

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПЬЕЗОРЕЗОНАТОРОВ

© 2011 Ю. Е. Силина¹, Б. А. Спиридонов¹, Т. А. Кучменко², Р. У. Умарханов²

¹ Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394000 Воронеж, Россия

² Воронежская государственная технологическая академия, пр-т Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 25.10. 2010 г.

Аннотация. В статье обсуждается способ формирования ультрадисперсных структур гальванических пленок серебра и палладия на поверхности пьезоэлементов. Установлено влияние продолжительности электролиза и плотности тока на сорбционные свойства пленок, определена их фрактальная размерность, показаны аналитические возможности полученных систем.

Ключевые слова: ультрадисперсные пленки серебра и палладия, электроосаждение, пьезоэлементы, фрактальная размерность, сорбционная емкость.

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия интенсивно исследуется гетерогенный катализ, ультрадисперсные (УДС) пленки и порошки. Эти исследования основаны на установлении взаимосвязи размеров изучаемых объектов с их свойствами. УДС материалы (металлические порошки и пленки, карбиды, нитриды и др.) характеризуются ценными физико-химическими свойствами: сверхпроводниковыми, магнитными, сорбционными. Представляет интерес применение УДС пленок-сорбентов различной избирательности для анализа сложных смесей легколетучих соединений. Такие системы применяются в производстве пьезосенсоров — пьезокварцевые преобразователи (ПКР) объемно-акустических волн, модифицированные сорбентами различной избирательности и разработанных на их основе приборов с методологией «электронный нос» [1, 2].

К достоинствам пьезосенсоров относится их универсальность, высокая чувствительность детектирования (10^{-9}), возможность автоматизации измерений, способность работать в режиме on-line, устойчивость к климатическим воздействиям [1]. Модель Зауэрбрея позволяет оценить массу сорбата, а селективность детектирования газов и паров варьируется путем подбора сорбентов — модификаторов электродов ПКР.

В качестве пленочных покрытий при создании пьезосенсоров используют хроматографические

фазы общего и специального назначения (скваланы, апиезоны, краун-эфир, жирные кислоты, пленки благородных металлов и т.д.), широкое практическое применение которых ограничивается сложностью методики их нанесения (термическое, ионно-плазменное, катодное напыление), неравномерностью формирования пленки сорбента (статическое испарение капли), трудностью достижения оптимальной массы (погружение в раствор), ограниченным кругом соединений для нанесения и необходимостью подбора реагентов для стабилизации структур (пленки Ленгмюра — Блоджет, Ленгмюра — Шеффера) [3—6]. Часто эту проблему решают при использовании супрамолекулярных систем: прямые и обратные мицеллы ПАВ, везикулы, покрытия, работающие по принципу «гость — хозяин» [7]. Однако сложность применения таких систем в качестве УДС пленок заключается в широком распределении пор по размерам, неустойчивости при хранении, ограниченном времени жизни и низкой зависимости размеров образующихся структур от режимов их формирования [8]. Одним из перспективных методов целенаправленного регулирования размеров частиц в процессе синтеза является электроосаждение металлов на твердые подложки [9]. Важнейшей особенностью таких систем является их способность к самоорганизации, длительная устойчивость при хранении и работе, быстрое

время синтеза, доступное аппаратурное оформление и условия получения.

Цель работы — изучение зависимости адсорбционных свойств гальванопленок серебра и палладия, нанесенных на пьезоэлементы, от режимов электролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гальванопленки серебра и палладия осаждали в гальваностатическом режиме на потенциостате 5827 М на тонкие напыленные пленки серебра (электроды ПКР АГ-среза). Серебрение осуществляли из раствора электролита состава (г/л): — 3,0; $K_4[Fe(CN)_6]$ — 10; Na_2CO_3 — 25 при катодной плотности тока (i_k) от 0,1—0,4 А/дм² (шаг 0,05 А/дм²) и времени электролиза ($t_{эл}$) от 1 до 10 мин с шагом 60 с. Катодом служит электрод ПКР (напыленное серебро), анодом — пластина серебра (частота 99,9%). Палладирование проводили из электролита состава (г/л): H_2PdCl_4 — 3,5; $(NH_4)_2HPO_4$ — 20; $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ — 100; NH_4Cl — 25 (i_k от 0,1 до 0,4 А/дм²; $t_{эл}$ от 1 до 10 мин); анод — пластина из палладия (99,9%) [10].

Выбор серебра и палладия для формирования пленок связан с их коррозионной стойкостью, высокой каталитической активностью и способностью к образованию развитых дисперсных структур на поверхности твердых носителей [11].

Полученные пленки отжигали в течение 30—40 мин при 100—120 °С. Далее сенсоры с пленками гальванического серебра охлаждали и помещали в ультразвуковую ванну, заполненную хлороформом на 5 с (мощность 20 Вт/см²) для измельчения пленочных структур и перехода на УДС уровни с одной стороны, и уменьшения общей массы покрытия при регистрации аналитического сигнала электронной схемой возбуждения — с другой (стабильность работы системы нарушается при массах пленок разной природы более 40—100 мкг).

В случае палладиевых пленок применение ультразвука для уменьшения дисперсности структуры является нецелесообразным, т.к. при этом происходит укрупнение частиц и уменьшение площади поверхности металла. Процессы измельчения пленки без потери в чувствительности протекают при наводороживании палладия, которое проводили по отработанной методике [12].

Поверхность сформированных пленок изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа GSM 63-80 LV.

Сорбционные свойства пьезосенсоров с гальванопленками серебра и палладия проводили с

применением анализатора газов «МАГ-8», организованного по методологии «электронный нос» на основе пьезокварцевого микровзвешивания. Аналитическим сигналом пьезосенсоров с гальванопленками серебра и палладия является изменение частоты колебаний кварца при сорбции легколетучих веществ:

$$\Delta F_{\max} = F_0 - F,$$

где F_0 — начальная частота колебаний пьезосенсора, Гц; F — наименьшая частота колебаний пьезосенсора при сорбции паров, Гц.

Массу сформированных пленок оценивали по уравнению Зауэрбрея [1]:

$$m_{\text{пл.}} = \frac{\Delta F_{\text{пл.}} \cdot A}{2,3 \cdot 10^{-6} \cdot (F_k)^2},$$

где $m_{\text{пл.}}$ — масса пленочного гальванопокрытия, г; $\Delta F_{\text{пл.}}$ — изменение частоты колебания резонатора, вызванное нанесением пленочного гальванопокрытия, Гц; A — площадь пленки (приравнивается к площади электродов), см²; $2,3 \cdot 10^{-6}$ — градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов; F_k — собственная резонансная частота колебания кварца, МГц.

Чувствительность микровзвешивания (S_m , Гц·м³/мг) вычисляли по выражению:

$$S_m = \Delta F_{\max} / C,$$

где C — концентрация сорбата в предэлектродном слое, мг/м³; ΔF_{\max} — аналитический сигнал, Гц.

Сорбционную емкость (a) полученных гальванопленок оценивали по соотношению:

$$a = \frac{\Delta F}{\Delta F_{\text{пл.}}}.$$

Устойчивость модификатора (m_n , %) рассчитывали по относительному уменьшению массы гальванопленки после 10 циклов сорбция — десорбция:

$$m_n = \frac{\Delta m}{m} \times 100 \%,$$

где Δm — уменьшение массы пленки после ее эксплуатации, мкг; m — масса исходного покрытия, мкг.

В качестве веществ-тестеров (сорбатов) для оценки сорбционных свойств гальванопленок выбраны легколетучие соединения разной природы, наиболее часто детектируемые в воздухе для определения уровня его химического загрязнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

При электроосаждении серебра и палладия серебряные электроды ПКР не подвергали пред-

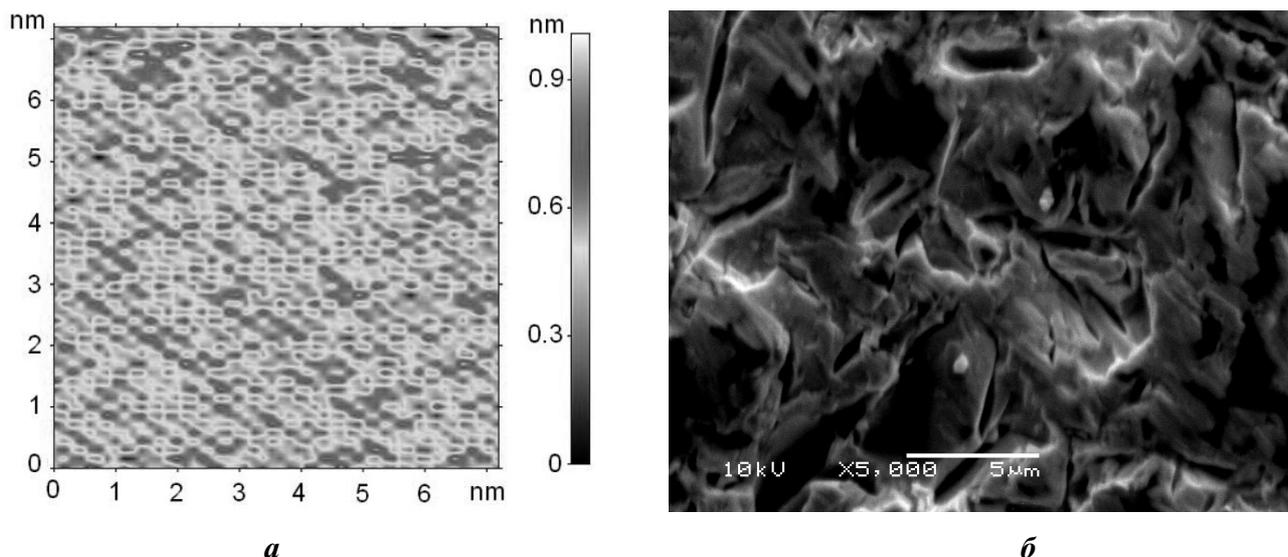


Рис. 1. АСМ-изображение (а) поверхности электрода (напыленное серебро) и его микрофотография (б)

варительной обработке из-за их хрупкости и небольшой толщины. Кроме того, установлено наличие регулярной шероховатости электродов с перепадом высот не более 0,9 нм, образующихся при промышленном изготовлении пьезорезонаторов (рис. 1).

Установлена зависимость чувствительности микровзвешивания паров веществ-тестеров от условий формирования гальванопокрытий серебра (рис. 2).

Наибольшую чувствительность и стабильность сигнала проявляют гальванопленки, сформированные при плотности тока $i_k = 0,1 \text{ А/дм}^2$ и $\tau_{эл.} = 1 \text{ мин}$ (рис. 3а). При этом размер зерен пленки составляет 100 нм; $m_{пл.} = 2\text{—}3 \text{ мкг}$. Увеличение $\tau_{эл.}$ до 10 ми-

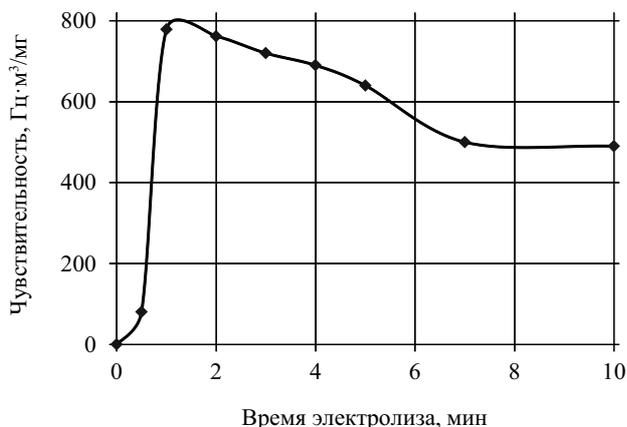


Рис. 2. Зависимость чувствительности микровзвешивания паров (на примере ацетона) от времени электролиза при формировании пленки гальваносеребра после ее обработки в ультразвуке; $i_k = 0,1 \text{ А/дм}^2$

нут сопровождается возрастанием массы пленок до 20—40 мкг и снижением их сорбционных свойств, вследствие образования крупных кристаллитов размеров до 5 мкм (серебряных «усов») на поверхности. Возрастание i_k до 0,2—0,3 А/дм² также сопровождается увеличением размера зерна более 100 нм и срывом колебаний ПКР ($m_{пл.} \geq 50\text{—}80 \text{ мкг}$), при уменьшении i_k ниже 0,1 А/дм² покрытие не осаждается. Обработка ультразвуком не нарушает геометрии и структуры пленки, происходит ее утончение и «открытие» кластерных зерен (рис. 3б). Этими процессами объясняется увеличение сорбционной емкости пленок после их ультразвуковой обработки. Гальванопленки серебра имеют сложную, взаимопроникающую, но повторяющуюся корпускулярно-регулярную структуру, как на периферии, так и в центре покрытия, рис. 3в.

Гистограмма распределения аналитических сигналов для сенсора с пленкой гальванического серебра, синтезированной в оптимальных условиях, приведена на рис. 4. Избирательность по чувствительности сенсора к некоторым растворителям связана с высокой летучестью последних, а также дополнительными специфическими взаимодействиями в системе.

Островковая структура образующихся в ходе электроосаждения покрытий с равномерными по площади и геометрии пустотами между кластерами связана с особенностями геометрии подложки (рис. 3, 5). Образующиеся в ходе промышленного напыления кристаллиты серебра служат центрами роста мономолекулярного слоя частиц при их осаждении из растворов электролитов, (рис. 1б).

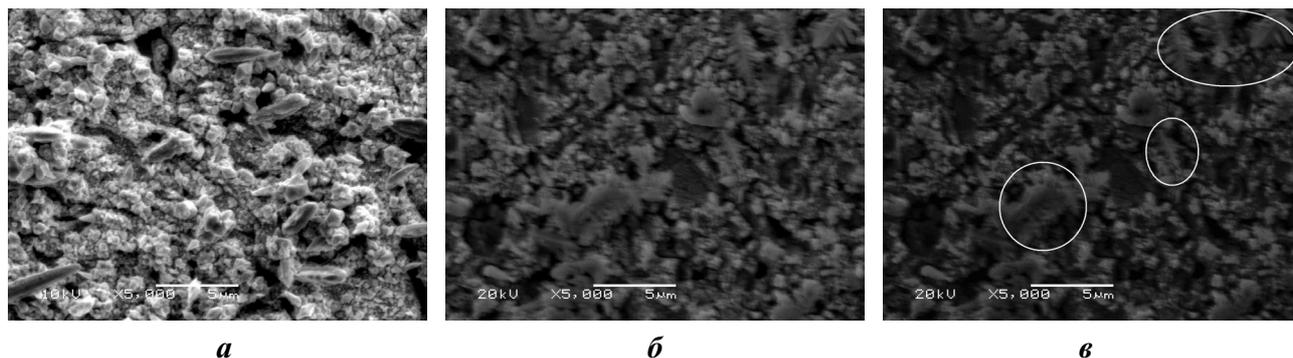


Рис. 3. Микрофотографии пленок гальванического серебра на поверхности электродов ПКР: *а* — до ультразвука, $i_k = 0,1$ А/дм², $\tau_{эл} = 1$ мин; *б* — после ультразвуковой обработки пленки, $i_k = 0,1$ А/дм², $\tau_{эл} = 1$ мин; *в* — наиболее четкие фракталоподобные области пленки (*б*)

Монослой серебра, напыленный при производстве ПКР, характеризуется высокой адгезией к подложке (такие кварцы используют в качестве стабилизаторов частоты) [13]. Так как серебро не относится к пассивирующим металлам, то и электроосаждение его на монослой также сопровождается достаточным сцеплением к подложке. Такой принцип образования пленок соответствует механизму Крастанова — Странского и имеет место в системах, где выполняется соотношение: $\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}$ (σ_1 — поверхностная энергия подложки; σ_2 — поверхностная энергия пленки; σ_{12} — межфазная энергия границы раздела), но имеется рассогласование по периодам решетки, и возникает энергия упругой деформации, зависящая от толщины пленки [14, 15]. В этом случае в начале процесса реализуется слоиное зарождение пленки, но для компенсации возрастающей упругой энергии в дальнейшем

островковый рост оказывается предпочтительным, происходит релаксация упругих напряжений, как в самом островке, так и вокруг него. При этом образуются самособирающиеся кристаллические эпитаксиальные островки, расположение которых на подложке является контролируемым из-за регулярной шероховатости электродов ПКР (0,9 нм), служащими центрами их зарождения.

При формировании пленки гальванического палладия на поверхности электродов ПКР оптимальная плотность тока, обеспечивающая самую высокую чувствительность определения паров веществ-тестеров составляет $i_k = 0,4$ А/дм² при времени электролиза $\tau_{эл} = 5$ мин. Дальнейшее увеличение i_k и $\tau_{эл}$ сопровождается срывом колебаний пьезоэлемента, что вызвано образованием пленок с массами более 40 мкг. На рис. 5*а* хорошо видны кластеры, повторяющиеся на всей протяженности

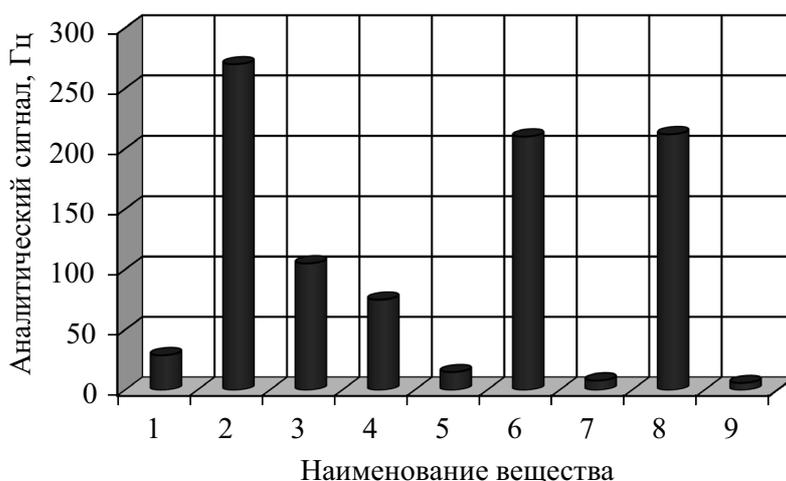


Рис. 4. Гистограмма аналитических сигналов пьезосенсора на основе гальванического серебра после обработки ультразвуком ($m_{пл.} = 2,8$ мкг) в парах: 1 — аммиака; 2 — ацетона; 3 — гептана; 4 — изопропанола; 5 — этанола; 6 — толуола; 7 — фенола; 8 — этилацетата; 9 — фона (лабораторный воздух); содержание сорбатов на уровне предельно-допустимых концентраций максимально разовых

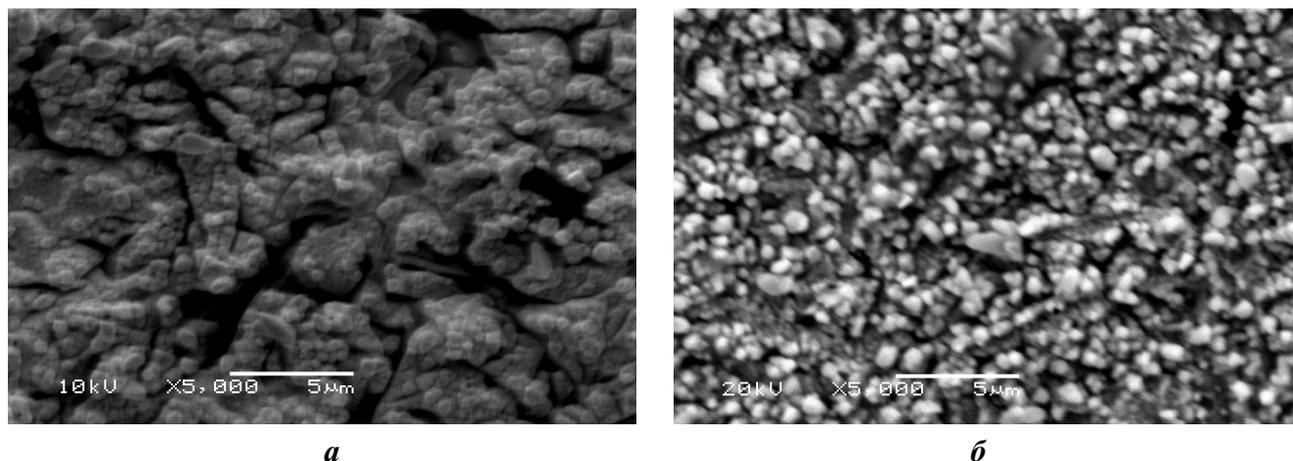


Рис. 5. Микрофотографии пленок гальванического палладия на поверхности электродов ПКР, синтезированных в оптимальных условиях до (а) и после (б) насыщения водородом

пленки. Внутри каждого кластера имеются образования, имеющие одинаковую форму и зернистость порядка 0,2—0,4 мкм.

Для сенсоров с пленками гальванического палладия характерно быстрое время отклика (5—15 с), однако, они проявляют практически одинаковую чувствительность к парам соединений различных классов в диапазоне от 1,5—15 Гц·м³/мг: аммиак — $2,5 \pm 0,8$, бутанол — $2,7 \pm 0,09$, уксусная кислота — $8,3 \pm 1$, этилацетат — $9,7 \pm 0,4$, ацетон — $3,2 \pm 0,07$ Гц·м³/мг. При сорбции водорода сенсор с пленкой палладия проявляет чувствительность в 2000 ± 10 Гц·м³/мг при времени получения аналитического сигнала 20—30 с десорбции не происходит. Каждая последующая сорбция сопровождается уменьшением чувствительности в 2 раза. При массе пленки 20 мкг количество стадий наводороживания, протекающих с изменением в ее структуре, составляет 5—6, затем происходит стабилизация системы, что связано с переходом металла в другие соединения (гидриды, оксиды, гидроксиды). При этом для пленки характерна максимальная дисперсность и стабильность сигнала. Именно такие сенсоры после всех стадий наводороживания, протекающих с перестройкой микроструктуры (происходит разрыв кристаллитов размером 0,4 мкм по границам более мелких зернистых кластеров до 0,2 мкм, рис. 5а), проявляют избирательную чувствительность к парам веществ-тестеров. После наводороживани в 1,5 раза увеличивается их избирательность к парам тест-соединений, содержащих нуклеофильные полярные функциональные группы (спирты, эфиры, альдегиды, карбоновые кислоты), при этом время сорбции возрастает до 85—150 с, что, веро-

ятно, связано с изменением механизма сорбции, образованием водородных связей и ориентационными взаимодействиями в системе сорбат — сорбент.

Это подтверждает наличие управляемой при смене условий синтеза самоорганизации островков при зарождении и формировании пленки.

Микроструктурный анализ поверхности гальванопленок позволяет по первым признакам отнести их к фрактальным образованиям:

- структура пленок самоподобна (геометрически сходные образования при различных масштабах);
- фрагменты пленок структурированы, т.е. крупные кластеры построены по тому же закону, что и мелкие;
- структура формируется в результате самоорганизованного процесса, движущей силой которого является уменьшение энтропии.

Известно, что для фрактальных систем характерны низкие значения удельной плотности и высокие значения удельной площади внутренней поверхности ($s_{уд}$):

$$s_{уд} = K/r \cdot \rho,$$

K — безразмерный коэффициент ($K = 6$ для сфер и кубов); ρ — плотность дисперсной фазы, мг/см³; r — средний радиус кластеров, нм.

Максимальное значение $s_{уд}$ для серебра достигает 11,5 м²/г и 4,0 м²/г для палладия, что не позволяет однозначно констатировать образование фрактальных структур на поверхности ПКР при электроосаждении этих металлов (хромсорб — 7 м²/г; полихром — 5,6 м²/г; силохром — 70 м²/г; алюмогели — 180—220 м²/г). Однако известны работы, в которых показана высокая сорбционная

емкость некоторых носителей, например, для комплексов пенополиуретана с Hg(II), Au(III), Fe(III), Tl(III), Sb(V), Mo(VI) и Tl(III) ~0,5—1,5 моль/кг при сравнительно малой удельной поверхности (0,03—0,08 м²/г) [16]. Кроме того, расчет $s_{уд}$ для непористых УДС не позволяет оценить их полную площадь поверхности [15].

Для более детального анализа структуры поверхности пленок рассчитывали фрактальную размерность (D) — основную характеристику самоподобных структур:

$$N = (R/a)^D,$$

где N — число частиц в кластере; R — линейный размер кластера; a — размер частиц, из которых состоит кластер [17].

Для определения D использовали метод сеток [18]. При этом поверхность представляли в виде системы двух уровней: нижнего («пусто») и верхнего («занято»). Ячейку решетки считали занятой, если высота элемента в соответствующей точке снимка больше среднего значения, в противном случае ячейку считали свободной [19, 20]. Занятые ячейки либо изолированы друг от друга, либо образуют кластеры. По яркости элементов судили об их принадлежности к тому или иному кластеру. Установлено, что графики зависимости $\ln N = f(\ln R/a)$ для обеих гальванопленок являются линейными, что служит доказательством наличия самоподобия в системах.

Средняя фрактальная размерность D для пленок напыленного серебра — немодифицированные электроды ПКР (первоначальная подложка) составляет $1,20 \leq D \leq 1,25$; D гальванопленок серебра

находится в диапазоне от 2,43 до 2,57; для палладиевых пленок $2,51 \leq D \leq 2,70$. Таким образом, в ходе электроосаждения металлов на серебряные электроды ПКР происходит упорядочение структуры пленок, увеличивается их упаковка и сорбционная емкость, достаточно высокие значения D указывают на равномерное распределение дисперсных частиц [20, 21].

Отметим, что средний линейный размер зерен пленок — это двумерная величина, не имеющая однозначной связи с объемной величиной зерна, например с его диаметром. В этом случае удельную поверхность зерен $s_{уд.з.}$ определяли как площадь поверхности зерен (мм²), приходящуюся на 1 мм³ объема образца [15]:

$$s_{уд.з.} = 4 \cdot n \cdot M/L,$$

где L — общая длина измерительных линий, наложенных на изображение исследуемой структуры, мкм; n — число точек пересечения границ зерен с измерительными линиями; M — увеличение микроскопа.

Таким образом, $s_{уд.з.}$ для гальванического палладия (после наводороживания и измельчения структуры) составила 910 мм²/мм³, а для серебра — 1500 мм²/мм³.

Характеристики сорбционных свойств полученных сенсоров к парам тест-соединений приведены в табл. 1. Для сенсоров, пленки которых сформированы методом электроосаждения металлов, характерна значительно большая стабильность базовой линии (при числе сорбций более 100 дрейф 1—2 Гц), чем для полимерных покрытий (до 300 Гц), сформированных в оптимальном для них

Таблица 1. Характеристики некоторых полимерных сорбентов, сформированных по методу статического испарения капли и металлических пленок (метод электроосаждения) на поверхности электродов ПКР

Сорбент	$m_{пл}$, мкг	S_m к А*, Гц м ³ /мг	a к А	S_m к Э**, Гц м ³ /мг	a к Э	m_n , %
Серебряные электроды ПКР	—	28,5	—	220	—	—
Электрохим. серебряная пленка после ультразвука ($i_k = 0,1$ А/дм ² ; $\tau_{эл.} = 1$ мин)	3,2	771,0	81,1	2100	21,1	0,3 ± 0,02
Электрохим. палладий после наводороживания ($i_k = 0,4$ А/дм ² ; $\tau_{эл.} = 5$ мин)	6,7	150,0	8,2	900	4,5	1,2 ± 0,05
Полиэтилен-гликоль-2000	19,3	143,0	2,3	960	5,1	14,0 ± 2,10
Полистирол	20,1	57,0	1,2	560	2,6	8,0 ± 3,40

* А — ацетон; **Э — этилацетат.

диапазоне масс (15—20 мкг) методом статического испарения капли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в оптимальных режимах электролиза при осаждении палладия и серебра на поверхность пьезоэлементов, происходит формирование фракталоподобных УДС пленок (минимальный размер зерна для серебряных — 100 нм, палладиевых — 200 нм), что позволяет целенаправленно моделировать покрытия с заданными свойствами, синтезировать перколяционные кластеры стандартных фаз, используемых в микрогравиметрии за счет повторения жидкими сорбентами формы подложки. В этом случае гальванопленки являются не только носителями неподвижной фазы, но и матрицей при формировании активных пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кучменко Т. А.* Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии: Воронеж: гос. технол. акад., 2001. 280 с.
2. *Кучменко Т. А., Коренман Я. И., Кочетова Ж. Ю. и др.* // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 8. С. 866—873.
3. *Штерн Ю. И.* // Журнал неорганический синтез и технологии неорганических производств. 2007. С. 546—549.
4. *Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е.* // Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 305—310.
5. *Петрунин В. Ф.* // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 12. С. 2—4.
6. *Петрунин В. Ф.* // Инж. физика. 2001. № 4. С. 20—27.
7. *Ларин В. К., Кондаков В. М., Малый Е. Н.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 59—64.
8. *Doskolovich L. L., Soifer V. A., Kazanski N. L., et al.* // Proceedings of SPIE, 2004. V. 5485. P. 98—106.
9. *Серов И. Н., Жабров В. А., Марголин В. И.* // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 45—71.
10. *Алферов Ж. И., Асеев А. Л., Гапонов С. В.* // Микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3—13.
11. *Огнев А. В., Воробьев Ю. Д., Чеботкевич Л. А.* // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97. № 6. С. 47—52.
12. *Спиридонов Б. А., Соколов Ю. В.* // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 3. С. 55—57.
13. *Малов В. В.* Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
14. *Михайлов Е. А., Косилов А. Т.* // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 2. С. 397—401.
15. *Тушинский Л. И.* Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий: уч. пособие для вузов / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов, А. О. Токарев, В. И. Синдеев. — М.: Мир, 2004. — 384 с.
16. *Пяткова Л. Н.* Сорбционно-фотометрическое определение ионогенных поверхностно-активных веществ с применением пенополиуретанов. Дисс. канд. хим. наук. М.: МГУ. 1997. 194 с.
17. *Мандельброт Б. Р.* Фрактальная геометрия природы. — М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.
18. *Золотухин И. В., Спицина С. В., Янченко Л. И.* // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 11. С. 2055—2061.
19. *Олемской А. И., Флат А. Я.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1—50.
20. *Зыков Т. Ю., Сдобняков Н. Ю., Самсонов С. М., Базулев А. Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 4. С. 309—313.
21. *Сандитов Д. С., Бартнев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1982. 256 с.

Силина Юлия Евгеньевна — к.х.н., доцент, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2359168, e-mail: mssila@yandex.ru

Спиридонов Борис Анатольевич — к.т.н., доцент, Воронежский государственный технический университет, тел.: (4732) 2521939, e-mail: chemvstu@mail.ru

Кучменко Татьяна Анатольевна — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии, Воронежская государственная технологическая академия; тел.: (473) 2550762, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Умарханов Руслан Умарханович — аспирант, кафедра физической и аналитической химии, Воронежская государственная технологическая академия; тел.: (920) 2130512, e-mail: rus_270487@mail.ru

Silina Julia E. — PhD (chemical sciences), assistant professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2359168, e-mail: mssila@yandex.ru

Spiridonov Boris A. — PhD (technical sciences), assistant professor, Voronezh State Technical University; tel: (473) 2521939, e-mail: chemvstu@mail.ru

Kuchmenko Tatyana A. — grant PhD (chemical sciences), head of department of Physic and Analytical Chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel: (473) 2550762, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Umarhanov Ruslan Y. — the PhD student, department of Physic and Analytical Chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel: (920) 2130512, e-mail: rus_270487@mail.ru