

На правах рукописи

КОРЯКОВА Ирина Павловна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА
ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА И БУТАДИЕНА (40:60)
И СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург - 2006

Работа выполнена в Отделе химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета им. А.М. Горького и в лаборатории фазового состава Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Бушкова Ольга Викторовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
заведующий лабораторией
Поляков Евгений Валентинович

кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Титов Александр Натанович

Ведущая организация: Уральский государственный технический
университет (УГТУ-УПИ)

Защита состоится «_____» _____ 2006 года в _____ часов на заседании диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических и кандидата физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького по адресу: 620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Автореферат разослан «_____» _____ 2006 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Подкорытов А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Поиск новых полимерных материалов, обладающих ионной и/или электронной проводимостью, актуален как для установления фундаментальных закономерностей формирования транспортных свойств полимерных систем, так и для их практического использования в различных электрохимических устройствах.

Исследования структуры и электропроводности в системах полимер – соль выполнены большей частью для литийпроводящих электролитов. Это обусловлено перспективами их практического использования в качестве электролита-сепаратора в полностью твердофазных литиевых химических источниках тока.

Материалы, содержащие соли многовалентных катионов (в том числе – переходных металлов) представляют не меньший интерес в связи с разнообразием их физико-химических свойств, и не только транспортных. Однако несмотря на большой объем экспериментальных данных, до сих пор не достигнуто полного понимания механизмов переноса ионов даже в наиболее изученных системах. Природа возникновения смешанной ионно-электронной проводимости в полимерных электролитах, содержащих соли переходных металлов, до сих пор оставалось вне поля зрения исследователей. Поэтому установление закономерностей формирования структуры в системах полимер – соль *3d*-металла, идентификация природы носителей заряда и установление корреляции между структурой и механизмами электропереноса безусловно является актуальной задачей.

Прикладное значение полимерных электролитов, содержащих соли *3d*-металлов, обусловлено возможностью их практического использования в качестве электродноактивных мембран в сенсорах различного типа и катодных материалов в химических источниках тока.

Работа проводилась при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 00-03-32033, № 03-03-32287, № 01-03-96502 «Урал», Министерства образования РФ № Е00-5.0-174 и НОЦ CRDF (грант ЕК-005-ХI).

Цель работы.

1. Получение новых твердых полимерных электролитов на основе статистического сополимера акрилонитрила и бутадиена (40:60) в качестве аморфной полимерной матрицы и солей *3d*-металлов в широком интервале концентраций соли.
2. Исследование процессов структурообразования в системе макромолекулярный растворитель – соль *3d*-металла, идентификация свободных носителей заряда, измерение температурных и концентрационных зависимостей общей электропроводности и ее составляющих, установление корреляции между составом макромолекулярных сольватных комплексов и природой проводимости.
3. Изучение возможности применения полученных материалов в сенсорах химического состава.

Научная новизна.

1. Впервые получены твердые полимерные электролиты на основе сополимера акрилонитрила и бутадиена (40:60) и хлоридов кобальта (II), меди (II), марганца (II), а также полибутадиена и хлорида кобальта (II).

2. Предложены методы и подходы для идентификации локальных структур, образующихся при растворении соли переходного металла в аморфном полимерном растворителе. Для широкого интервала концентраций соли вплоть до границы области гомогенности установлен состав и структура комплексных частиц в системе сополимер акрилонитрила и бутадиена (40:60) – CoCl_2 , выбранной в качестве модельной.
3. Исследованы транспортные свойства полученных материалов в широкой концентрационной области. Идентифицированы носители заряда. Установлена взаимосвязь между природой проводимости, составом комплексных частиц и их распределением в полимерной матрице.
4. Установлена причина появления электронной составляющей проводимости в твердых полимерных электролитах на основе полимерных матриц, содержащих группы $\text{C}=\text{C}$ (олефиновые лиганды).

Практическая значимость работы.

На основе твердых полимерных электролитов системы сополимер акрилонитрила и бутадиена (40:60) – CoCl_2 создан кобальтселективный электрод, который может быть использован для прямого потенциометрического определения содержания кобальта (II) в растворах с $\text{pH}=3-4,5$ в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Автор выносит на защиту:

1. Экспериментальные результаты исследования состава и структуры макромолекулярных сольватных комплексов, образующихся в твердых полимерных электролитах системы сополимер акрилонитрила и бутадиена (40:60) – CoCl_2 в широком интервале концентраций соли.
2. Экспериментальные результаты исследования транспортных свойств и механизмов электропереноса в твердых полимерных электролитах систем сополимер акрилонитрила и бутадиена (40:60) – CoCl_2 и полибутадиен – CoCl_2 .
3. Новые экспериментальные данные по применению ТПЭ в качестве мембран для сенсоров химического состава.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих Российских и Международных конференциях:

II и III Всероссийских конференциях молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» – г. Саратов, 1999 и 2001 гг.; XIV и XV Уральских конференциях по спектроскопии – г. Заречный, 1999 и 2001 гг.; Международной научно-практической конференции молодых ученых по прикладным вопросам химии «Казахстанские химические дни-2000» – г. Алматы, 2000 г.; Всероссийской конференции с международным участием «Сенсор-2000» – г. Санкт-Петербург, 2000 г.; VIII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» – г. Иваново, 2001 г.; 6th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport – Cracow, Poland, 2001 г.; XXII Съезде по спектроскопии – г. Звенигород, 2001 г.; X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» – г. Екатеринбург, 2001 г.; II Семинаре СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» – г. Екатеринбург, 2002

г.; Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященным 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева – г. Улан-Удэ, 2002 г.; X и XII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» – Йошкар-Ола, 2003 и 2005 гг.; XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии – г. Казань, 2003 г.; VII Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» – Черногловка, 2004 г.; X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2003» – Москва, 2003 г.

Публикации.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 20 работах, в том числе в 2 статьях в центральных научных журналах, 1 статье в сборнике трудов конференции и 16 тезисах докладов российских и международных конференций. Получен один патент на изобретение.

Личный вклад автора.

Приготовление и исследование всех материалов, описанных в диссертации, проведены автором лично. В обсуждении результатов ИК-спектроскопии принимала участие Лирова Б.И., электронной спектроскопии – Скорик Ю.А., измерений транспортных свойств – Шкерин С.Н.

Объём и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 147 страницах, включая 61 рисунок, 18 таблиц и список литературы в 134 ссылки.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрена актуальность исследования твердых полимерных электролитов, сформулирована цель работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** рассмотрены особенности процессов растворения солей переходных металлов в диполярных апротонных растворителях. Показано, что этот процесс осуществляется за счет образования сольватных комплексов. Дан краткий обзор литературных данных по физико-химическим свойствам известных твердых полимерных электролитов. Рассмотрена специфика электропереноса в системах полимер – соль в рамках общих представлений об электропроводности твердых тел. Установлено, что наименее исследованными и интересными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения являются твердые полимерные электролиты (ТПЭ) на основе аморфных полимерных матриц и солей переходных металлов.

Задачи исследования, поставленные в диссертационной работе, конкретизированы в этой же главе.

Во **второй главе** описаны объекты и экспериментальные методы исследования.

Характеристика исходных материалов. В качестве полимерной матрицы для получения твердых полимерных электролитов использовали сополимер акрилонитрила и бутадиена $[-CH_2-CH(C\equiv N)-]_n[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_m$ марки СКН-40; органические безводные растворители метилэтилкетон (МЭК) и ацетонитрил (АЦН); безводные хлориды переходных металлов: $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$.

Приготовление пленок (ТПЭ) осуществляли методом полива из раствора по специально разработанной оригинальной двухстадийной методике. В результате получены пленки толщиной 10-100 мкм. Все операции проводили в боксе в токе сухого азота.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Stoe STADI-P с использованием $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения (Ge монохроматор), с позиционно-чувствительным сцинтилляционным детектором, интервал $2\theta = 5-90^{\circ}$. Для идентификации соединений использовали «Базу порошковых стандартов ICDD PDF2» (версия 2002 г.).

Инфракрасные (ИК) спектры снимали на спектрометре UR-20 в области частот 700-3600 см^{-1} , а также на спектрометре Perkin-Elmer с Фурье-преобразованием в области 350-4000 см^{-1} .

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены с помощью спектрометра Renishaw-1000 в области 50-4000 (Ar^+ лазер, $\lambda=514,5$ нм).

Электронные спектры поглощения жидких растворов и пленок в области длин волн от 500 до 800 нм регистрировали на спектрофотометре СФ-46.

Определение числа поглощающих частиц в растворе для низко- и высокомолекулярных систем осуществляли методом графического анализа [1].

Для измерений импеданса использовали приборы: LCR-819 (GW Instek) – интервал частот 12 – $1 \cdot 10^5$ Гц, Z-350 М (Элинс) – интервал частот $1 \cdot 10^{-1}$ – $8 \cdot 10^5$ Гц и ИМ6 (Zahner Elektrik) – интервал частот 10^{-3} – $2 \cdot 10^5$ Гц. Измерения проводили при температурах от комнатной до 80-95 $^{\circ}\text{C}$ в режиме ступенчатого понижения температуры. Время изотермической выдержки образца перед измерениями варьировали от 1 до 7 сут. Для измерений использовали герметичные двухзондовые ячейки с блокирующими (Pt) и обратимыми (Co) электродами.

Для оценки электронной составляющей проводимости использовали двухзондовые ячейки с блокирующими ионный транспорт Pt электродами.

Для исследования электродноактивных свойств мембран на основе твердых полимерных электролитов СКН-40 – CoCl_2 были изготовлены кобальтселективные электроды с твердым контактом. ЭДС измеряли с помощью иономера И-115 в режиме милливольтметра при температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1 с внутренним раствором хлорида калия. Индикаторным служил пленочный кобальтселективный электрод (Co-СЭ).

Третья глава посвящена выбору модельной системы для детального изучения закономерностей структурообразования и выяснения механизмов электропереноса в твердых полимерных электролитах, содержащих соли *3d*-металлов.

С целью приблизительной первичной оценки растворимости солей MCl_n ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$) в макромолекулярном растворителе – СКН-40 были приготовлены образцы ТПЭ в виде пленок. Концентрация солей составляла 0,74 моль/дм³. Это позволило выбрать для дальнейших исследований лишь те системы, в которых область гомогенности превышала 0,74 моль/дм³. О растворении MCl_n в СКН-40 судили по визуальным наблюдениям – изменению цвета пленки и наличию вкраплений

Состав и характеристика образцов СКН-40 – MCl_n

| <i>Соль MCl_n</i> | <i>Концентрация соли, моль/дм³</i> | <i>Цвет пленки и наличие кристаллов соли</i> | <i>Присутствие воды и остаточных низкомолекулярных растворителей (по данным ИКС)</i> |
|--------------------------------|---|--|--|
| $MnCl_2$ | 0,74 | бесцветный; белые кристаллы | нет |
| $NiCl_2$ | 0,74 | желто-зеленые кристаллы | нет |
| $CuCl_2$ | 0,74 | светло-коричневый | нет |
| $FeCl_2$ | 0,74 | розовый; коричневые кристаллы | нет |
| $FeCl_3$ | 0,74 | темно-коричневые кристаллы | нет |
| $CrCl_3$ | 0,74 | черно-зеленые кристаллы | нет |
| $CoCl_2$ | 0,74 | голубой | нет |

нерастворившейся соли, а также по результатам РФА и ИК-спектроскопии. Состав и характеристика образцов приведены в таблице 1.

Анализ вида ИК-спектров образцов показал, что изменения при введении солей наблюдаются в области полосы поглощения валентных колебаний нитрильных групп $\nu(C\equiv N)$. Растворение солей MCl_n вызывает появление новых полос поглощения, смещённых в сторону высоких частот. Появление новых полос было обнаружено также и в области валентных колебаний групп $C=C$ звеньев бутадиена. Таким образом, растворение MCl_n в СКН-40 происходит за счет координационных взаимодействий двух типов – с нитрильными ($C\equiv N$) и олефиновыми ($C=C$) лигандами полимерной матрицы.

При введении $CrCl_3$ ИК-спектр полимера не меняется, а в случае $NiCl_2$, $FeCl_2$ и $FeCl_3$ изменяется незначительно: интенсивность новых полос в области валентных колебаний $\nu(C\equiv N)$ и $\nu(C=C)$ невелика. Это хорошо согласуется с данным визуальных наблюдений, результатами РФА и свидетельствует об очень низкой растворимости данных солей в СКН-40. Наиболее значительные изменения в ИК-спектрах наблюдались для $CoCl_2$, $CuCl_2$ и $MnCl_2$. Последняя из перечисленных солей обладает меньшей растворимостью в СКН-40, чем две первые – на дифрактограмме этого образца присутствуют рефлексы нерастворившейся соли. Таким образом, концентрация соли 0,74 моль/дм³ для $CoCl_2$ и $CuCl_2$ отвечает образованию гомогенных растворов, а для $MnCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$ и $CrCl_3$ выходит за пределы области гомогенности.

Из солей с достаточно высокой растворимостью в СКН-40, которыми являются $CoCl_2$ и $CuCl_2$, наиболее удобной для дальнейшего изучения локальных структур в ТПЭ в широкой области концентраций посчитали $CoCl_2$. Известно, что катионы кобальта (II) устойчивы в растворе и не склонны менять степень окисления, тогда как катионы $Cu(II)$ относительно легко восстанавливаются. Из электронных и колебательных спектров комплексов кобальта (II) можно получить достоверную структурную информацию, тогда как комплексы $Cu(II)$ характеризуются большим разнообразием геометрических структур (часто низкосимметричных), что сильно усложнит интерпретацию спектров.

Для установления границы области гомогенности при растворении $CoCl_2$ в СКН-40 была приготовлена серия образцов ТПЭ с концентрацией соли 0,02-7,43 моль/дм³. По данным РФА, образцы ТПЭ были гомогенными вплоть до концентрации 1,86 моль/дм³ и

имели аморфную структуру (рис. 1). Исследование структуры и транспортных характеристик ТПЭ системы СКН-40 – CoCl_2 проводили в интервале концентраций 0,02-1,86 моль/дм³.

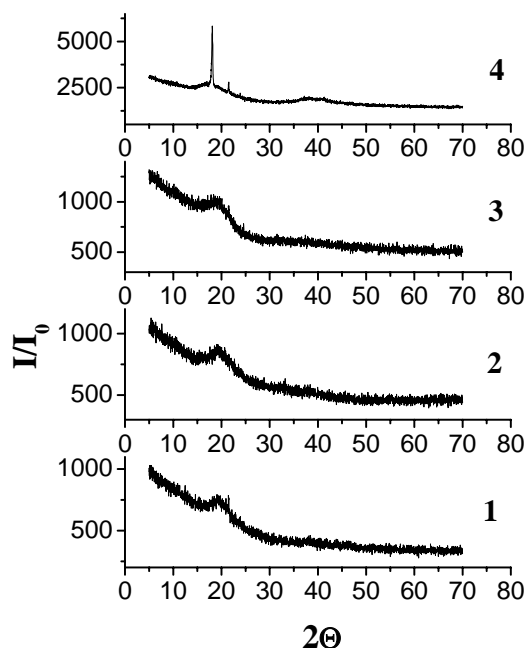


Рис. 1. Дифрактограммы образцов СКН-40 – CoCl_2 :
 1) $c=0,12$ моль/дм³; 2) $c=0,37$ моль/дм³;
 3) $c=0,74$ моль/дм³; 4) $c=1,86$ моль/дм³.

Четвертая глава

посвящена исследованию процессов сольватоконплексообразования в системе СКН-40 – CoCl_2 . Состав и структуру первой координационной сферы катиона кобальта изучали методами молекулярной спектроскопии. Для идентификации комплексных частиц необходимо иметь надежные спектроскопические данные об индивидуальных хлоридных комплексах кобальта в низкомолекулярных растворителях близкой химической природы. Имеющиеся в литературе сведения недостаточны. Поэтому были исследованы процессы образования хлоридных комплексов Co^{2+} в ацетонитриле (АЦН), который является низкомолекулярным аналогом звеньев акрилонитрила в сополимере СКН-40. Для установления стехиометрии индивидуальных комплексов использовали метод мольных отношений с переменной концентрацией хлорид-ионов. Было установлено образование четырех комплексов с тетраэдрической координацией лигандов: $[\text{CoCl}(\text{АЦН})_3]^+$, $[\text{CoCl}_2(\text{АЦН})_2]^0$, $[\text{CoCl}_3(\text{АЦН})]^-$ и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и определены их спектральные параметры. Спектры поглощения индивидуальных комплексов в видимой области приведены на рис. 2. Исследование влияния концентрации CoCl_2 на процессы сольватоконплексообразования в растворе АЦН (интервал концентраций $6,3 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) позволило установить образование биядерных комплексов $[\text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{АЦН})_2]^0$. Их спектр приведен на рис. 3. Характеристики индивидуальных хлоридных комплексов кобальта (II) в ацетонитриле использовали в дальнейшем для идентификации комплексных частиц, образующихся в макромолекулярной системе СКН-40 – CoCl_2 .

Для установления спектральных характеристик олефиновых комплексов Co^{2+} в качестве растворителя был использован полибутадиен марки СКД. (Известно, что низкомолекулярные незамещенные олефины не образуют комплексов с катионами Co^{2+}).

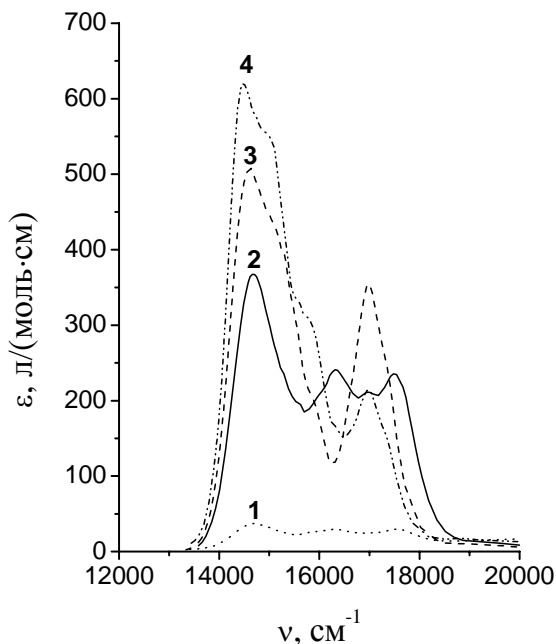


Рис. 2. Спектры индивидуальных комплексов кобальта (II) в ацетонитриле:
 1 – $[\text{CoCl}(\text{АЦН})_3]^+$ (1:1);
 2 – $[\text{CoCl}_2(\text{АЦН})_2]^0$ (1:2);
 3 – $[\text{CoCl}_3(\text{АЦН})]^-$ (1:3);
 4 – $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (1:4).
 (в скобках указано отношение $[\text{Co}]:[\text{Cl}]$)

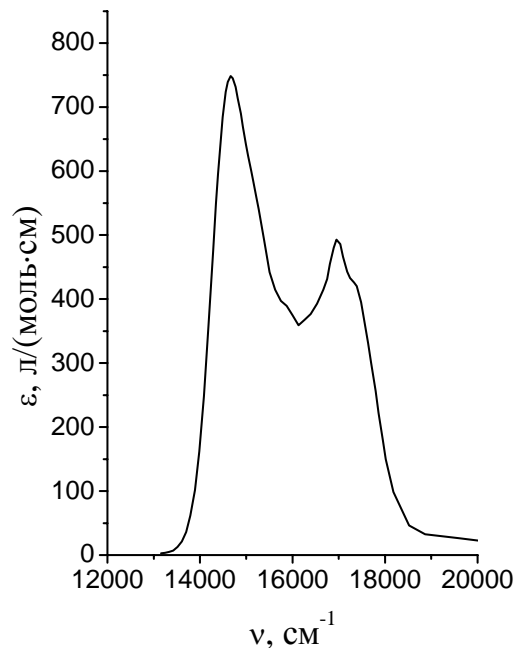


Рис. 3. Спектр индивидуального биядерного комплекса $[\text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{АЦН})_2]^0$.

Были приготовлены образцы в виде пленок с концентрацией CoCl_2 0,08 и 0,37 моль/дм³. По данным РФА, пленки были гомогенными, не содержали кристаллов нерастворившейся соли и имели аморфную структуру.

Исследование ион-молекулярных взаимодействий методом ИК-спектроскопии показало, что в результате введения CoCl_2 в спектре полимера в области полос поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ появляется дополнительная компонента – интенсивная полоса при 1599 см^{-1} . Это указывает на координационное взаимодействие катиона Co^{2+} с группами $\text{C}=\text{C}$ полимерной матрицы.

При увеличении температуры от 25 до 50 и 60°C вид ИК-спектра не меняется, что говорит об устойчивости образовавшихся комплексов. Характеристики электронных спектров поглощения свидетельствуют об образовании комплексов с тетраэдрической координацией лигандов. Таким образом, было установлено, что в системе полибутадиен – CoCl_2 образуются смешаннолигандные олефиновые-хлоридные комплексы кобальта (II). Обнаруженная нами способность групп $\text{C}=\text{C}$ к вхождению в первую координационную сферу катиона Co^{2+} является отличительной чертой макромолекулярной системы. ТПЭ на основе полибутадиена получены нами впервые.

Процессы структурообразования в системе СКН-40 – CoCl_2 исследовали в пределах всей области гомогенности системы в интервале концентраций 0,02-1,86 моль/дм³. Идентификацию состава и структуры комплексных частиц осуществляли методами

молекулярной спектроскопии. Было установлено, что введение CoCl_2 в СКН-40 при всех концентрациях приводит к появлению новой полосы поглощения в области валентных колебаний $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ при 2278 см^{-1} , смещенной в сторону высоких частот по сравнению с исходной (2238 см^{-1}) (рис. 4). Это указывает на вхождение нитрильных групп сополимера в первую координационную сферу Co^{2+} в качестве молекулярных лигандов с образованием σ -связи $\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{Co}^{2+}$. На рис. 5 приведены ИК-спектры образцов ТПЭ в области $\nu(\text{C}=\text{C})$.

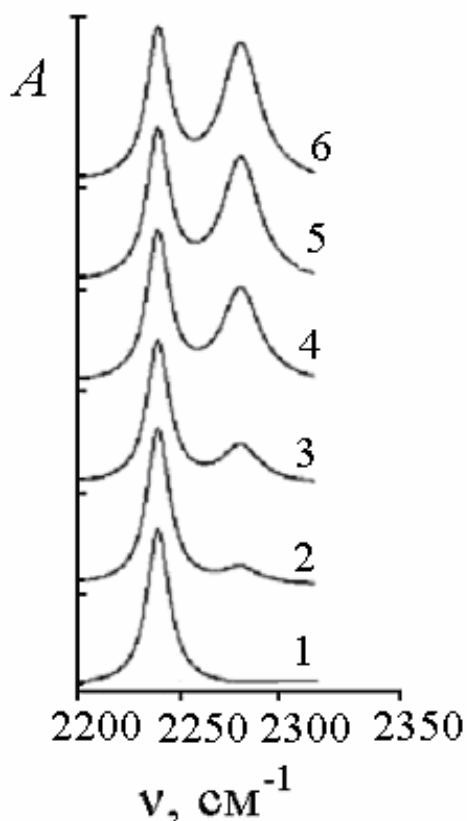


Рис. 4. Полоса поглощения валентных колебаний нитрильной группы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ сополимера СКН-40 (1) и ее изменение при растворении CoCl_2 : 2 - $0,04 \text{ моль/дм}^3$; 3 - $0,19 \text{ моль/дм}^3$; 4 - $0,74 \text{ моль/дм}^3$; 5 - $0,93 \text{ моль/дм}^3$; 6 - $1,49 \text{ моль/дм}^3$.

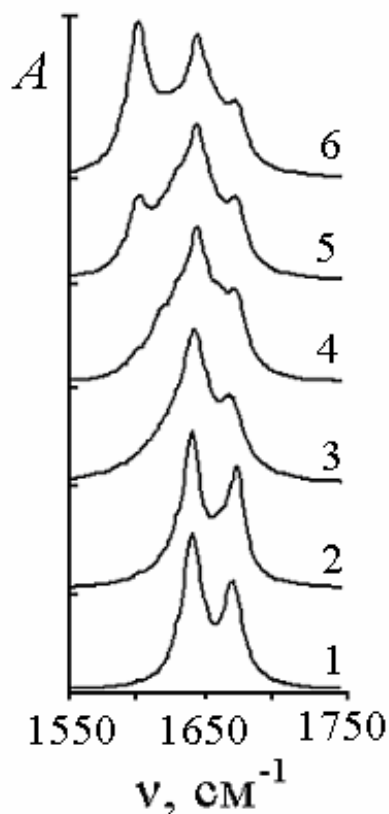


Рис. 5. Полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ сополимера СКН-40 (1) и их изменения при растворении CoCl_2 : 2 - $0,19 \text{ моль/дм}^3$; 3 - $0,74 \text{ моль/дм}^3$; 4 - $0,93 \text{ моль/дм}^3$; 5 - $1,24 \text{ моль/дм}^3$; 6 - $1,49 \text{ моль/дм}^3$.

Исследование электронных спектров поглощения образцов системы СКН-40 – CoCl_2 в пределах всей области гомогенности с учетом результатов ИК-спектроскопии позволило установить состав сольватных комплексов. Для повышения достоверности их идентификации был использован следующий подход, основанный на принципах физико-химического анализа. Считали, что изменение природы доминирующих комплексных частиц должно сопровождаться появлением экстремальных точек на зависимостях состав – свойство. В качестве структурночувствительных свойств были взяты спектральные параметры полос поглощения колебательных и электронных спектров. Концентрационные зависимости величины молярного коэффициента поглощения при характеристических длинах волн 690, 613 и 590 нм, отвечающих максимумам индивидуальных комплексов Co^{2+} в АЦН, приведены на рис. 6.

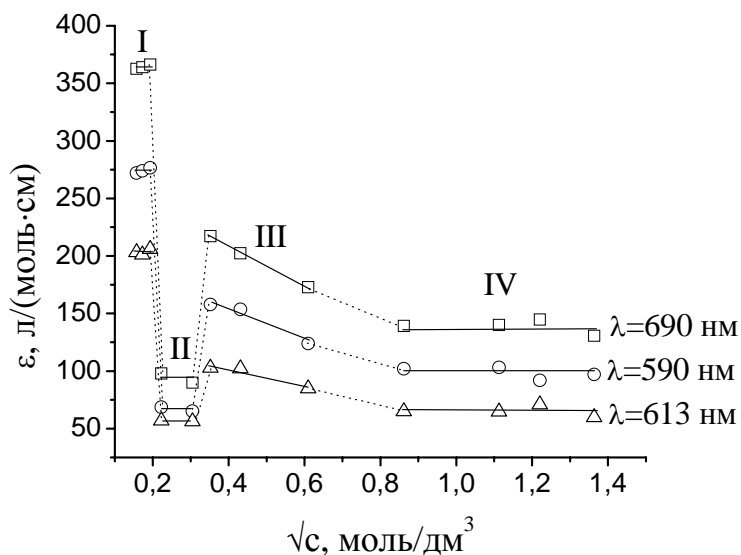


Рис. 6. Концентрационные зависимости величин молярного коэффициента поглощения при разных длинах волн для образцов СКН-40 – CoCl_2 в пределах области гомогенности системы.

На основании спектроскопических данных область гомогенности системы СКН-40 – CoCl_2 разделили на четыре концентрационных интервала: I – 0,02-0,04 моль/дм³; II – 0,05-0,10 моль/дм³; III – 0,12-0,37 моль/дм³; IV – 0,74-1,86 моль/дм³. В интервале I молекулярными лигандами комплексных частиц являются нитрильные группы звеньев акрилонитрила, в интервале III – преимущественно нитрильные группы с возрастанием доли координированных групп $\text{C}=\text{C}$ по мере увеличения концентрации CoCl_2 , в интервале IV – группы $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ одновременно, тогда как в интервале II доминируют несольватированные комплексные частицы.

Следующим этапом идентификации структуры ТПЭ было определение числа поглощающих частиц в каждой из выделенных концентрационных областей I-IV. Для этого использовали графический метод анализа, описанный в [1]. В результате было установлено, что в областях I, II и IV доминируют индивидуальные комплексы, тогда как область III соответствует равновесию трех комплексных частиц. Действительно электронные спектры поглощения пленок в пределах концентрационных областей I, II и IV практически идентичны, тогда как в области III спектр изменяется по мере увеличения концентрации соли. Соответственно, на зависимостях $\epsilon - \sqrt{c}$ (рис. 6) в областях I, II и IV наблюдаются горизонтальные участки, тогда как в области III – прямая с наклоном.

Заключительным этапом исследования структуры ТПЭ системы СКН-40 – CoCl_2 была идентификация доминирующих комплексных частиц в интервалах I-IV. Ее проводили путем сравнения экспериментальных спектров СКН-40 – CoCl_2 с эталонными спектрами индивидуальных хлоридных комплексов Co^{2+} в АЦН. Результаты приведены в табл. 2. Было установлено образование в ТПЭ системы СКН-40 – CoCl_2 биядерных комплексов $[\text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{L})_2]^0$ (где L – это группы $\text{C}\equiv\text{N}$), способных к диссоциации на комплексные катионы $[\text{Co}_2\text{Cl}_3]^+$ и анионы Cl^- при благоприятных условиях. Вблизи границы области гомогенности доминируют многоядерные комплексы $[\text{Co}_n\text{Cl}_{2n}(\text{L})_2]^0$ (где L – это группы $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ полимерной матрицы). Спектральные характеристики комплексных частиц приведены в табл. 3.

Таблица 2

Состав доминирующих комплексных частиц в ТПЭ системы СКН-40 – CoCl₂

| Концентрация CoCl ₂ , моль/дм ³ | Концентрационная область | Состав комплексных частиц | Молекулярные лиганды |
|---|-----------------------------|--|---|
| 0,02 | I | [Co ₂ Cl ₄ (L) ₂] ⁰ | группы C≡N |
| 0,03 | | | |
| 0,04 | | | |
| 0,05 | II | [Co ₂ (L) ₂ Cl ₄] ⁰ ↔ [Co ₂ Cl ₃] ⁺ + Cl ⁻ + 2(L) | — |
| 0,08 | | | |
| 0,10 | | | |
| 0,12 | III | [Co ₂ (L) ₂ Cl ₄] ⁰ ↔ [Co ₂ Cl ₃] ⁺ + Cl ⁻ + 2(L) [Co _n Cl _{2n} (L) ₂] ⁰ | группы C≡N (преимущественно), C=C |
| 0,19 | | | |
| 0,37 | | | |
| 0,74 | IV | [Co _n Cl _{2n} (L) ₂] ⁰ | группы C≡N и C=C |
| 0,93 | | | |
| 1,24 | | | |
| 1,49 | | | |
| 1,86 | | | |

Таблица 3

Спектральные характеристики индивидуальных комплексных частиц, образующихся в системе СКН-40 – CoCl₂

| Состав комплексных частиц | № полосы | ε, л/(моль·см) | λ, нм | ν, см ⁻¹ | ν _{1/2} , см ⁻¹ |
|---|-------------|----------------|-------|---------------------|-------------------------------------|
| [Co ₂ Cl ₄ (L) ₂] ⁰ L=(-C≡N) | 1 | 121±36 | 695 | 14386±13 | 256±26 |
| | 2 | 220±41 | 682 | 14645±158 | 499±72 |
| | 3 | 170±22 | 630 | 15885±158 | 672±293 |
| | 4 | 44±7 | 590 | 16901±14 | 142±21 |
| | 5 | 181±35 | 578 | 17284±98 | 520±45 |
| [Co ₂ Cl ₃] ⁺ | 1 | 88±6 | 690 | 14556±90 | 461±70 |
| | 2 | 28±37 | 657 | 15218±181 | 215±164 |
| | 3 | 33±19 | 634 | 15767±287 | 312±261 |
| | 4 | 46±4 | 592 | 16870±225 | 785±181 |
| [Co _n Cl _{2n} (L) ₂] ⁰ L=(-C≡N); (-C=C-) n=const | 1 | 172±49 | 695 | 14374±81 | 361±29 |
| | 2 | 161±15 | 658 | 15203±77 | 447±170 |
| | 3 | 53±36 | 630 | 15936±54 | 238±64 |
| | 4 | 133±2 | 593 | 16860±22 | 536±21 |

В **пятой главе** представлены результаты исследования транспортных свойств ТПЭ системы СКН-40 – CoCl₂. Для каждой концентрационной области I-IV исследованы температурные зависимости общей электропроводности и ее электронной составляющей; рассчитаны энергии активации проводимости. Как оказалось, форма температурных зависимостей проводимости в областях I-IV существенно различается (рис. 7). Это подтверждает обоснованность деления области гомогенности на интервалы с различной ионной структурой. В областях I-III был установлен преимущественно ионный характер проводимости, а в области IV – смешанный ионно-электронный.

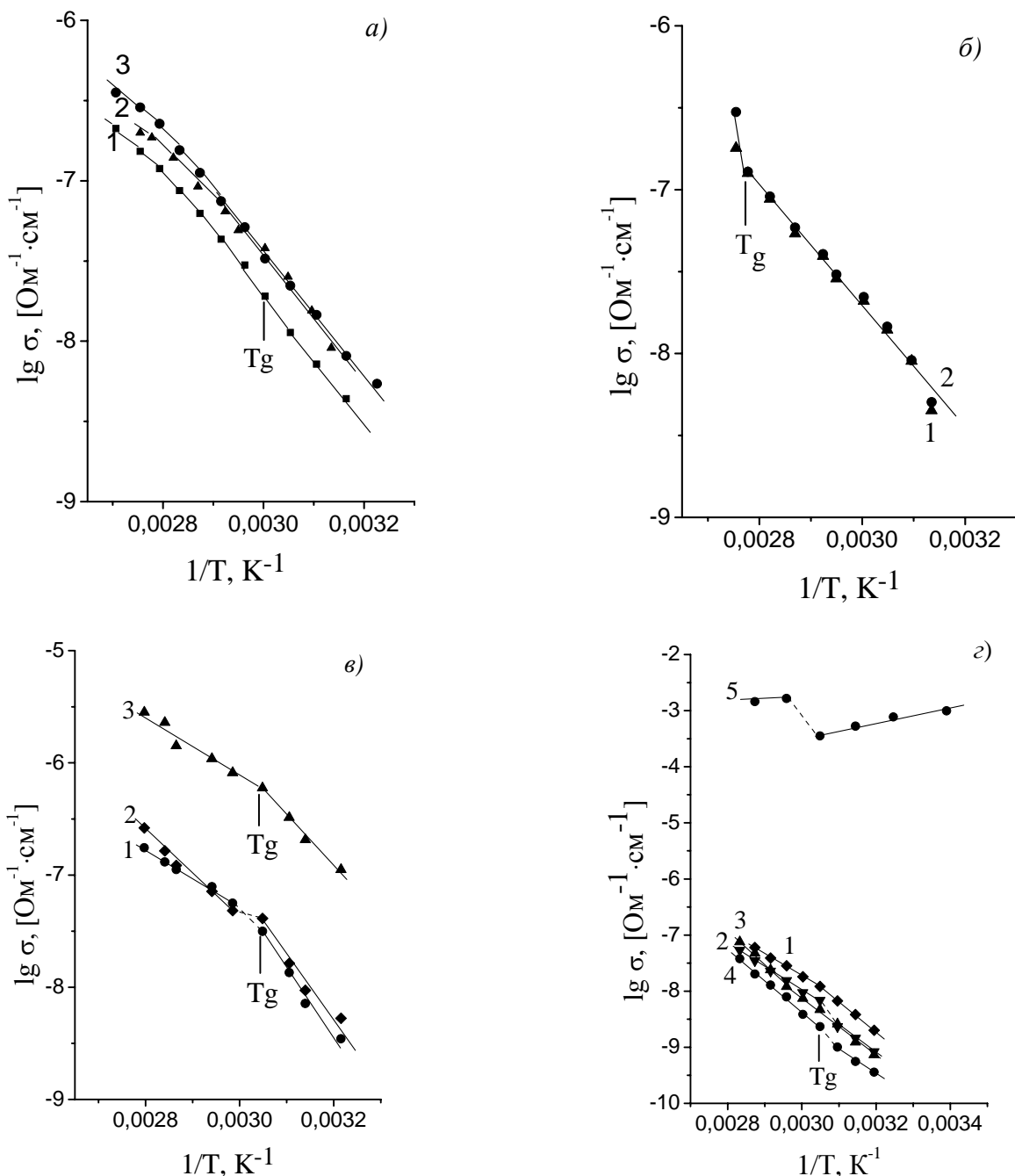


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости ТПЭ системы SKN-40 – CoCl₂ в концентрационных областях I – IV:

а) область I: 1 – $c=0,02$ моль/дм³; 2 – $c=0,03$ моль/дм³; 3 – $c=0,04$ моль/дм³;

б) область II: 1 – $c=0,05$ моль/дм³; 2 – $c=0,10$ моль/дм³;

в) область III: 1 – $c=0,12$ моль/дм³; 2 – $c=0,19$ моль/дм³; 3 – $c=0,37$ моль/дм³;

г) область IV: 1 – $c=0,74$ моль/дм³; 2 – $c=0,93$ моль/дм³; 3 – $c=1,24$ моль/дм³;
4 – $c=1,49$ моль/дм³; 5 – $c=1,86$ моль/дм³.

(T_g – температура стеклования ТПЭ).

Низкотемпературные линейные участки зависимостей $lg\sigma - 1/T$ отвечают стеклообразному состоянию твердых полимерных электролитов. Выше температуры стеклования (T_g) зависимость в области I описывается уравнением Вогеля-Таммана-Фульчера (VTF). Величина K_c составляет 1220-1320К, что очень близко к $B=1330\pm 30$ К для индивидуального сополимера SKN-40. Подчинение температурной зависимости уравнению VTF указывает на анионный характер ионной проводимости. Это подтвердили

и измерения импеданса в равновесии и в условиях стационарной поляризации в ячейках с обратимыми (Co) электродами. Анионный характер ионной проводимости хорошо согласуется с результатами исследования структуры ТПЭ. Катионы Co^{2+} являются центральными атомами комплексных частиц, окружены ионами Cl^- и прочно связаны с молекулярными лигандами. Это делает их неподвижными. В области II анионный характер проводимости сохраняется, т.к. большой размер комплексных катионов $[\text{Co}_2\text{Cl}_3]^+$ препятствует их миграции по механизму свободного объема. В области III наряду с ионной появляется электронная составляющая проводимости, однако ионная проводимость доминирует. Заметный вклад электронной проводимости появляется лишь в области IV. На рис. 8 приведены изотермы удельной электропроводности для ТПЭ системы СКН-40 – CoCl_2 .

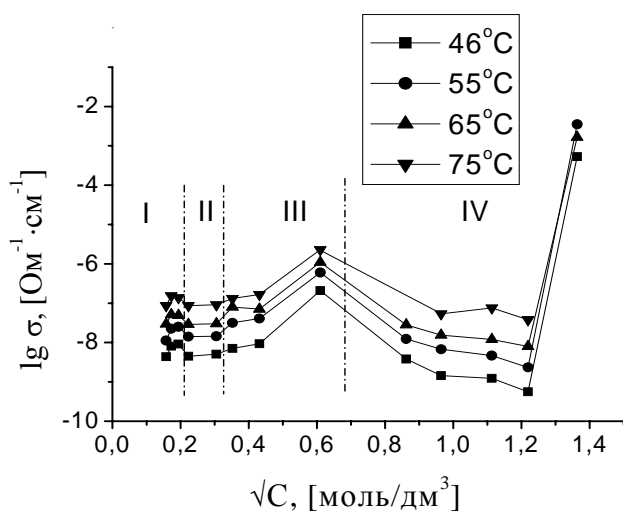


Рис. 8. Изотермы удельной электропроводности ТПЭ системы СКН-40 – CoCl_2 .

Электронная проводимость в ТПЭ появляется тогда, когда в образовании сольватных комплексов принимают участие группы $\text{C}=\text{C}$. Взаимосвязь между появлением электронных носителей заряда и координацией катионом кобальта групп $\text{C}=\text{C}$ подтверждает исследование проводимости образца полибутадиен – CoCl_2 ($c=0,37$ моль/дм³). Появление полупроводниковых свойств хорошо согласуется с литературными данными относительно природы химической связи в олефиновых комплексах переходных металлов. Участие олефиновых лигандов в комплексообразовании сопровождается появлением пары электронных носителей заряда: возбужденного электрона на разрыхляющей π^* -орбитали олефина и электронной дырки на d -орбитали металла. Принципиально важным фактом, установленным в данной работе, является обнаружение электронной проводимости в аморфных полимерных материалах с несопряженными двойными связями. Идентификация электронных носителей заряда в рамках данной диссертационной работы не проводилась.

Вблизи границы области гомогенности системы СКН-40 – CoCl_2 наблюдался резкий рост ионной (рис. 8) и электронной проводимости ТПЭ. Он связан с образованием из отдельных комплексных частиц $[\text{Co}_n\text{Cl}_{2n}(\text{L})_2]^0$ бесконечного кластера, пронизывающего весь объем пленки и замыкающего границы материала. Существование перколяционной сети обеспечивает низкоэнергетический перенос ионных и электронных носителей заряда.

Аналогичные явления наблюдались ранее в полимерных электролитных системах с солями лития [2,3].

В **шестой главе** диссертационной работы исследована возможность использования твердых полимерных электролитов системы СКН-40 – CoCl_2 в качестве мембраны ионоселективного электрода (ИСЭ) с твердым контактом. Для применения таких электродов в аналитических целях изучены их основные электрохимические характеристики. Содержание CoCl_2 в электродноактивной мембране варьировали от 0,05 до 0,19 моль/дм³. Характеристики электродов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Электродные характеристики Со-СЭ на основе СКН-40 и CoCl_2

| № электрода | Концентрация CoCl_2 в ТПЭ, моль/дм ³ | Анализируемый раствор | рН | Характеристики электродной функции | |
|-------------|--|----------------------------|-----|-------------------------------------|-------------------------------|
| | | | | Область линейности, моль/л | Крутизна, мВ/рС _{Со} |
| 1 | 0,05 | CoCl_2 | 5 | Область линейности отсутствует | - |
| 2 | 0,08 | CoCl_2 | 3 | $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 23±1 |
| | | | 4 | $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 22±1 |
| | | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | 4 | $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 54±1 |
| | | CoSO_4 | 5 | $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ | 7,5±1 |
| 3 | 0,10 | CoCl_2 | 3 | $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 26±1 |
| | | | 4 | $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 25±1 |
| | | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | 5 | $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 31±1 |
| | | CoSO_4 | 4 | Область линейности отсутствует | - |
| 4 | 0,12 | CoCl_2 | 3 | $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 33±1 |
| | | | 4,5 | $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 35±1 |
| | | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | 5 | $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 30±1 |
| | | CoSO_4 | 4,5 | $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$ | 8,5±1 |
| 5 | 0,19 | CoCl_2 | 5 | Область линейности отсутствует | - |

Наилучшие характеристики имеет электрод 4 (Со-СЭ 4) (табл. 4). Его электродная функция имеет анионный характер. Рабочая область рН составляет 3-4,5. Время полного установления значения равновесия не более 5 минут. Установленный предел обнаружения кобальта (II) в чистых растворах составил $7,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В процессе хранения мембраны и многократного использования ее свойства хорошо воспроизводятся. Время жизни Со-СЭ при непрерывной эксплуатации не менее 120 часов. Характеристики сохраняются постоянными при хранении между измерениями в сухом виде в течение не менее 1 года.

Определение коэффициентов потенциометрической селективности проводили методом постоянной концентрации мешающего иона (методом смешанных растворов) ($c=10^{-2}$ моль/л). В работе установлено, что определению Со(II) электродом 4 не мешают следующие кратные избытки ионов: Ni(II) (40), Sr(II) (250), Fe(III) (55), Zn(II) (1000). Катионы Cu(II), Mn(II), Cr(III) мешают определению ионов Со. Полученные данные

свидетельствуют о том, что этот ИСЭ пригоден для применения в анализе большинства реальных объектов. В частности, он может быть использован для анализа кобальтсодержащих сталей и сплавов. Для подтверждения был проведен анализ стандартного образца Ni-сплава ГСО №13. По свидетельству образца, содержание кобальта составляло $(5,43 \pm 0,03)\%$ ($P=0,95$). Методом прямой потенциометрии с использованием изготовленного Со-СЭ 4 было проведено четыре параллельных определения содержания Со в ГСО №13. Рассчитанное среднее значение содержания Со в сплаве и доверительный интервал определения составили $(5,1 \pm 0,4)\%$, $S=0,24\%$, $S_r=0,05\%$.

В литературе было обнаружено описание только двух кобальтселективных электродов [4,5] с сопоставимыми характеристиками. С точки зрения рабочей области рН созданный нами Со-СЭ 4 выглядит наиболее предпочтительным, поскольку она смещена в кислую область. Как известно, при использовании в аналитических целях более удобной является кислая среда, т.к. вскрытие проб при анализе обычно производится кислотами.

Электродные характеристики созданного кобальтселективного электрода являются удовлетворительными для практического использования. Простота изготовления ИСЭ с мембраной из ТПЭ, дешевизна и доступность материалов позволяют рекомендовать их для широкого применения в аналитической практике в качестве сенсоров химического состава.

Электродноактивный материал и кобальтселективный электрод на его основе защищены Патентом РФ № 2216825.

Список цитируемой литературы

1. Coleman J.S., Varga L.P., Mastin S.H. Graphical Methods for determining the number of species in solution from spectrophotometric Data // *Inorganic Chemistry*. 1970. V. 9. No. 5. P. 1015-1020.
2. Bushkova O.V., Zhukovsky V.M., Lirova B.I., Kruglyashov A.L. Fast ionic transport in solid polymer electrolytes based on polyacrylonitrile copolymers // *Solid State Ionics*. 1999. V. 119. P. 217-222.
3. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Ионная проводимость твердых полимерных электролитов системы сополимер акрилонитрила и бутадиена – гексафторарсенат лития // *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 578-587.
4. Великанова Т.В., Титов А.Н., Митяшина С.Г., Вдовина О.В. Кобальтселективный электрод на основе дителлурида титана, интеркалированного кобальтом // *Журнал аналитической химии*. 2001. Т. 56. № 1. С. 65-68.
5. Mashhadizadeh M.H., Momeni A., Razavi R. Cobalt(II)-selective membrane electrode using a recently synthesized mercapto compound // *Analytica Chimica Acta*. 2002. V. 462. P. 245-252.

ВЫВОДЫ

1. Приготовлены новые твердые полимерные электролиты на основе аморфного сополимера акрилонитрила и бутадиена (40:60) марки СКН-40 и хлоридов 3d-металлов (CrCl_3 , MnCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2). Для установления общих закономерностей структурообразования и механизмов электропереноса в аморфных твердых полимерных электролитах, содержащих соли переходных металлов с анионами-ацидолигандами, выбрана система СКН-40 – CoCl_2 .
2. Впервые показано, что растворение CoCl_2 в макромолекулярном растворителе обусловлено образованием комплексных частиц. В качестве молекулярных лигандов в макромолекулярных сольватоконкомплексах выступают группы $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ полимерной матрицы; ацидолигандами служат анионы Cl^- . Состав доминирующих комплексных частиц изменяется с концентрацией соли.
3. Впервые исследованы температурные и концентрационные зависимости общей электропроводности ТПЭ и ее электронной составляющей в широком интервале концентраций и температур. Установлена корреляция между составом доминирующих комплексных частиц и природой проводимости в твердых полимерных электролитах. Идентифицированы механизмы электропереноса. Показано, что электронная составляющая проводимости появляется в твердых полимерных электролитах в том случае, когда группы $\text{C}=\text{C}$ входят в качестве молекулярных лигандов в первую координационную сферу катиона Co^{2+} . Координация групп $\text{C}\equiv\text{N}$ не приводит к появлению электронных носителей заряда. Ионная проводимость ТПЭ имеет анионный характер. Катионы Co^{2+} не участвуют в ионном переносе.
4. Впервые установлено существование полупроводниковых свойств в аморфных ТПЭ на основе полимеров с несопряженными двойными связями.
5. Впервые показана перспективность использования твердых полимерных электролитов для создания полностью твердофазных ионоселективных электродов. Созданный нами ИСЭ с мембраной на основе ТПЭ СКН-40 – CoCl_2 ($0,12$ моль/дм³) селективен к ионам кобальта (II) в интервале концентраций $1\cdot 10^{-6}$ – $1\cdot 10^{-1}$ моль/л при $\text{pH}=3-4,5$ (для хлоридных растворов) и $1\cdot 10^{-5}$ – $1\cdot 10^{-1}$ моль/л при $\text{pH}=5$ (для нитратных растворов). Показана принципиальная возможность использования электрода для прямого потенциометрического определения ионов кобальта в кислых растворах. Электрод апробирован при анализе стандартного образца никелевого сплава, содержащего кобальт.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Патент 2216825 РФ, МКИ 7 Н 01 М 6/18. Твердый электролит и электродноактивная мембрана с его использованием / Жуковский В.М., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Корякова И.П., Ульянов О.В. (Россия). 2001134121/09; Заявлено 13.12.2001; Опубл. 20.11.2003. Бюл. № 32. Приоритет 13.12.2001.

2. Бушкова О.В., Корякова И.П., Лирова Б.И., Жуковский В.М., Бамбуров В.Г. Ионно-электронная проводимость в системе полибутадиен - хлорид кобальта (II) // Доклады Академии Наук. 2006. Т. 407. № 5. С. 634-637.
3. Корякова И.П., Бушкова О.В., Жуковский В.М., Лирова Б.И. Кобальтселективный электрод на основе твердого полимерного электролита // Электронный журнал «Исследовано в России». 2005. Т. 141. С. 1422-1433.
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/141.pdf>
4. Корякова И.П., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М., Моисеев Г.К. Структура и свойства аморфных систем «хлориды 3d-переходных металлов – полимер» // Труды X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Екатеринбург, 2001. С. 108-112.
5. Bushkova O.V., Zhukovsky V.M., Koryakova I.P., Lirova B.I., Skorik Yu.A., Ulyanov O.V. Polymer electrolytes based on butadiene-acrylonitrile copolymer and CoCl_2 : preparation and characterization // Ext. Abs. 6th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. Cracow (Poland), 2001. IV-P3.
6. Корякова И.П., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Исследование транспортных свойств твердых полимерных электролитов, содержащих хлорид кобальта (II) // Материалы VII Международной конференции «Фундаментальные проблемы ионной твердого тела». Черноголовка, 2004. С. 74.
7. Корякова И.П., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Исследование макромoleкулярных ионных растворов на основе СКН-40 и хлоридов переходных металлов // Тезисы докладов II Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 1999. С. 158.
8. Лирова Б.И., Бушкова О.В., Жуковский В.М., Корякова И.П. ИК спектроскопическое изучение влияния природы неорганической соли на ион-молекулярные взаимодействия в твердых полимерных электролитах // Тезисы докладов XIV Уральской конференции по спектроскопии. Заречный, 1999. С. 159-160.
9. Корякова И.П., Ульянов О.В., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Исследование структуры и электродноактивных свойств макромoleкулярных ионных растворов СКН-40 – CoCl_2 // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции молодых ученых по прикладным вопросам химии «Казахстанские химические дни-2000». Алматы, Казахский государственный национальный университет, 2000. С. 11-12.
10. Бушкова О.В., Жуковский В.М., Лирова Б.И., Корякова И.П., Ульянов О.В. Полимерные электролиты системы СКН-40 – CoCl_2 как новые материалы для сенсоров химического состава // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Сенсор-2000». Санкт-Петербург, 2000. С. 81.
11. Корякова И.П., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М., Пестов А.В. Сольватокomплексообразование в системе сополимер акрилонитрила и бутадиена – CoCl_2 // Тезисы докладов VIII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново, 2001. С. 174.

12. Лирова Б.И., Бушкова О.В., Жуковский В.М., Софронова Т.В., Корякова И.П. Роль ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий в формировании структуры твердых полимерных электролитов // XXII Съезд по спектроскопии. Звенигород, 2001. С. 122.
13. Корякова И.П., Ульянов О.В., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Исследование электродноактивных свойств твердых полимерных электролитов // Тезисы докладов III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2001. С. 166.
14. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Корякова И.П., Скорик Ю.А., Пестов А.В., Жуковский В.М. Исследование структуры полимерных электролитов методами молекулярной спектроскопии // Тезисы докладов XV Уральской конференции по спектроскопии. Заречный, 2001. С. 127-128.
15. Бушкова О.В., Лирова Б.И., Корякова И.П., Софронова Т.В., Жуковский В.М. Структурообразование и транспорт ионов в системах макромолекулярный растворитель – соль // Тезисы докладов II Семинара СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика». Екатеринбург, 2002. С. 34.
16. Корякова И.П., Ульянов О.В., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Новый тип Со-селективного электрода для контроля состояния окружающей среды и технологических процессов // Тезисы докладов Всероссийских научных чтений с международным участием, посвященным 70-летию со дня рождения Чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева. Улан-Удэ, 2002. С. 139-140.
17. Корякова И.П., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Скорик Ю.А., Жуковский В.М. Сольватоконплексообразование и подвижность ионов в системе сополимер акрилонитрила и бутадиена – CoCl_2 // Материалы X Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2003». Москва, химический факультет МГУ, 2003. С. 277.
18. Корякова И.П., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Скорик Ю.А., Жуковский В.М. Исследование твердых полимерных электролитов системы сополимер акрилонитрила и бутадиена – хлорид кобальта (II) методами молекулярной и импедансной спектроскопии // Тезисы докладов и сообщений на X Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Казань – Москва – Йошкар-Ола – Уфа, 2003. С. 158.
19. Корякова И.П., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Скорик Ю.А., Жуковский В.М. Твердые полимерные электролиты на основе сополимеров акрилонитрила и бутадиена и солей кобальт (II): структура и транспортные свойства // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003. С. 216.
20. Корякова И.П., Бушкова О.В., Лирова Б.И., Жуковский В.М. Транспортные свойства пленок на основе сополимера акрилонитрила и бутадиена и соли хлорида кобальта (II) // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола: МарГТУ, 2005. С. 107.

