и потенциометра. Ячейку изготовил высококвалифицированный стеклодув из Москвы во время моей командировки в столицу. Аппарат для встряхивания ячейки сделали владивостокские специалисты. Непосредственно к экспериментальным исследованиям по теме я приступил лишь через два месяца после поступления в аспирантуру.

Для изучения были взяты различные окислы металлов ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ), порошкообразные силикагели (КСК и КСМ),  $Va(OH)_2$  и четыре образца дальневосточных природных сорбентов, предоставленных лабораторией В.Т. Быкова. Проведенные мною исследования указанных объектов показали невозможность применения метода кривых заряжения для определения потенциала полупроводниковых веществ и адсорбентов и изучения адсорбции на них.

Занимаясь поиском методов, применимых для исследования полупроводниковых веществ и адсорбентов, я обратил внимание на электрохимический метод, используемый в Варшавском политехническом институте В. Томасси с сотрудниками для исследования дисперсных адсорбентов и катализаторов. В основе их метода лежало измерение потенциала порошкообразных веществ путем контакта их с платиновой проволокой в растворе

электролита и сопоставление этих потенциалов с адсорбционными и каталитическими свойствами порошков. Указанным методом польскими экспериментаторами были исследованы многочисленные системы, но достоверность предложенного В. Томаси электрохимического метода не была подтверждена другими специалистами.

Для выяснения возможности измерения потенциалов порошковых полупроводниковых веществ методом Томаси мною были выполнены специальные исследования. Методика измерения потенциала и схема установки были такие же, как в работах Томаси. Объектами исследования служили приведенные выше образцы окислов и полупроводниковых веществ. В каждой пробе определялись значение потенциала порошкового вещества, а также значение потенциала в фильтрате изучаемой системы. В результате было установлено, что при взаимодействии полупроводникового порошкообразного вещества с раствором электролита происходит изменение рН (окислительно-восстановительного потенциала) среды, и платиновый электрод фиксирует не потенциал порошка, а изменение среды. Таким образом удалось доказать, что предложенный В. Томаси электрохимический метод определения потенциала порошкообразного вещества полупроводникового характера путем прямого контакта платинового электрода с порошком в растворе электролита является ошибочным. Результаты исследований были опубликованы в статье «О потенциалах порошкообразных веществ полупроводникового характера. О методе В. Томаси» (Журнал физической химии. 1963. Т. 37, вып. 1).

В 1963 г. в Москве проходил Международный электрохимический конгресс. Из общения с польскими электрохимиками – участниками конгресса я убедился в своей правоте относительно метода В. Томаси.

Аспирантуру я закончил без представления к защите кандидатской диссертации. Завершить электрохимические исследования полупроводниковых веществ и природных сорбентов Дальнего Востока мне не удалось в связи с начавшейся в 1962 г. реорганизацией Дальневосточного филиала СО АН СССР.

### **Реорганизация Отдела химии**

В мае 1958 г. Пленум ЦК КПСС принял постановление о химизации народного хозяйства СССР. Под лозунгом «Химию – в жизнь» сравнительно большой Отдел химии Дальневосточного филиала СО АН СССР в 1962 г. был существенно сокращен: примерно из 100 сотрудников в отделе осталось 25. Были ликвидированы лаборатории углехимии и обогащения руд, лабораторию адсорбции Б.Т. Быкова перевели в университет. Закрыли и лабораторию электрохимии, в которой я работал. Сотрудники лаборатории разъехались кто куда: Ю.А. Подвязкин переехал в Москву, Н.Я. Коварский поступил в аспирантуру и уехал в Новосибирск, старший лаборант Люда Василевская перешла на работу в университет, а я практически «повис в воздухе». Одно время даже думал уехать в Дальнегорск, где располагался Производственный комбинат «Бор», но все же остался во Владивостоке, чтобы продолжить научную деятельность.

После закрытия лаборатории электрохимии меня перевели в лабораторию химии редких металлов, руководимую кандидатом химических наук Михаилом Алексеевичем Михайловым. В лаборатории проводились исследования по взаимодействию перегретого водяного пара (пирогидролитического) с фторидами металлов, преимущественно металлов II группы Периодической системы Менделеева, и флюоритовыми рудами. Целью таких исследований была разработка пирогидролитического способа получения плавиковой кислоты. Технические основы этого метода были заложены фундаментальными исследованиями М.А. Михайлова и воплощены в работах сотрудников Государственного института прикладной химии в г. Пермь. Моей задачей было освоение способов синтеза комплексных фторидов редких металлов и исследование их методом пирогидролитического. Для реализации этих задач я был командирован в Москву в Институт общей и неорганической

химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (ИОНХ), в ведущий научный центр нашей страны, где проводились систематические исследования фторидов редких и тяжелых металлов. Научные работы этого института по фторидам металлов, проводимые под руководством академика Ивана Владимировича Тананаева, были хорошо известны как в нашей стране, так и за рубежом.

### **Стажировка в ИОНХ**

С Юрием Александровичем Буслаевым, выдающимся ученым и организатором науки, создателем всемирно известной школы химии неорганических фторидов в нашей стране, академиком РАН (тогда он был кандидатом химических наук), я познакомился осенью 1963 г. во время моей научной командировки в Институт общей и неорганической химии АН СССР, в котором Юрий Александрович занимал должность заместителя директора. Именно Ю.А. Буслаев предложил мне пройти научную стажировку в ИОНХ.

Прежде чем продолжить рассказ о работах, выполненных во время моей стажировки в ИОНХ, поделюсь некоторыми воспоминаниями о Буслаеве как научном руководителе.

Юрий Александрович, как упоминалось ранее, был первым заместителем директора института по науке и весь рабочий день проводил в дирекции, занимаясь административными и научными вопросами. К 8 часам вечера он приходил в лабораторию. К этому времени сотрудников лаборатории уже не было, и мы с Юрием Александровичем 1,5–2 часа могли спокойно обсуждать результаты моей работы. Буслаев штудировал рабочий журнал и детально анализировал проделанную мной работу. Это не было обычной проверкой. Он обращал внимание на моменты, которые необходимо было дополнительно проверить или уточнить, задавал вопросы, которые перерастали в длительные дискуссии, намечал план дальнейшей работы. Юрий Александрович предугадывал те или иные сложности, которые могут возникнуть в процессе исследований и анализа (работа проводилась с высококонцентрированной фтористоводородной кислотой), советовал, как их преодолевать, рекомендовал научную литературу по теме исследования. Институт располагал богатой научной библиотекой по химии.

В лице Юрия Александровича Буслаева я видел не столько научного руководителя, сколько равноправного участника моих научных изысканий и старшего коллегу. Хотя он был старше меня всего на год, но имел богатый опыт работы с неорганическими фторидами и готов был поделиться своими знаниями, помочь мне в овладении этой интересной областью химии.

В своей дальнейшей научной работе, в частности при руководстве аспирантами и соискателями, я старался следовать методам, которыми руководствовался Ю.А. Буслаев.

К концу первого года стажировки в ИОНХ мною был подготовлен научный отчет о проведенных исследованиях комплексных фторидов металлов. Но работа еще не была завершена, поэтому от имени дирекции ИОНХ руководству Дальневосточного филиала СО АН СССР было направлено письмо с просьбой продлить мою стажировку в Москве на год.

Второй год моей стажировки в ИОНХ был посвящен синтезу и исследованию свойств новых комплексных фторидов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама. По результатам этих исследований были подготовлены и опубликованы 3 статьи.

В марте 1966 г. по материалам исследований, выполненных в ИОНХ АН СССР во время моей научной стажировки под руководством Ю.А. Буслаева, я защитил кандидатскую диссертацию на тему «Синтез и физико-химические свойства комплексных фторидов ниобия, тантала, молибдена и вольфрама».

Перед отъездом во Владивосток мы с Юрием Александровичем подробно обсудили планы дальнейших моих исследований. Химия комплексных фторидов металлов, закономерности их образования стали основным направлением моей научной работы во Владивостоке.



Академик РАН Ю.А. Буслаев (слева) со своими научными соратниками – кандидатом химических наук В.Ф. Суховерховым (в центре) и доктором химических наук Р.Л. Давидовичем (справа), 1982 г. Из архива автора

Научное сотрудничество с Юрием Александровичем Буслаевым продолжалось и после моего возвращения на Дальний Восток. В соавторстве с ним были опубликованы ряд статей и две большие обзорные работы, посвященные стереохимии галогенидных и кислородных соединений висмута(III), а также молекулярных комплексных соединений галогенидов сурьмы(III).

Нельзя не отметить большую заслугу академика Буслаева в подготовке научных кадров для Института химии ДВО РАН. При его содействии в ИОНХ обучались в аспирантуре или проходили стажировку с последующей защитой кандидатских диссертаций Т.А. Кайдалова (научный руководитель В.И. Пахомов), А.А. Удовенко и С.Б. Иванов (научные руководители Ю.Н. Михайлов и В.Г. Кузнецов), В.Е. Карасев (научный руководитель Р.Н. Щелоков), Л.А. Земскова (научный руководитель Н.Т. Кузнецов). В лаборатории Буслаева осваивала метод ЯКР моя аспирантка Л.А. Земнухова. Все они успешно работают в Институте химии, В.Е. Карасев, Л.А. Земнухова и Л.А. Земскова защитили докторские диссертации.

Юрий Александрович Буслаев скончался в феврале 2001 г. Образ выдающегося ученого, талантливого научного руководителя и прекрасного человека навсегда останется в моей памяти.

### **Отдел химии Дальневосточного филиала СО АН СССР**

Вернувшись во Владивосток после защиты кандидатской диссертации, я приступил к работе в лаборатории химии редких металлов Отдела химии ДВФ СО АН.

После кончины Евгения Павловича Ожигова на должность заведующего отделом был назначен д.х.н. Юрий Владимирович Гагаринский, работавший до этого в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО АН СССР (г. Новосибирск).

Отдел химии состоял из лаборатории неорганической химии, которой заведовала после приезда во Владивосток к.х.н. С.А. Полищук, лаборатории химии редких металлов под руководством к.х.н. М.А. Михайлова, лаборатории спектрального анализа,

возглавляемой Н.А. Синьковым. В отдел входили также группа электрохимии (руководитель Н.Я. Коварский) и две группы (ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа), которые подчинялись непосредственно заведующему отделом.

Совместно с лаборантом Л. Мурзахановой я занимался синтезом и исследованием комплексных фторидов металлов (преимущественно комплексных фторидов уранила). Несколько позже в нашу группу пришла Т.Ф. Левчишина, студентка ДВГУ. Под моим руководством она выполнила и защитила в 1968 г. дипломную работу.

### **Лаборатория физических методов исследования**

Ю.В. Гагаринский, будучи ученым-химиком, понимал, что без современных физических методов исследования химическая наука, и синтетическая химия в частности, не может успешно развиваться. Поэтому одной из первых задач для Гагаринского стало создание лаборатории физических методов исследования. Необходимо было подобрать кандидатуру руководителя лаборатории. Наиболее подходящими для этой должности представлялись два кандидата – Н.Я. Коварский и я, недавно защитившие кандидатские диссертации. С каждым из нас Гагаринский по несколько раз беседовал, выяснял наши интересы и способности, обдумывал, кого назначить. Выбор пал на меня.

В Отделе химии физические методы использовались слабо. Была группа ИК-спектроскопии (В.И. Сергиенко, Т. Щегинин, лаборант Л. Воскресенская, позже в эту группу пришла Л.Н. Игнатъева), оснащенная старым спектрометром ИКС-12. Позднее был приобретен более совершенный спектрометр – ИКС-14. Существовала также небольшая рентгеновская группа (К. Толок, Т.А. Кайдалова, позднее в эту группу был зачислен Е. Панин). Из оборудования группа располагала старым рентгеновским аппаратом УРС-60 с пленочной камерой РКД для фотометода с визуальным определением интенсивности рефлексов.

После создания лаборатории физических методов исследования встал вопрос о подготовке научных кадров для работы в лаборатории. По приглашению Ю.В. Гагаринского в аспирантуру при Отделе химии поступил В.И. Сергиенко. Его научным руководителем назначили меня. В.И. Сергиенко было предложено провести систематическое исследование колебательных спектров впервые синтезированных в нашей группе комплексных фторидов уранила с катионами щелочных металлов и аммония с целью установления спектральных особенностей данных соединений и получения сведений об их строении. Результаты исследования были опубликованы в ряде статей и изложены в кандидатской диссертации «Колебательные спектры и строение комплексных фторидов уранила», защита которой состоялась в 1971 г. Примечательно, что данные, полученные В.И. Сергиенко, и правильность сделанных им выводов подтверждены результатами исследования ИК-спектров тех же рядов комплексных фторидов уранила, выполненных французскими авторами в 1975–1978 гг.

По договоренности с заведующей кафедрой физики твердого тела ДВГУ профессором В.В. Ветер двое старшекурсников – А.А. Удовенко и Б.В. Буквецкий – были направлены в Отдел химии для прохождения производственной практики и выполнения дипломной работы. А.А. Удовенко прикрепил к группе рентгеноструктурного анализа, Б.В. Буквецкого направили в Москву в ИОНХ АН СССР. После окончания университета они были приняты на работу в Институт химии и поступили в аспирантуру: Б.В. Буквецкий – в Институт кристаллографии АН СССР, а А.А. Удовенко – в ИОНХ АН СССР. Научным руководителем аспиранта А.А. Удовенко был назначен старший научный сотрудник к.х.н. Ю.Н. Михайлов. Для его диссертационной работы мною были предоставлены образцы ряда синтезированных комплексных фторидов уранила. Результаты рентгеноструктурных и рентгенографических исследований комплексных фторидов уранила были обобщены А.А. Удовенко в его кандидатской диссертации, защищенной в 1973 г.

Для аспирантской работы Б.В. Буквецкого по просьбе Ю.В. Гагаринского мною было синтезировано несколько комплексных фторидов с гидратированными катионами двухвалентных металлов, которые были ему отправлены. Их рентгеноструктурное исследование и составило основу кандидатской диссертации Б.В. Буквецкого.

В 1970 г. в аспирантуру Отдела химии поступила Т.А. Кайдалова. Мною ей было предложено провести рентгеноструктурное исследование синтезированных оксофторониобатов. В 1971 г. она была откомандирована в ИОНХ АН СССР, по месту работы ее научного руководителя к.х.н. В.И. Пахомова. Кандидатскую диссертацию по теме «Рентгеноструктурное исследование некоторых комплексных оксофторниобатов» она защитила в 1974 г.

К 1970 г. лаборатория физических методов исследования существенно окрепла, основательно пополнилась кадрами и научными приборами. Ю.В. Гагаринский принял решение разделить лабораторию на несколько подразделений. Была создана лаборатория рентгеноструктурного анализа. На должность заведующего лабораторией Ю.В. Гагаринский пригласил своего коллегу-структурщика из Института неорганической химии СО АН СССР к.ф.-м.н. Г.М. Заднепровского. Сформированы также лаборатории колебательной спектроскопии (заведующий В.И. Сергиенко) и ЯМР-спектроскопии (заведующий к.х.н. Л.М. Авхутский, фактически лабораторией руководил Ю.В. Гагаринский). Мне доверили возглавлять лабораторию химии комплексных соединений.

### **Совещание по применению ЯМР- и ЯКР-спектроскопии в химии и физике твердого тела**

Ю.В. Гагаринский как ученый-химик и замечательный организатор науки принимал необходимость профессионального общения ученых. Он задумал и провел в 1970 г. во Владивостоке совещание по применению ЯМР- и ЯКР-спектроскопии в химии и физике твердого тела. На совещание приехали ведущие ученые страны, использующие методы ЯМР и ЯКР. Оргкомитета совещания не было, поэтому Юрий Владимирович сам занимался организацией мероприятия, меня же привлек в качестве помощника. Мероприятие проходило в Доме отдыха «Моряк» на Седанке. В дальнейшем эти совещания получили всесоюзный статус.

Следующее совещание, проведенное в 1974 г., было посвящено не только применению ЯМР и ЯКР, но и использованию ЭПР в химии и физике твердого тела. По числу участников оно было более представительным, чем первое. Юрий Владимирович понимал, что существующие в Институте химии физические методы исследования недостаточны для полной характеристики химического вещества. На совещании в Садгороде в перерыве между докладами он познакомил меня с ведущим специалистом по ЭПР-спектроскопии из Казани – д.ф.-м.н. Ю.В. Яблоковым. С ним мы обсудили возможность подготовки специалиста по ЭПР для Института химии. В аспирантуру Казанского физико-технического института АН СССР был принят выпускник Казанского государственного университета А.М. Зияудинов. Моя задача состояла в синтезе объектов для проведения аспирантом ЭПР-исследования. Под научным руководством Ю.В. Яблокова в 1980 г. А.М. Зияудинов защитил кандидатскую диссертацию по исследованию методом ЭПР парамагнитных центров в кристаллах типа  $ABF_6 \cdot 6H_2O$ . После защиты диссертации он переехал во Владивосток, организовал и возглавил в Институте химии лабораторию электронных физических методов исследования, подготовил и защитил докторскую диссертацию.

### **Лаборатория химии комплексных соединений**

Лаборатория химии комплексных соединений была создана на базе группы комплексных фторидов, которой я руководил будучи заведующим лабораторией физических методов исследования.

Первоочередной задачей лаборатории была подготовка научных кадров. В 1970 г. в аспирантуру Отдела химии поступила Л.А. Земнухова. Ее научным руководителем назначили меня. Л.А. Земнуховой я предложил заняться синтезом комплексных фторидов сурьмы(III) с разными катионами и со смешанными лигандами, исследовать их физико-химическими методами, в том числе методом ЯКР. Выполненные ею исследования были обобщены в кандидатской диссертации «Синтез и физико-химическое исследование комплексных соединений трехвалентной сурьмы», защищенной в 1974 г.

В 1971 г. в аспирантуру Института химии был принят выпускник ДВГУ М.А. Медков. Под моим руководством он работал над кандидатской диссертацией, посвященной синтезу и исследованию комплексных соединений циркония и гафния со смешанными фторацидолигандами. Был получен и изучен новый класс разнолигандных сульфато-, селенато-, оксалато- и карбонатофторидных комплексных соединений циркония и гафния, а также соединения циркония и гафния с тремя разными ацидолигандами. Методом ИК-спектроскопии впервые была установлена тетраэдрическая координация селенато- и оксалатогрупп в разнолигандных комплексных соединениях циркония и гафния.

Результаты исследования М.А. Медкова опубликованы в 7 статьях и представлены в кандидатской диссертации «Комплексные соединения циркония и гафния со смешанными ацидолигандами», защищенной в 1978 г.

В лаборатории химии комплексных соединений Т.Ф. Левчишина продолжила работу по синтезу и исследованию свойств комплексных фторидов металлов подгруппы титана, ниобия и тантала с двухвалентными катионами, начатую еще во времена существования группы комплексных фторидов. Ею синтезированы и исследованы ряды гексафторидных и октафторидных комплексных соединений циркония и гафния, а также комплексные фториды ниобия и тантала с двухвалентными катионами переходных металлов. Комплексные фториды гафния с двухвалентными катионами были получены впервые. Результаты исследования были изложены в кандидатской диссертации «Комплексные фториды титана, циркония, гафния, ниобия и тантала с двухвалентными катионами», защищенной в 1979 г. После защиты диссертации Т.Ф. Левчишина была переведена в лабораторию неорганических фторидов.

М.А. Медков после присвоения ученой степени занимался синтезом и изучением свойств комплексных соединений висмута(III) с разнородными ацидолигандами с целью установления их влияния на процессы экстракции висмута(III) из растворов смешанных электролитов. Исследована экстракция висмута(III) и ряда других металлов из смешанных электролитов, установлены механизм экстракции и влияние различных факторов на процесс экстракции висмута(III). Разработан и проверен в полупромышленном масштабе ряд экстракционных схем извлечения висмута(III) и других ценных металлов из сульфидных висмутсодержащих промпродуктов, в том числе из медного и висмутового концентратов Приморского ГОКа. В 1997 г. М.А. Медков защитил докторскую диссертацию по теме «Растворы смешанных электролитов в химии висмута(III)». Научным консультантом диссертационной работы выступил я.

Л.А. Земнухова после защиты кандидатской диссертации продолжила синтез комплексных соединений сурьмы(III) и исследование их методом ЯКР. Ею получены новые фторидные и разнолигандные комплексные соединения сурьмы(III), индия(III) и теллура(IV), изучены их кристаллические структуры. Осуществлено систематическое исследование методом ЯКР фторидных и разнолигандных комплексных соединений сурьмы(III) и ряда комплексных соединений висмута(III), определены параметры ЯКР всех изученных соединений. Впервые получены и систематизированы данные о заселенности *p*-орбиталей внешней валентной оболочки центрального атома соединения. В 1998 г. Л.А. Земнухова защитила докторскую диссертацию по теме «Синтез, спектроскопия ЯКР и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV)». Мною осуществлялось научное консультирование этой работы.

Коллективом лаборатории с участием Л.А. Земнуховой, М.А. Медкова, Т.Ф. Левчишиной, В.Б. Логвиновой и Л.Г. Харламовой проведено систематическое исследование химии и строения фторидных и разнолигандных комплексных соединений металлов III–V групп Периодической системы элементов. Синтезированы и всесторонне изучены физико-химическими методами более 800 новых фторидных и смешанно-лигандных комплексных соединений германия(IV), олова(IV), титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, сурьмы(III), висмута(III), индия(III), галлия(III) и уранила. Исследованы кристаллические структуры более 260 синтезированных в лаборатории комплексных соединений.

В ходе синтеза и физико-химического исследования комплексных соединений был накоплен большой объем экспериментального материала в виде ИК-спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV–V групп, термограмм (дериواتограмм) комплексных фторидов металлов III–V групп и длинноволновых ИК-спектров поглощения комплексных фторидов металлов III–V групп и уранила. Полученные экспериментальные данные были систематизированы, подготовлены к печати и изданы в виде атласов: «Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп Периодической системы элементов» (авторы – Р.Л. Давидович, Т.А. Кайдалова, Т.Ф. Левчишина, В.И. Сергиенко. М.: Наука, 1972. 252 с.), «Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–V групп» (автор – Р.Л. Давидович. М.: Наука, 1976 г. 284 с.) и «Атлас длинноволновых инфракрасных спектров поглощения комплексных фторидов металлов III–V групп и уранила» (авторы – Ю.Я. Харитонов, Р.Л. Давидович, В.И. Костин. М.: Наука, 1977. 284 с.). Опубликованные атласы до сих пор широко применяются специалистами, работающими в области неорганических фторидов, о чем свидетельствуют многочисленные ссылки на эти атласы.

На основании фундаментального исследования химии и строения синтезированных комплексных фторидов металлов обоснована и сформулирована концепция структурной деполимеризации фторидных соединений металлов, являющейся закономерной основой образования комплексных фторидов и формирования их кристаллических структур.

Создан новый раздел координационной химии – химия и стереохимия фторидных и разнолигандных фторацидокомплексных соединений металлов III–V групп и уранила. Результаты исследования по стереохимии и структурной химии комплексных фторидов титана, циркония и гафния изложены в монографии Р.Л. Давидовича и В.И. Сергиенко «Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV)» (Владивосток: Дальнаука, 2016. 176 с.).

Впервые синтезированы и исследованы новые классы комплексонов и смешанных комплексонов циркония, гафния, олова(IV), сурьмы(III), висмута(III) и свинца(II) с полидентатными хелатными лигандами – анионами аминополикарбонновых кислот. Мною подготовлена и опубликована монография «Комплексоны сурьмы(III) и висмута(III)» (Владивосток: Дальнаука, 2003. 194 с.). Результаты исследования комплексонов и смешанных комплексонов свинца(II) были систематизированы В.Б. Логвиновой и представлены в ее кандидатской диссертации «Синтез и строение комплексонов свинца(II) с анионами аминополикарбонновых кислот», защищенной в 2003 г.

Полученные результаты фундаментального исследования химии и строения комплексных фторидов и комплексонов металлов III–V групп и уранила были обобщены мною и представлены в докторской диссертации «Сtereохимия и закономерность образования комплексных фторидов переходных металлов IV–V групп и уранила», защищенной в 1993 г. в ИОНХ РАН (Москва), в 5 монографиях и 472 научных статьях, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах. Получены 17 авторских свидетельств на изобретения СССР и патент РФ. Подготовлено 5 кандидатов наук, трое из них защитили докторские диссертации (по двум из них научное консультирование осуществлялось мною).

В 1985 г. лаборатория химии комплексных соединений была переименована в лабораторию химии редких металлов, которой я заведовал 30 лет. Здесь в разные годы работали Г.А. Федорищева, Е.В. Ковалева, В.Н. Рыкованов, Т.А. Семенова, Л.А. Земскова,

И.Н. Самсонова, С.Б. Иванов, М.Д. Ризаева, В.И. Закоморный, Е.Б. Ирхина, А.А. Смольков, Н.И. Кузьмина и Л.А. Попов, лаборанты И.Н. Филянина и Н.П. Ломоносова.

В заключение хочется отметить, что в проведенных лабораторией исследованиях содействие и помощь оказывали сотрудники многих подразделений Института химии, а также сотрудники ряда институтов, расположенных за пределами Дальнего Востока России. Рентгеноструктурные исследования комплексных фторидов циркония и гафния выполнялись совместно с Б.В. Буквецким, А.В. Герасименко, И.П. Кондратюком, М.Ф. Эйберманом (Институт химии ДВО РАН), В.И. Симоновым, Л.П. Отрошенко (Институт кристаллографии РАН), В.В. Ткачевым и Л.О. Атовмяном (Институт проблем химической физики РАН, п. Черноголовка). Кристаллические структуры фторидных и разнолигандных комплексных соединений сурьмы(III) исследованы совместно с А.А. Удовенко и Л.М. Волковой (Институт химии ДВО РАН), структуры комплексных фторидов уранила изучены совместно с А.А. Удовенко, С.Б. Ивановым (Институт химии ДВО РАН) и Ю.Н. Михайловым (ИОНХ РАН). Структуры комплексонатов циркония, гафния, олова(IV), сурьмы(III), висмута(III) и свинца(II) изучались совместно с А.В. Герасименко, А.Б. Илюхиным (ИОНХ РАН) и профессором Sheng-Zhi Hu (Сямынь, КНР).

ЯМР-анализ проведен В.Я. Кавуном, квантово-химическое исследование выполнено Е.И. Войт. Рентгенографическим исследованием занималась Т.А. Кайдалова. Съемку рентгенограмм синтезированных комплексных соединений осуществляла Л.В. Теплухина. ИК-спектры, в том числе длинноволновые, исследованных комплексных фторидов были получены В.И. Костиным. Я искренне благодарен названным сотрудникам за помощь и сотрудничество.

Особую благодарность выражаю Л.А. Земнуховой, М.А. Медкову и В.Б. Логвиновой за многолетнюю и плодотворную совместную работу.

*Поздравляем заместителей  
главного редактора журнала  
В.В. Богатова и В.Л. Парина  
с избранием  
действительными членами  
Российской академии наук*

## Авторский указатель статей, опубликованных в 2019 году

- АВИЛОВ С.А. См. Калинин В.И.
- АГАФОНОВА И.Г. См. Аминин Д.Л.
- АКСЕНТОВ К.И. См. Максеев Д.С.
- АМИНИН Д.Л., Агафонова И.Г., Лихацкая Г.Н., Чайкина Е.Л., Анисимов М.М. Лаборатория биоиспытаний ТИБОХ ДВО РАН: история и перспективы исследований биологически активных соединений. № 5, с. 90. Он же. См. Юрченко Е.А.
- АНИСИМОВ М.М. См. Аминин Д.Л. Он же. См. Клыков А.Г.
- АНОХИНА А.В. Анатомическое строение стебля и листа *Adenophora verticillata* Fisch. и *A. pereskiiifolia* (Fisch. ex Schult.) G. Don (Campanulaceae). № 2, с. 104.
- АНУФРИЕВА И.В. Гидропоника как перспективный способ культивирования и ускорения процесса создания сортов сои. № 3, с. 69.
- АПАРИНА К.А. См. Карнаух В.Н.
- АРЕФЬЕВА О.Д. См. Ковехова А.В.
- АРХИПОВ Г.И. См. Ханчук А.И.
- АСЕЕВА Т.А., Савченко Н.Е., Шмигирилов С.А., Киселев К.В. Сезонная динамика количественного состава и видовое разнообразие микроорганизмов в агроценозах Среднего Приамурья. № 3, с. 42.
- АФИЯТУЛЛОВ Ш.Ш., Журавлева О.И. Совместное культивирование морских грибов-микромрицетов – перспективный способ получения новых биоактивных вторичных метаболитов. № 5, с. 57.
- БАБУШКИНА А.И., Быконя Д.Н., Чулков В.А. Влияние резкого изменения атмосферного давления на деформацию земной коры. № 4, с. 39.
- БАКЛАНОВ П.Я., Мошков А.В. Пространственные различия и инерционность территориальных структур хозяйства в прибрежной и континентальной зонах (на примере Приморского края). № 1, с. 66. Он же, Романов М.Т. Направления долгосрочного развития Дальневосточного региона России. № 4, с. 6.
- БАКУНИНА М.С. См. Легкодимов А.А.
- БАЛАБАНОВА Л.А., Исаева М.П. Морская биохимия: достижения и перспективы структурно-функционального исследования генов и геномов морских организмов. № 5, с. 123.
- БАЛАНЕВА Н.Н. См. Новиков В.Л.
- БАНЕЦКАЯ Е.В. См. Наумченко Е.Т.
- БАРИНОВ Н.Н. См. Руслан А.В.
- БАРКАЛОВ В.Ю., Петропавловский Б.С. Эти удивительные растения вертляницевые. № 1, с. 14.
- БАРСУКОВА Е.Н. См. Клыков А.Г.
- БАРЫШЕВА В.С., Чернова Е.Н., Патрушева О.В. Загрязнение морской среды залива Восток Японского моря органическими веществами (2016–2018 гг.). № 2, с. 87.
- БАСАЙ З.В. См. Мороховец В.Н.
- БАХОЛДИНА С.И. См. Давыдова В.Н.
- БЕГУН С.А. См. Якименко М.В.
- БЕЗРУК М.Н., Ромашко Р.В., Кульчин Ю.Н., Ермолаев С.А., Ноткин Б.С. Экспресс-калибровка чувствительности многоканального адаптивного фазового демодулятора. № 2, с. 117.

- БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. Модифицирование функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом. № 6, с. 84.
- БЕРЕЖНАЯ В.В., Клыков А.Г., Сидоренко М.Л., Быковская А.Н., Богдан П.М. Влияние бактериальных комплексов на урожайность яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.). № 3, с. 103.
- БОГДАН П.М. См. Бережная В.В.
- БОРОВАЯ С.А., Клыков А.Г. Александр Петрович Ващенко – выдающийся ученый, селекционер, педагог. № 3, с. 145.
- БУРАВЛЕВ И.Ю. См. Волков Д.А.
- БУРЛЯЕВА М.О. См. Корнилов А.С.
- БУТОВЕЦ Е.С., Лукьянчук Л.М., Васина Е.А. Взаимодействие ризобийных бактерий с растениями сои сортов приморской селекции. № 3, с. 48.
- БЫКОВСКАЯ А.Н. См. Бережная В.В.
- БЫКОНЯ Д.Н. См. Бабушкина А.И.
- ВАН В.М. См. Ван Г.В.
- ВАН Г.В., Ван В.М., Шеенко П.С. Флористические находки в Нижнем Приамурье (2000–2018 гг.). № 2, с. 138.
- ВАСИЛЬЕВА В.Т., Ефимова А.А., Слепцова Т.В., Тимофеев С.М. Аминокислотный скор сиговых рыб Якутии. № 3, с. 127.
- ВАСИНА Е.А. См. Бутовец Е.С.
- ВЕСЕЛОВА М.В. См. Кулеш Н.И.
- ВЛАСЕНКО Г.П. Адаптивный потенциал сортов картофеля в условиях Камчатского края. № 3, с. 17.
- ВОЛКОВ Д.А., Чириков А.Ю., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А. Очистка многокомпонентных неорганических сточных вод от катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , включающая утилизацию осадка. № 6, с. 113.
- ВОЛОДЬКО А.В. См. Давыдова В.Н.
- ВОРОНЦОВ А.А. См. Ростов И.Д.
- ВЯЛЫЙ И.Е. См. Гнеденков А.С.
- ГАНЗЕЙ К.С. См. Ермошин В.В.
- ГЛАДКИХ И.Н. См. Монастырная М.М.
- ГЛАДКОВА Г.А., Сибирина Л.А. Орхидные в лесах Национального парка «Удэгейская легенда». № 1, с. 25. Она же. См. Манько Ю.И.
- ГЛАЗУНОВ В.П. См. Новиков В.Л.
- ГЛЫЗИНА А.Ю., Зырянов А.С., Саловаров В.О., Поваринцев А.И. О гнездовом поведении птенцов москочки *Parus ater ater* L., 1758 по наблюдениям в Южном Предбайкалье. № 3, с. 133.
- ГНЕДЕНКОВ А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия нового поколения с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов. № 6, с. 58.
- ГНЕДЕНКОВ С.В., Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Курявый В.Г., Соколов А.А., Сергиенко В.И. Наноструктурированный гибридный материал на основе оксидов олова и свинца: синтез и электрохимические свойства. № 2, с. 5. Он же. См. Гнеденков А.С. Он же. См. Надараина К.В. Он же. См. Николенко Ю.М.
- ГОЛОДНАЯ О.М. См. Жарикова Е.А.
- ГОЛУБИНА О.А., Тверякова Е.Н., Передерина И.А., Жолобова Г.А., Иванова И.А., Михалёв Д.А., Мирошниченко Ю.Ю., Зыкова М.В. Фосфаты Са, Al, Fe в торфах эвтрофного торфяного месторождения. № 4, с. 104.
- ГОНЧАРУК В.К. См. Масленникова И.Г.
- ГОРБАЧ В.И. См. Давыдова В.Н.
- ГРИГОРЧУК В.П. См. Кулеш Н.И.

- ГРИШИНА М.А. См. Мезенцева Л.И.
- ГУЗИЙ А.Г. См. Макарьева Т.Н.
- ДАВИДОВИЧ Р.Л. Воспоминания ученого-химика. № 6, с. 136.
- ДАВЫДОВА В.Н., Бахолдина С.И., Володько А.В., Горбач В.И., Ермак И.М., Кравченко А.О., Набережных Г.А., Новикова О.Д., Портнягина О.Ю., Сидорин Е.В., Соколова Е.В., Хоменко В.А., Чистюлин Д.К., Соловьева Т.Ф. Структурно-функциональное исследование компонентов наружной мембраны бактерий и полисахаридов морских гидробионтов в лаборатории молекулярных основ антибактериального иммунитета. № 5, с. 101.
- ДАЯНОВА Г.И. См. Степанов А.И.
- ДЕНИСЕНКО В.А. См. Кулеш Н.И.
- ДМИТРЕНКО П.С. Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН: современное состояние и перспективы развития. № 5, с. 30. Он же. См. Иванчина Н.В.
- ДМИТРИЕВА Е.В. См. Ростов И.Д.
- ДОКУЧАЕВ Н.Е. Об использовании сибирским жуланом (*Lanius cristatus* Linnaeus, 1758) листьев колосняка для накалывания добычи. № 2, с. 133.
- ДОЛГИХ Г.И., Легошкова О.А. Цунамигенные землетрясения, регистрация и интерпретация данных. № 2, с. 62.
- ДОНЕЦ М.М., Цыганков В.Ю. Современные уровни загрязняющих веществ в промышленных объектах дальневосточных морей России. № 4, с. 90.
- ЕГОРКИН В.С. См. Гнеденков А.С.
- ЕРМАК И.М. См. Давыдова В.Н.
- ЕРМАКОВА С.П. См. Усольцева Р.В.
- ЕРМОЛАЕВ С.А. См. Безрук М.Н.
- ЕРМОШИН В.В., Ганзей К.С. О Ландшафтной карте урочищ и групп урочищ острова Русский и прилегающих к нему островов (авторы: В.Т. Старожилов, В.И. Ознобин, А.А. Делева, А.А. Кудрявцев). № 2, с. 140.
- ЕСЬКОВА А.И. См. Легкодимов А.А.
- ЕФИМОВ Т.А., Ромашко Р.В., Кульчин Ю.Н., Черепашин А.Б. Адаптивный голографический интерферометр для детектирования колебаний микроантилеверов в жидкой среде. № 2, с. 121.
- ЕФИМОВА А.А. См. Васильева В.Т.
- ЕФРЕМОВА С.П. См. Охлопкова П.П.
- ЖАДЬКО Е.А., Стеблевская Н.И., Полякова Н.В., Чусовитина С.В. Содержание некоторых микроэлементов в тканях одно- и двухлетнего приморского гребешка бухты Северная залива Петра Великого (Японское море). № 6, с. 104.
- ЖАРИКОВА Е.А., Голодная О.М. К вопросу о почвах городских газонов (на примере городов Приморья). № 4, с. 129.
- ЖИЛЬЦОВ А.Ю. См. Сакара Н.А.
- ЖОЛОбОВА Г.А. См. Голубина О.А.
- ЖУРАВЛЕВА О.И. См. Афиятуллов Ш.Ш.
- ЗАХАРОВ Ю.Д. См. Худик В.Д.
- ЗВЯГИНЦЕВА Т.Н. См. Усольцева Р.В.
- ЗЕЛЕПУГА Е.А. См. Монастырская М.М.
- ЗЕМНУХОВА Л.А. См. Ковалева Е.В. Она же. См. Ковехова А.В.
- ЗИАТДИНОВ А.М. Физика и химия атомно-гладких краев графена. № 6, с. 23. Он же, Саенко Н.С. Наноструктуризация углеродного остова оксида графена при его термическом восстановлении в инертной среде. № 6, с. 36. Он же. См. Николенко Ю.М.
- ЗЫКОВА М.В. См. Голубина О.А.
- ЗЫРЯНОВ А.С. См. Глызина А.Ю.

- ИВАНЕЦ Е.В. См. Лещенко Е.В.
- ИВАНОВ В.В. См. Ханчук А.И.
- ИВАНОВ Р.В. См. Степанов А.И.
- ИВАНОВА И.А. См. Голубина О.А.
- ИВАНЧИНА Н.В., Кича А.А., Маляренко Т.В., Калиновский А.И., Дмитренко П.С., Сто-  
ник В.А. Исследования полярных стероидов морских звезд: структуры, биоло-  
гические активности, биологическая роль, биосинтез. № 5, с. 35.
- ИВАШОВ П.В. Академик И.П. Дружинин – выдающийся российский ученый в области  
водных и экологических проблем: к 90-летию со дня рождения. № 1, с. 120.
- ИГНАТЬЕВА Л.Н. См. Меркулов Е.Б.
- ИЗОСОВ Л.А., Кульков Н.П. Геология раннего–среднего палеозоя Япономорской зоны  
перехода континент–океан (обзор). Ч. 1. № 4, с. 59.
- ИМШИНЕЦКИЙ И.М. См. Надараи К.В.
- ИСАЕВА М.П. См. Балабанова Л.А.
- КАЛГИН В.Ю. См. Якимов Т.С.
- КАЛИНА Р.С., Лейченко Е.В., Монастырская М.М., Козловская Э.П. Нейротоксины  
актиний как инструмент воздействия на работу нервной системы. № 5, с. 134.  
Она же. См. Монастырская М.М.
- КАЛИНИН В.И., Авилов С.А., Сильченко А.С. Исследование структуры тритерпеновых  
гликозидов голотурий в Тихоокеанском институте биоорганической химии им.  
Г.Б. Елякова ДВО РАН. № 5, с. 40.
- КАЛИНОВСКИЙ А.И. См. Иванчина Н.В.
- КАРНАУХ В.Н., Суховеев Е.Н., Матюхов В.П., Апарина К.А. Характер распределения  
приповерхностных скоплений газа в осадках юго-западной части залива Петра  
Великого (Японское море). № 2, с. 25.
- КАЧУР А.Н., Михайличенко Ю.Г., Масленников С.И., Середа А.В. Опыт и перспективы  
комплексного (интегрированного) управления морским природопользованием  
на Дальнем Востоке России. № 1, с. 75.
- КВЕТКИНА А.Н. См. Монастырская М.М.
- КИМ В.И. См. Махинов А.Н.
- КИСЕЛЕВ К.В. См. Асеева Т.А.
- КИСЕЛЁВА И.В. См. Пуртова Л.Н. Она же. См. Щапова Л.Н.
- КИЧА А.А. См. Иванчина Н.В.
- КЛИМИН М.А. См. Яворская Н.М.
- КЛЫКОВ А.Г., Барсукова Е.Н., Чайкина Е.Л., Анисимов М.М. Перспективы и резуль-  
таты селекции *Fagopyrum esculentum* Moench на повышенное содержание  
флавоноидов. № 3, с. 5. Он же. См. Бережная. Он же. См. Боровая С.А.
- КЛЮЧНИКОВ М.Т. См. Ключникова Н.Ф.
- КЛЮЧНИКОВА Н.Ф., Шукюрова Е.Б., Ключников М.Т. Хозяйственно полезные призна-  
ки коров голштинской породы в экстремальных условиях Среднего Приамурья.  
№ 3, с. 118.
- КОВАЛЕВА Е.В., Макаренко Н.В., Удовенко А.А., Земнухова Л.А. Синтез, строение и  
свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с аминокислотами.  
№ 6, с. 5.
- КОВЕХОВА А.В., Земнухова Л.А., Арефьева О.Д. Сорбционные свойства продуктов пе-  
реработки отходов производства подсолнечника. № 6, с. 96.
- КОЗЛОВСКАЯ Э.П. См. Монастырская М.М. Она же. См. Калина Р.С.
- КОЛЕСНИКОВА С.А. См. Макарьева Т.Н.
- КОЛОДКИН В.Г. См. Сакара Н.А.
- КОЛЬЕВ Н.В. См. Сакара Н.А.
- КОНДРАТЬЕВ И.И. См. Мезенцева Л.И.
- КОНДРАТЬЕВА Л.М. Бурейский оползень и экологические риски. № 2, с. 45.

- КОПТЕВА Ю.А. Книги из библиотеки Южно-Уссурийского отделения Приамурского отдела Русского географического общества в фондах ЦНБ ДВО РАН. № 2, с. 144.
- КОПЫЛОВА Г.Н. См. Рожной А.А.
- КОРДАБОВСКИЙ В.Ю. Новый ранний сорт картофеля Колымский. № 3, с. 27.
- КОРКИНА Г.М. См. Рожной А.А.
- КОРНИЛОВ А.С., Корнилова Т.О., Бурляева М.О. Исходный материал для селекции новой для России бобовой культуры вигны угловатой (*Vigna angularis* (Willd.)) – адзуки. № 3, с. 22.
- КОРНИЛОВА Т.О. См. Корнилов А.С.
- КОСТЮК А.В. См. Лукачева Н.Г.
- КРАВЧЕНКО А.О. См. Давыдова В.Н.
- КУДРЯШОВА Е.К. См. Макарьева Т.Н.
- КУЗНЕЦОВ А.М. Нереализованный шанс дальневосточной науки. № 1, с. 126.
- КУЛЕШ Н.И., Федореев С.А., Веселова М.В., Денисенко В.А., Григорчук В.П. Водорастворимые изофлавоноиды из корней *Maackia amurensis*. № 5, с. 66.
- КУЛЬКОВ Н.П. См. Изосов Л.А.
- КУЛЬЧИН Ю.Н. См. Безрук М.Н. Он же. См. Ефимов Т.А.
- КУРЯВЫЙ В.Г. См. Гнеденков С.В. Он же. См. Николенко Ю.М.
- КУСАЙКИН М.И. Морские природные соединения как активные компоненты эффективных лекарств, БАД, функциональных продуктов питания и косметических средств. № 5, с. 153.
- ЛЕВИН Б.В. См. Рожной А.А.
- ЛЕВОШКО О.А. См. Долгих Г.И.
- ЛЕГКОДИМОВ А.А., Мишукова О.В., Швалов Д.А., Максеев Д.С., Шакирова М.В., Бакунина М.С., Еськова А.И. К дискуссии об эмиссии метана с акватории Татарского пролива, Японское море (по результатам 55-го рейса НИС «Академик Опарин»). № 2, с. 81.
- ЛЕЙЧЕНКО Е.В. См. Калина Р.С. Она же. См. Монастырская М.М.
- ЛЕКСИН В.К. Выявление геологических опасностей на Южно-Киринском нефтегазоконденсатном месторождении (шельф острова Сахалин). № 4, с. 51.
- ЛЕЩЕНКО Е.В., Иванец Е.В., Соболевская М.П. Вторичные метаболиты грибов-микробиот морских растений. № 5, с. 71.
- ЛИХАЦКАЯ Г.Н. См. Аминин Д.Л.
- ЛОБКИНА В.А. См. Музыченко А.А.
- ЛОСЕВ О.В. Анализ источников загрязнения залива Угловой (залив Петра Великого) и факторов его загрязненности. № 2, с. 95.
- ЛУКАЧЕВА Н.Г., Костюк А.В. Формирование резистентности к гербициду Сегмент в популяциях ежевников *Echinochloa*. № 3, с. 97.
- ЛУКЪЯНОВ П.А. См. Чикаловец И.В.
- ЛУКЪЯНЧУК Л.М. См. Бутовец Е.С.
- ЛУПАКОВ С.Ю. Паводковый сток на реках Приморья в условиях меняющегося климата: моделирование, методы, результаты. № 2, с. 125.
- ЛЫКОВ А.С. Мясное скотоводство Магаданской области и перспективы его развития. № 3, с. 123.
- ЛЯХОВА Е.Г. См. Макарьева Т.Н.
- МАЙОРОВ В.Ю. См. Николенко Ю.М.
- МАКАРЕНКО Н.В. XI научная сессия-конкурс молодых ученых Владивостока. № 6, с. 132. Она же. См. Ковалева Е.В.
- МАКАРЬЕВА Т.Н., Гузий А.Г., Шубина Л.К., Ляхова Е.Г., Колесникова С.А., Табакмахер К.М., Кудряшова Е.К., Стоник В.А. Поиск и структурное изучение новых биоактивных вторичных метаболитов из морских беспозвоночных. № 5, с. 48.

- МАКСЕЕВ Д.С., Федоров С.А., Аксентов К.И., Шакиров Р.Б. Новые геохимические данные по осадкам Южно-Татарского осадочного бассейна (по результатам 54-го рейса НИС «Академик Опарин»). № 4, с. 83. Он же. См. Легкодимов А.А.
- МАЛЫШЕВА Е.Н. Сравнительная характеристика комплексов сфинктозоа, обнаруженных в органогенных постройках Находкинского рифа и горы Брат (Южное Приморье). № 4, с. 120.
- МАЛЯРЕНКО Т.В. См. Иванчина Н.В.
- МАНЬКО Ю.И., Гладкова Г.А. Подготовка кадров низшего звена для лесного хозяйства Дальнего Востока в дореволюционный период. № 1, с. 138.
- МАРЧЕНКО Ю.В. См. Меркулов Е.Б.
- МАСЛЕННИКОВ С.И. См. Качур А.Н.
- МАСЛЕННИКОВА И.Г., Гончарук В.К. Стеклообразование и кристаллизация в системах  $ZrF_4-BaF_2-NaPO_3-SnF_2(PbF_2)-ErF_3$ . № 6, с. 78.
- МАТВЕЕНКО Д.В. См. Махинов А.Н.
- МАТЮХОВ В.П. См. Карнаух В.Н.
- МАХИНОВ А.Н., Ким В.И., Остроухов А.В., Матвеев Д.В. Крупный оползень в долине реки Бурей и цунами в водохранилище Бурейской ГЭС. № 2, с. 35.
- МАШТАЛЯР Д.В. См. Надараиа К.В. Он же. См. Гнеденков А.С.
- МЕДКОВ М.А. См. Белобелецкая М.В.
- МЕЗЕНЦЕВА Л.И., Гришина М.А., Кондратьев И.И. Траектории и глубина циклонов, выходящих на территорию Приморского края. № 4, с. 29.
- МЕРКУЛОВ Е.Б., Игнатъева Л.Н., Марченко Ю.В. Висмутсодержащие фторцирконатфосфатные стекла. № 6, с. 90.
- МЕРКУЛОВА Т.В. См. Онухов Ф.С.
- МИЗГИНА Т.О. См. Чикаловец И.В.
- МИРОШНИЧЕНКО Ю.Ю. См. Голубина О.А.
- МИХАЙЛИЧЕНКО Ю.Г. См. Качур А.Н.
- МИХАЙЛОВ В.В. Исследования Тихоокеанского института биорганической химии ДВО РАН в области морской микробиологии. № 5, с. 139.
- МИХАЙЛОВА М.П. Роль пероксидазы в повышении устойчивости растений сои к неблагоприятным факторам. № 3, с. 139.
- МИХАЛЁВ Д.А. См. Голубина О.А.
- МИШУКОВА О.В. См. Легкодимов А.А.
- МОЛЧАНОВА В.И. См. Чикаловец И.В.
- МОНАСТЫРНАЯ М.М., Лейченко Е.В., Гладких И.Н., Зелепуга Е.А., Синцова О.В., Калина Р.С., Кветкина А.Н., Козловская Э.П. Фармакологический потенциал пептидов актиний рода *Heteractis*. № 5, с. 128. Она же. См. Калина Р.С.
- МОРОХОВЕЦ В.Н., Басай З.В., Мороховец Т.В., Штерболова Т.В. Изучение чувствительности сельскохозяйственных культур к почвенным остаткам гербицидов Пивот, Фабиан, Лазурит и Пропонит. № 3, с. 73.
- МОРОХОВЕЦ Т.В. См. Мороховец В.Н.
- МОСКАЛЮК Т.А. О первой научной китайско-российской конференции по развитию промышленного производства амурского винограда и зимостойких плодовых культур (6–12 августа 2018 г., г. Чаньчунь, Китай). № 2, с. 149.
- МОШКОВ А.В. См. Бакланов П.Я.
- МУЗЫЧЕНКО А.А., Лобкина В.А. Изучение параметров снежных полигонов с помощью беспилотного летательного аппарата. № 1, с. 108.
- НАБЕРЕЖНЫХ Г.А. См. Давыдова В.Н.
- НАДАРАИА К.В., Машталяр Д.В., Имшинский И.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия, формируемые сочетанием плазменного электролитического оксидирования и распыления фторполимера: состав, морфология и электрохимические свойства. № 6, с. 43.

- НАРБУТ Н.А. Устойчивое развитие территории: роль экологического каркаса. № 1, с. 90.
- НАУМЧЕНКО Е.Т., Банецкая Е.В. Агрохимические и биологические факторы оптимизации минерального питания пшеницы при длительном внесении удобрений. № 3, с. 86.
- НЕСТЕРОВА О.В. См. Сакара Н.А.
- НИЗКИЙ С.Е. Ресурсно-ценностные аспекты культурных растительных сообществ в урбанистических ландшафтах (на примере г. Благовещенск). № 3, с. 112.
- НИКИШИН В.П. Международная научная конференция «Биоразнообразии паразитов» (23–25 октября 2018 г.). № 1, с. 153.
- НИКОЛАЕВА Ф.В. См. Степанов А.И.
- НИКОЛЕНКО Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Соколов А.А., Зиатдинов А.М., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Перспективные электродные материалы на основе производных лигнина для устройств преобразования и накопления энергии. № 6, с. 70.
- НОВИКОВ В.Л., Баланева Н.Н., Шестак О.П., Глазунов В.П. Возможные направления реакций 2-гидроксинафтазиринов разного структурного типа с триэфирами ортокарбоновых кислот. № 5, с. 143.
- НОВИКОВА О.Д. См. Давыдова В.Н.
- НОВОЖИЛОВА Е.В. Академик РАН П.Г. Горовой – исследователь растений. № 5, с. 157.
- НОТКИН Б.С. См. Безрук М.Н.
- ОЗНОБИХИН В.И. См. Сакара Н.А.
- ОНУХОВ Ф.С., Меркулова Т.В. Тектонические террасированные горные склоны как индикатор выделения палеоземлетрясений. № 4, с. 72.
- ОПРА Д.П. См. Гнеденков С.В. Он же. См. Николенко Ю.М.
- ОСТРОУХОВ А.В. См. Махинов А.Н.
- ОХЛОПКОВА П.П., Яковлева Н.С., Ефремова С.П. Оценка гибридов картофеля в конкурсном испытании (Якутия, 2017–2018 гг.). № 3, с. 59.
- ПАТРУШЕВА О.В. См. Барышева В.С.
- ПАХОМОВА В.А. См. Соляник В.А.
- ПЕРЕДЕРИНА И.А. См. Голубина О.А.
- ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ Б.С. См. Баркалов В.Ю.
- ПЕТРУХИНА Д.И. Использование модифицированной среды Заррука для рекультивации цианобактерий *Arthrospira platensis* и *Spirulina subsalsa* после криоконсервации. № 1, с. 58.
- ПОВАРИНЦЕВ А.И. См. Глызина А.Ю.
- ПОЛЯКОВА Н.В. См. Жадько Е.А.
- ПОПОВ В.К.** См. Соляник В.А.
- ПОРТНЯГИНА О.Ю. См. Давыдова В.Н.
- ПРИВАР Ю.О. См. Шашура Д.А.
- ПУРТОВА Л.Н., Киселева И.В. Влияние фитомелиорации на показатели плодородия и интегральное отражение агрогенных почв Приморья. № 1, с. 51. Она же, Щапова Л.Н., Киселёва И.В. Биологическая активность почв природных и агрогенных ландшафтов юга Приморья. № 2, с. 111. Она же. См. Щапова Л.Н.
- РОЖНОЙ А.А., Соловьева М.С., Чебров Д.В., Копылова Г.Н., Коркина Г.М., Левин Б.В. Сейсмо-ионосферные возмущения в распространении ОНЧ-сигнала в связи с двумя индонезийскими землетрясениями в августе и сентябре 2018 года. № 2, с. 56.
- РОМАНОВ М.Т. См. Бакланов П.Я.
- РОМАШКО Р.В. См. Безрук М.Н. Он же. См. Ефимов Т.А.
- РОСТОВ И.Д., Дмитриева Е.В., Воронцов А.А. Тенденции климатических изменений термических условий моря Лаптевых за последние 37 лет. № 1, с. 97.
- РУСЛАН А.В., Баринов Н.Н. Микро-наноминералогия золота и платины в графитоносных метаморфических комплексах Приморья. № 1, с. 114.

- САВЧЕНКО Н.Е. См. Асеева Т.А.
- САЕНКО Н.С. См. Зиятдинов А.М.
- САКАРА Н.А., Колодкин В.Г., Тарасова Т.С., Жильцов А.Ю., Кольев Н.В., Нестерова О.В., Оздобихин В.И. Основные итоги и перспективы исследований в овощеводческом земледелии в условиях муссонного климата Приморья. № 3, с. 64.
- САЛОВАРОВ В.О. См. Глызина А.Ю.
- САМУТЕНКО Л.В. Влияние систем удобрения разной интенсивности на продуктивность зернопропашного звена полевого севооборота. № 3, с. 79.
- СЕРГИЕНКО В.И. См. Гнеденков С.В.
- СЕРЕДА А.В. См. Качур А.Н.
- СИБИРИНА Л.А. См. Гладкова Г.А.
- СИДОРЕНКО М.Л. См. Бережная В.В.
- СИДОРИН Е.В. См. Давыдова В.Н.
- СИЛЬЧЕНКО А.С. См. Калинин В.И.
- СИНЕБРЮХОВ С.Л. См. Гнеденков А.С. Он же. См. Гнеденков С.В. Он же. См. Надараиа К.В. Он же. См. Николенко Ю.М.
- СИНЦОВА О.В. См. Монастырная М.М.
- СКРЫЛЬНИК Г.П. Место и роль взаимодействий природных факторов и процессов в организации геосистем и создании устойчивого развития регионов (на примере Дальнего Востока). № 4, с. 19.
- СЛЕПЦОВА Т.В. См. Васильева В.Т.
- СОБОЛЕВСКАЯ М.П. См. Лещенко Е.В.
- СОКОЛОВ А.А. См. Гнеденков С.В. Он же. См. Николенко Ю.М.
- СОКОЛОВА Е.В. См. Давыдова В.Н.
- СОЛОВЬЕВА М.С. См. Рожной А.А.
- СОЛОВЬЕВА Т.Ф. См. Давыдова В.Н.
- СОЛЯНИК В.А., Попов В.К., Пахомова В.А., Тишкина В.Б. Развитие геологической науки – в новых коллекциях музея ДВГИ ДВО РАН. № 1, с. 148.
- СОРОКИНА А.И. См. Якименко М.В.
- СТЕБЛЕВСКАЯ Н.И. См. Белобелецкая М.В. Она же. См. Жадько Е.А.
- СТЕПАНОВ А.И., Иванов Р.В., Даянова Г.И., Николаева Ф.В. Стратегические направления инновационного развития агропромышленного комплекса Республики Саха (Якутия). № 1, с. 5.
- СТОНИК В.А. 55 лет Тихоокеанскому институту биоорганической химии им. Г.Б. Елякова. № 5, с. 11. Он же. См. Иванчина Н.В. Он же. См. Макарьева Т.Н.
- СУХОВЕЕВ Е.Н. См. Карнаух В.Н.
- СЪЕДИН В.Т. См. Худик В.Д.
- ТАБАКМАХЕР К.М. См. Макарьева Т.Н.
- ТАРАСОВА Т.С. См. Сакара Н.А.
- ТВЕРЯКОВА Е.Н. См. Голубина О.А.
- ТИМОФЕЕВ С.М. См. Васильева В.Т.
- ТИШКИНА В.Б. См. Соляник В.А.
- УДОВЕНКО А.А. См. Ковалева Е.В.
- УСАНОВ В.С., Шишкина Г.Ю., Шишкин В.В. Влияние концентрации NaCl в соево-кукурузном субстрате на развитие *Bacillus subtilis*. № 3, с. 55.
- УСОЛЬЦЕВА Р.В., Звягинцева Т.Н., Ермакова С.П. Структурное разнообразие ламинаранов бурых водорослей, перспективы их использования. № 5, с. 84.
- УСТИНОВ А.Ю. См. Николенко Ю.М.
- ФЕДОРОВ С.А. См. Кулеш Н.И.
- ФЕДОРОВ С.А. См. Максеев Д.С. Он же. См. Якимов Т.С.
- ФИЛЬШТЕЙН А.П. См. Чикаловец И.В.

- ХАНЧУК А.И., Архипов Г.И., Иванов В.В. Ресурсы меди Дальнего Востока России: состояние, проблемы и перспективы использования. № 2, с. 12.
- ХИСАМУТДИНОВ А.А. Первые научные обмены: к 135-летию создания Общества изучения Амурского края. № 4, с. 146.
- ХОМЕНКО В.А. См. Давыдова В.Н.
- ХУДИК В.Д., Захаров Ю.Д., Съедин В.Т., Цой И.Б. Фауны олигоценовых двустворчатых моллюсков холмской свиты юго-западного Сахалина и условия их обитания. № 2, с. 71. Он же, Съедин В.Т., Цой И.Б. Новые данные о возрасте хойнджинской свиты Западного Сахалина и их значение для обоснования положения границы между палеогеном и неогеном на юге Дальнего Востока России. № 4, с. 112.
- ЦВЕТНИКОВ А.К. См. Николенко Ю.М.
- ЦОЙ И.Б. См. Худик В.Д.
- ЦЫГАНКОВ В.Ю. См. Донец М.М.
- ЧАЙКИНА Е.Л. См. Аминин Д.Л. Она же. См. Клыков А.Г.
- ЧЕБРОВ Д.В. См. Рожной А.А.
- ЧЕРЕПАХИН А.Б. См. Ефимов Т.А.
- ЧЕРНИКОВ О.В. См. Чикаловец И.В.
- ЧЕРНОВА Е.Н. См. Барышева В.С.
- ЧИКАЛОВЕЦ И.В., Молчанова В.И., Мизгина Т.О., Фильштейн А.П., Лукьянов П.А., Черников О.В. Углеводсвязывающие белки и полисахариды морских гидробионтов. № 5, с. 115.
- ЧИРИКОВ А.Ю. См. Волков Д.А.
- ЧИСТЮЛИН Д.К. См. Давыдова В.Н.
- ЧУВИЛИНА В.А. Сравнительная характеристика селекционных номеров клевера лугового сахалинской популяции. № 3, с. 31.
- ЧУЛКОВ В.А. См. Бабушкина А.И.
- ЧУСОВИТИНА С.В. См. Жадько Е.А.
- ШАКИРОВ Р.Б. См. Максеев Д.С.
- ШАКИРОВА М.В. См. Легкодимов А.А.
- ШАЛАГИНА Н.М. Влияние однолетних сидеральных культур в смешанных посевах на агрофизические свойства пахотного горизонта почвы и урожайность картофеля. № 3, с. 91.
- ШАШУРА Д.А., Привар Ю.О. Влияние природы металлоцентра на эффективность извлечения фторхинолонов из водных сред металл-хелатными сорбентами на основе ковалентно-сшитого карбоксиэтилхитозана. № 6, с. 124.
- ШВАЛОВ Д.А. См. Легкодимов А.А.
- ШЕЕНКО П.С. См. Ван Г.В.
- ШЕКМАН Е.А. Развитие методов моделирования структуры речных бассейнов на основе средств ГИС. № 4, с. 136.
- ШЕПЕТОВА Н.М. Академик РАН Георгий Борисович Еляков (1929–2005 гг.). № 5, с. 5.
- ШЕСТАК О.П. См. Новиков В.Л.
- ШИШКИН В.В. См. Усанов В.С.
- ШИШКИНА Г.Ю. См. Усанов В.С.
- ШМИГИРИЛОВ С.А. См. Асеева Т.А.
- ШТЕРБОЛОВА Т.В. См. Мороховец В.Н.
- ШУБИНА Л.К. См. Макарьева Т.Н.
- ШУКЮРОВА Е.Б. См. Ключникова Н.Ф.
- ЩАПОВА Л.Н., Пуртова Л.Н., Киселева И.В. Влияние поверхностной обработки и уровня удобрения почвы на микрофлору агроземов и гумусообразование при возделывании многолетних трав. № 1, с. 44. Она же. См. Пуртова Л.Н.
- ЮДАКОВ А.А. См. Волков Д.А.

- ЮРЧЕНКО А.Н. См. Юрченко Е.А.
- ЮРЧЕНКО Е.А., Юрченко А.Н., Аминин Д.Л. Морские экспедиции ТИБОХ ДВО РАН в Южно-Китайское море (2004–2018 гг.). № 5, с. 149.
- ЯВОРСКАЯ Н.М., Климин М.А. Зообентос реки Правая (заказник «Хехцирский», Хабаровский край). № 1, с. 34.
- ЯКИМЕНКО М.В., Бегун С.А., Сорокина А.И. Сравнительная оценка каталазной активности и устойчивости к неблагоприятным факторам среды штаммов клубеньковых бактерий *Bradyrhizobium japonicum* и *Sinorhizobium fredii* селекции ВНИИ сои. № 3, с. 36.
- ЯКИМОВ Т.С., Фёдоров С.А., Калгин В.Ю. Серебряная минерализация в аргиллитах Кирченокского месторождения (Забайкалье). № 4, с. 45.
- ЯКОВЛЕВА Н.С. См. Охлопкова П.П.
- Авторский указатель статей, опубликованных в 2019 году. № 6, с. 152.
- Академику В.И. Сергиенко – 75 лет. № 4, с. 5.
- Правила для авторов.** № 1, с. 156.

*Подписка на журнал «Вестник Дальневосточного отделения РАН»  
принимается всеми отделениями «Роспечати» с любого номера.  
Индекс 70193.*

*Полнотекстовые варианты статей можно найти в Интернете:  
<http://elibrary.ru/issues.asp?id=2774>*

Ответственные за номер В.И. Сергиенко, С.Ю. Братская  
Номер подготовили к печати В.С. Жердев,  
С.А. Машкин, Л.А. Русова, В.Е. Старовойтова, Т.А. Третьякова  
Компьютерный набор Г.А. Веренцовой  
Компьютерная верстка И.В. Миромановой  
Корректор Л.И. Горбулина  
Переводчик Е.В. Фёдорова

Адрес редакции:  
690091 Владивосток,  
ул. Светланская, 50, к. 51,  
тел. (423)222-25-88  
E-mail: [vestnikdvo@hq.febras.ru](mailto:vestnikdvo@hq.febras.ru)  
<http://www.vestnikdvo.ru>

Издатели:  
ФГБУ Дальневосточное отделение РАН  
690091 Владивосток, ул. Светланская, 50.  
Тел. +7(423)222-25-28  
ФГБУНО Центральная научная библиотека ДВО РАН  
Тел. +7(423)231-78-38  
690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159.

Выход в свет 24.12.2019 г.  
Формат 70 × 108/16  
Печать офсетная  
Усл. печ. л. 14,18  
Уч.-изд. л. 13,2  
Тираж 300 экз. Заказ ИВ 191230  
Цена свободная

ФГУП «Издательство Дальнаука»  
Тел. +7(423)231-21-05  
690041 Владивосток, ул. Радио, 7

Отпечатано в ООО «ПОЛИГРАФ–СЕРВИС–ПЛЮС»  
690078 Владивосток, ул. Русская, 65, корпус 10

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации ПИ № ФС77-75560 от 12.04.2019 г.