

ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 2

Алматы
"Қазақ университеті"
2020

Министерство информации и коммуникаций
Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

Выходит 4 раза в год
(март, июнь, сентябрь, декабрь)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымжаир Мутанович
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
bkenessov@cjhma.kz

ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан
editor@bulletin.chemistry.kz

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович
доктор химических наук, профессор
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Carlsen Lars
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде, Дания

Djenizian Thierry
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

Turdean Graziella
PhD, ассоциированный профессор
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбеткали Мырзабаевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Адильбекова Акбота Оразбаекеевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, ассоциированный профессор
Центр физико-химических методов исследования и анализа,
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Koziel Jacek
PhD, профессор
Университет штата Айова, США

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна
доктор химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

№ 2 (97)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.
Компьютерная верстка: Бакайкина Н.В.

ИБ №13643

Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №4500. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби. 050040,
г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2020

ИБ №13643

Пішімі 60x84 1/8. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №4500. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды..

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2020

The effect of anionic impurities on the sorption extraction of molybdenum from leaching solutions

Y.N. Panova, Y.O. Abzhan*, A.K. Zhussupova

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: yenglikabzhan@gmail.com

Molybdenum is one of the most important uranium-related metals. In the ores of many deposits, the molybdenum content is comparable to the uranium content. The processing of complex uranium-molybdenum ores is based on the methods of acid and soda autoclave leaching, in which uranium and molybdenum pass into solution. At the present time, the associated extraction of molybdenum by the sorption method has been developed and introduced. In this case, the capacity of ion exchangers with respect to uranium and molybdenum substantially depends on the salt composition of the medium.

The aim of this work is to study the sorption of molybdenum from a carbonate leach solution on BD-301G-I anion exchange resin in the presence of the most common anionic impurities in industrial solutions. Studies of the sorption capacity of anion exchange resin with respect to molybdenum were carried out under static conditions with stirring of the solution with the sorbent during eight hours. Sorption of molybdenum was carried out from carbonate solutions with the corresponding given concentrations of impurity components. According to the results of studies, it was found that, according to the strength of the depressing effect, the considered anions arranged in the following row: $S_2O_3^{2-} > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > CO_3^{2-} > PO_4^{3-}$.

The results of this study can be used to further study the sorption of molybdenum from real industrial solutions of carbonate leaching.

Keywords: molybdenum; carbonate solution; sorption; sorption capacity; anionic impurities.

Тұндырғыш ерітінділерден молибденнің сорбциялық экстракциясына анионды қоспалардың әсері

Е.Н. Панова, Е.Ө. Абжан*, А.К. Жүсүпова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: yenglikabzhan@gmail.com

Молибден уранның ең маңызды ілеспе металдардың бірі болып табылады. Көптеген кен орындарының рудаларында молибден мөлшері уран құрамымен салыстырылады. Уран-молибденнің күрделі кендерін өңдеу уран мен молибденнің ерітіндіге өтетін қышқылдық және сода автоклавты сілтілеу әдісіне негізделген. Қазіргі уақытта молибденді сорбциялық әдіспен ілеспе алу әзірленіп, енгізілді. Бұл жағдайда ион алмастырғыштардың уран мен молибденге қатысты сыйымдылығы ортаның тұз құрамына байланысты болады.

Бұл жұмыстың мақсаты ең көп таралған анионды қоспалардың қатысуымен BD-301G-I күшті негіздегі анионитте карбонатты сілтісіздендіру ерітіндісінен молибденнің сорбциясын зерттеу болып табылады. Аниониттің молибденге қатысты сорбциялық сыйымдылығын зерттеу сегіз сағат аралығында сорбентпен ерітіндіні араластыру кезінде статикалық жағдайларда жүргізілді. Молибден сорбциясы карбонатты ерітінділерден қоспалы компоненттердің тиісті берілген концентрацияларымен жүзеге асырылды. Зерттеу нәтижелері бойынша, депрессиялық әсердің күшіне сәйкес қарастырылған аниондарды келесі орналау қатары анықталды: $S_2O_3^{2-} > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > CO_3^{2-} > PO_4^{3-}$.

Осы зерттеудің нәтижелерін карбонатты сілтілендірудің нақты өндірістік ерітінділерінен молибденнің сорбциясын одан әрі зерттеу үшін қолдануға болады.

Түйінді сөздер: молибден; карбонатты ерітінді; сорбция; сорбциялық сыйымдылық; анионды қоспалар.

Влияние анионных примесей на сорбционное извлечение молибдена из растворов выщелачивания

Е.Н. Панова, Е.Ө. Абжан*, А.К. Жүсүпова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: yenglikabzhan@gmail.com

Молибден является одним из наиболее важных сопутствующих урану металлов. В рудах многих месторождений содержание молибдена сравнимо с содержанием урана. В основе переработки комплексных уран-молибденовых руд лежат методы кислотного и содового автоклавного выщелачивания, при котором уран и молибден переходят в раствор. В настоящее время разработано и внедрено попутное извлечение молибдена сорбционным методом. При этом емкость ионитов по отношению к урану и молибдену существенно зависит от солевого состава среды.

Целью настоящей работы является изучение сорбции молибдена из карбонатного раствора выщелачивания на анионите BD-301G-I в присутствии наиболее распространенных в промышленных растворах анионных примесей. Исследования сорбционной емкости анионита по отношению к молибдену проведены в статических условиях при перемешивании раствора с сорбентом в течение восьми ч. Сорбция молибдена осуществлялась из карбонатных растворов с соответствующими заданными концентрациями примесных компонентов. По результатам исследований установлено, что по силе депрессирующего действия рассмотренные анионы располагаются в следующий ряд: $S_2O_3^{2-} > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > CO_3^{2-} > PO_4^{3-}$.

Результаты данного исследования могут быть использованы при дальнейшем изучении сорбции молибдена из реальных промышленных растворов карбонатного выщелачивания.

Ключевые слова: молибден; карбонатный раствор; сорбция; сорбционная емкость; анионные примеси.



The effect of anionic impurities on the sorption extraction of molybdenum from leaching solutions

Y.N. Panova , Y.O. Abzhan* , A.K. Zhussupova 

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: yenglikabzhan@gmail.com

1. Introduction

The Republic of Kazakhstan is one of the world leaders in uranium mining, and more than 10% of its world reserves located in its territory. In the process of uranium leaching, molybdenum, rhenium, scandium, vanadium, selenium, rare-earth elements and other elements also pass into the solution [1]. Nowadays, not enough attention is paid to the extraction of useful associated components. Improving the complexity of the use of raw materials remains an important problem in the uranium industry [2].

Great interest is given to the complex processing of molybdenum-containing uranium ores [4, 5]. The solution to this problem is largely determined by the development of hydrometallurgical processes of joint leaching and extraction of both components from the solutions.

Production of uranium from ores with a low content is carried out by the hydrometallurgical method using sulfuric acid or carbonate-bicarbonate solutions. Uranium is extracted from productive solutions mainly by the sorption method using various synthetic ion-exchange resins [6-8]. The main methods which are used to isolate molybdenum solutions also include ion exchange, solvent extraction, membrane separation and precipitation [9-12]. The fast kinetics of metabolism and the effective desorption of soda-chloride solutions make the sorption method of extracting molybdenum from carbonate media very attractive.

It is known that carbonate leaching is characterized by a fairly high selectivity relatively to the main components, but, nevertheless, in solutions obtained by extracting uranium and molybdenum from ore, the total salt content often reaches 50 g/l. The most common anionic impurities include carbonate and bicarbonate ions, sulfates, products of incomplete oxidation of sulfides – thiosulfates and polythionates, phosphates,

arsenates, organic substances, etc. [13,14]. In industrial solutions, nitrate and chlorine ions also may be present, which are introduced into the process during the regeneration of the sorbent and as a result of the circulation of process water.

The high content of impurity anions in the solution leads to a decrease in the sorption capacity of ion exchangers for valuable components and an increase in the required number of sorption stages. From the foregoing, it follows that studying the effect of the content of various anions on the process of sorption extraction of molybdenum from leaching solutions is an urgent problem.

2. Experiment

In the present work, we studied the sorption of molybdenum from model leaching solutions with different contents carbonate and bicarbonate ions and other anions, which were considered as impurities. To prepare model solutions containing various anions, the corresponding sodium salts and ammonium molybdate were used. The concentrations of the main components and impurities were chosen taking into account their possible ratio in industrial solutions.

The promising macroporous anion exchange resin BD-301G-I (made in China) was taken as a sorbent. The anion exchange resin was converted into the chlorine-ion form by treating it with a 2 N sodium chloride solution, which is acidified to pH 1.5 with hydrochloric acid, after which the sorbent was washed with distilled water to a neutral medium and dried in air.

The study of sorption of molybdenum was carried out under static conditions with stirring of the solution. The duration of contact of the sorbent with the solution in all experiments was eight hours, which ensured the achievement of almost complete sorption equilibrium. The ratio of the sorbent sample in grams to the volume of solution in milliliters was 1:1000.

At the end of the process, the sorbent was separated from the solution by filtration through a filter paper. Sorbent and filtrate (solution) were analyzed for the content of molybdenum by induction-coupled plasma with mass separation (ICP MS).

The sorption capacity of ion exchanger A (mg/g) was calculated by the formula:

$$A = (C_{\text{init}} - C_{\text{equil}}) \cdot V/m,$$

where, C_{init} – initial concentration of molybdenum in solution, mg/l; C_{equil} – equilibrium concentration of molybdenum in solution, mg/l; V – volume of test solution, l; M – mass of sorbent, g.

3. Results and Discussion

One of the most important factors determining the most favorable conditions for the sorption extraction of molybdenum from alkaline solutions is the concentration of carbonate and bicarbonate ions. The sorption capacity of BD-301G-I anion exchange resin was studied according to molybdenum depending on the concentration of these ions in solution. Sorption was carried out from solutions with a molybdenum content of 0,4 g/l, carbonate and bicarbonate ions from 1 to 50 g/l.

The experimental data (Tables 1 and 2) show that the studied dependence is complex, especially for sorption from bicarbonate media.

The presence of a carbonate ion, even in small amounts, inhibits the sorption of molybdenum to a large extent. So, with an increase in the concentration of carbonate ions from 1 to 10 g/l, the sorption capacity of the anion exchange resin is almost halved. An increase in the concentration of bicarbonate ion to 5 g/l has a relatively small effect on the absorption of molybdenum by anion exchange resin, then their depressive effect increases sharply. With an increase in the concentration of the bicarbonate ion from 5 to 25 g/l, the anion exchange rate decreases by 70%, and at 50 g/l the sorption of molybdenum is almost completely suppressed.

Thus, comparing the inhibitory effect of CO_3^{2-} and HCO_3^- ions on the sorption of molybdenum in the technologically most widespread concentration range from 5 to 50 g/l, it should be noted that both ions significantly suppress the sorption of molybdenum. In addition, at an ion concentration of less than 25 g/l, the carbonate ion has a slightly more inhibitory effect, and at an ion concentration of more than 25 g/l, the depressant effect is more pronounced for bicarbonate ions.

Obviously, in the case of processing carbonate solutions for effective sorption of molybdenum by anion exchangers, the concentration of carbonate and bicarbonate ions should not exceed 10 g/l.

To study the effect of other anions on the sorption of molybdenum, we used a model solution containing 1 g/l of molybdenum and 25 g/l of carbonate ion.

Sulfate ion is, as a rule, an unavoidable impurity in

Table 1 – Effect of carbonate ion concentration on sorption of molybdenum

The concentration of carbonate ion, g/l	A, mg/g
0,0	126,4
1,0	120,0
2,6	101,6
5,1	85,6
10,4	61,6
15,0	56,8
25,2	47,2
50,0	32,8

Table 2 – The effect of the concentration of bicarbonate ion on the sorption of molybdenum

The concentration of bicarbonate ion, g/l	A, mg/g
0,0	126,4
1,3	100,0
3,7	98,9
5,2	78,0
10,3	56,8
15,0	42,4
25,3	23,2
49,1	8,8

solutions from carbonate leaching of uranium-molybdenum ores. Its main sources are sulfides, which are oxidized during leaching to sulfates, as well as insoluble sulfates, which can undergo an exchange decomposition process with soda ash.

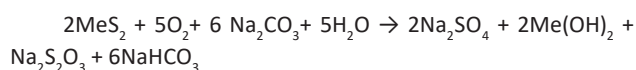
Table 3 presents data illustrating the effect of the sulfate ion on the sorption of molybdenum by BD-301G-I anion exchange resin.

Table 3 – The effect of the concentration of sulfate ion on the sorption of molybdenum

The concentration of sulfate ion, g/l	A, mg/g
0,0	73,0
1,0	67,5
2,0	61,5
5,0	51,4
10,0	39,0
15,0	30,0
25,0	21,0
50,0	18,8

As follows from the above data, a sharp drop in capacity by more than 50% is observed with an increase in the concentration of sulfate ion from 1 to 15 g/l. An increase in the concentration of sulfate ion in solution to 50 g/l leads to a decrease in the sorption capacity of anion exchange resin by molybdenum by almost 4 times.

Further, the effect of thiosulfate ion on the sorption capacity of BD-301G-I anion exchange resin for molybdenum was studied. Thiosulfate ion can be formed during carbonate leaching as a product of the incomplete oxidation of sulfide minerals:



As can be seen from the data given in Table 4, the presence of thiosulfate ions in the solution to 1 g/l reduces the capacity of anion exchange resin for molybdenum by 2 times, and a further increase in concentration to 10-15 g/l almost completely suppresses the sorption ability of the studied anion exchange resin.

Among the most important technological impurities, we also considered phosphate ion. Table 5 shows data illustrating the effect of the phosphate ion on the sorption capacity of BD-301G-I on molybdenum.

Phosphate ion, as follows from the data presented, to a much lesser extent than thiosulfate ion, depresses the sorption

Table 4 – Effect of the concentration of thiosulfate ion on the sorption of molybdenum

The concentration of thiosulfate ion, g/l	A, mg/g
0,0	73,00
0,6	42,8
1,0	37,2
5,0	14,3
10,0	7,1
15,0	4,6

Table 5 – Effect of the concentration of phosphate ion on the sorption of molybdenum

The concentration of phosphate ion, g/l	A, mg/g
0,0	73,0
0,5	72,2
0,7	70,0
0,9	68,0
1,2	67,6
2,3	65,2
4,3	64,0

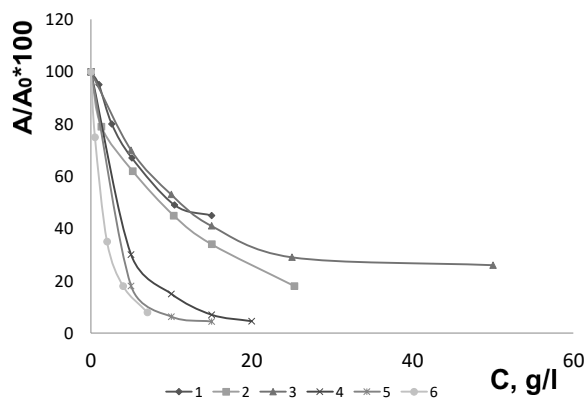


Figure 1 – The effect of impurities on the sorption capacity of anion exchange resin BD-301G-I on molybdenum: 1 – CO_3^{2-} , 2 – HCO_3^- , 3 – SO_4^{2-} , 4 – Cl^- , 5 – NO_3^- , 6 – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Table 6 – The effect of the concentration of chlorine and nitrate ions on the sorption of molybdenum

The concentration of chlorine ion, g/l	A, mg/g	The concentration of nitrate ion, g/l	A, mg/g
0,0	73,0	0,0	73,0
1,0	47,9	1,0	35,4
3,0	30,7	3,0	17,2
5,0	22,4	5,0	13,5
10,0	10,8	10,0	4,6
15,0	4,95	15,0	3,2
20,0	3,3	20,0	1,7

of molybdenum and can cause difficulties only at high concentrations.

The possibility of the presence of chlorine and nitrate ions in carbonate solutions is associated with the use of the sodium salts of these ions as regenerating solutions.

Table 6 shows data showing the effect of chlorine and nitrate ions on the sorption of molybdenum by BD-301G-I anion exchange resin.

As follows from the data presented, even at a concentration of chlorine ion of 3-5 g/l, the sorption capacity of the ion exchanger for molybdenum drops 2-3 times. Nitrate ion has an even more pronounced depressant effect. In figure 1 it is given the dependence showing the change in the relative sorption capacity A/A_0 in percent of the anion exchange resin BD-301G-I in molybdenum on the concentration of the considered impurities. Sorption capacity of BD-301G-I anion exchange resin for molybdenum in a solution of ammonium molybdate that does not contain other anions is taken as A_0 . This graph allows you to get a visual picture of the effect of various anions on the sorption of molybdate ions from carbonate solutions.

4. Conclusion

Summarizing the data on the effect of depressing impurities on the sorption of molybdenum from carbonate media, it should be noted that of all the ions examined, the products of incomplete sulfur oxidation, thiosulfate ions, which are present even in small amounts in the solution, lead to the sharpest decrease in the sorption capacity of the studied anion exchange resin.

The accumulation in the system due to the circulation of circulating solutions of such impurities as chlorine and nitrate ions, the content of which in the amount of 5 g/l reduces the capacity of molybdenum by 3.5-6 times, can lead to great complications in the process of sorption processing.

In the sorption extraction of molybdenum, the sulfate ion can also have a significant effect on the sorption properties of ion exchangers. The concentration of carbon and bicarbonate ions in the solution should not exceed 10-15 g/l.

As follows from the above data, in accordance with their inhibitory effect on the sorption of molybdenum, the considered impurities can be located in the following order: $S_2O_3^{2-} > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > CO_3^{2-} > PO_4^{3-}$.

Thus, for the successful implementation of the sorption extraction of molybdenum from carbonate solutions, it should contain the smallest possible amount of highly depressive impurities such as sulfate ion and products of incomplete oxidation of sulfur. Therefore, when processing raw materials containing a sufficient amount of sulfide minerals (up to 1-1.5%), it is necessary to introduce the operation of sulfide flotation.

To prevent a significant accumulation of chlorine (nitrate) ions in the ion exchanger system, after regeneration, it should be washed with carbonate solutions as best as possible.

To confirm the obtained data, further studies should be carried out on the sorption of molybdenum from solutions containing all these anions under dynamic conditions. This will make it possible to bring the conditions of experience as close as possible to production processes.

Acknowledgments

This article was prepared as part of a master's thesis on "Extraction of molybdenum from leaching solutions of various compositions"

References (GOST)

- 1 Laverov N.P. (ed.) Underground leaching of polyelement ores [Podzemnoye vyshchelachivaniye polielementnykh rud]. – M.: Akademiya gornykh nauk. – 1998. – 446 pp. (In Russian)
- 2 Gazaleeva G.I., Klyushnikov A.M. On the issue of leaching of associated valuable components during downhole underground leaching of uranium using oxidizing agents [K voprosu vyshchelachivaniya poputnykh tsennykh komponentov pri skvazhinom podzemnom vyshchelachivaniy urana s ispol'zovaniyem oksisliteley] // Innovative technologies for the enrichment of mineral and industrial raw materials: materials of the V Ural Mining Forum. – Yekaterinburg: Publishing House of the Ural State Municipal University, 2013. – P.180-183. (In Russian)
- 3 Gromov O.B., Dyachenko A.N., Petov D.A., Seredenko V.A. Extraction of tungsten and molybdenum from uranium-containing solutions of the sublimation production waste recovery system [Izvlacheniye vol'frama i molibdena iz uransoderzhashchikh rastvorov sistemy regeneratsii otkhodov sublimatnogo proizvodstva] // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Chemistry. – 2011. – Vol.318. – P.37-40. (In Russian)
- 4 Gorbunov V.A., Litvinenko V.G. The development of uranium ore processing technology of the Strel'tsov group of deposits [Razvitiye tekhnologiy pererabotki uranovykh rud Strel'tsovskoy gruppy mestorozhdeniy] // Mining Journal. – 2018. – Vol.7. – P.55-58. (In Russian)
- 5 Valiyev K.H., Bugubayeva A.U., Amandykova A.B., Bulayev K.H. Leaching of Uranium and Molybdenum from the Ore of the Vostok Deposit [Vyshchelachivaniye urana i molibdena iz rudy mestorozhdeniya «Vostok»] // Notes of The Tula State University. Earth Sciences [Izvestiya Tul'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Nauki O Zemle]. – 2019. – Vol.4. – P.92-98. (In Russian)
- 6 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Sadykanova S.E., Bochevskaya Y.G., Atanov O.V. Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion compositions // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol.131/132. – P.127-131.
- 7 Shokobaev N.M. Search for alternative effective ion exchangers for the extraction of uranium from productive solutions of underground borehole leaching [Poisk al'ternativnykh effektivnykh ionitov dlya izvlacheniya urana iz produktivnykh rastvorov podzemnogo skvazhinogo vyshchelachivaniya] // Mining Journal of Kazakhstan [Gornyi zhurnal Kazakhstana]. – 2014. – Vol.8. – P.30-37. (In Russian)
- 8 Akhunova A.A. Anion-exchange sorption of uranium (VI) from concentrated carbonate solutions of salts [Anionoobmennaya sorbtsiya urana (VI) iz kontsentrirrovannykh karbonatnykh rastvorov soley] // Letters of St. Petersburg State Technological Institute (Technical University) [Izvestiya Sankt-Peterburgskogo Gosudarstvennogo Tekhnologicheskogo Instituta (Tekhnicheskogo Universiteta)]. – 2014. – Vol. 23. – P. 13-15. (In Russian)
- 9 Peganov V.A., Molchanova T.V., Smirnov K.M. Sorption processes in the technology of hydrometallurgical processing

- of molybdenite concentrates [Sorbtionnyye protsessy v tekhnologii gidrometallurgicheskoy pererabotki molibdenitovykh kontsentrato] // Non-Ferrous Metals [Tsvetnye Metally]. – 2010. – Vol.12. – P.56-59. (In Russian)
- 10 Bogdanova N.F., Frolova D.A. Sorption of molybdenum by anion exchangers from model and industrial solutions [Sorbtziya molibdena anionitami iz model'nykh i promyshlennykh rastvorov] // Bulletin of St. Petersburg University. Physics and Chemistry [Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Fizika i Khimiya]. – 2012. – Vol. 1. – P.96-101. (In Russian)
- 11 Lasheen T.A., El-Ahmady M.E., Hassib H.B., Helal A.S. Hydrometallurgical routes to recovery of molybdenum from ores and mineral raw materials // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2014. – Vol.36. – P.145-173.
- 12 Shalchian H., Ferella F., Birloaga I. Recovery of molybdenum from leach solution using polyelectrolyte extraction // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol.190. – P.218-225.
- 13 Turaev N.S., Zherin I.I. Chemistry and Technology of Uranium: Textbook for High Schools [Khimiya i tekhnologiya urana: Uchebnoye posobiye dlya vuzov]. – Moscow, 2005. – 407 pp.
- 14 Sharipov H.T., Sharafutdinov U.Z. The process of bicarbonate underground leaching of uranium from high-carbonate ores // Universum: Engineering: electron. scientific journal. – 2016. – Vol.9. – P.30.

References

- 1 Laverov NP (ed.) (1998) Underground leaching of polyelement ores [Podzemnoye vyshchelachivaniye polielementnykh rud]. Akademiya gornykh nauk, Moscow, Russia. ISBN 5-7892-0026-5. (In Russian)
- 2 Gazaleeva GI, Klyushnikov AM (2013) On the issue of leaching of associated valuable components during downhole underground leaching of uranium using oxidizing agents [K voprosu vyshchelachivaniya poputnykh tsennykh komponentov pri skvazhinnom podzemnom vyshchelachivanii urana s ispol'zovaniyem okisliteley]. Proceedings of Scientific Technical Conference "Innovative technologies for the enrichment of mineral and industrial raw materials: materials of the V Ural Mining Forum". Publishing House of the Ural State Municipal University, Yekaterinburg, Russia. P.180-183. (In Russian)
- 3 Gromov OB, Dyachenko AN, Petov DA, Seredenko VA (2011) Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Chemistry 318:37-40.
- 4 Gorbunov VA, Litvinenko VG (2018) Mining Journal 7:55-58. <http://doi.org/10.17580/gzh.2018.07.10>
- 5 Valiyev KH, Bugubayeva AU, Amandykova AB, Bulayev KH (2019) Notes of The Tula State University. Earth Sciences [Izvestiya Tul'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Nauki O Zemle] 4:92-98. (In Russian)
- 6 Zagorodnyaya AN, Abisheva ZS, Sharipova A S, Sadykanova S E, Bochevskaya Y G, Atanova OV (2013) Hydrometallurgy 131-132:127-131. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.003>
- 7 Shokobaev NM (2014) Mining Journal of Kazakhstan [Gornyi zhurnal Kazakhstana] 8:30 -37. (In Russian)
- 8 Akhunova AA (2014) Letters of St. Petersburg State Technological Institute (Technical University) [Izvestiya Sankt-Peterburgskogo Gosudarstvennogo Tekhnologicheskogo Instituta (Tekhnicheskogo Universiteta)] 23:13-15. (In Russian)
- 9 Peganov VA, Molchanova TV, Smirnov KM (2010) Non-ferrous metals [Tsvetnye Metally] 12:56-59. (In Russian)
- 10 Bogdanova NF, Frolova DA (2012) Bulletin of St. Petersburg University. Physics and Chemistry [Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta. Fizika i Khimiya] 1:96-101. (In Russian)
- 11 Lasheen TA, El-Ahmady ME, Hassib HB, Helal AS (2014) Min Proc Ext Met Rev 36:145-173. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.868347>
- 12 Shalchian H, Ferella F, Birloaga I (2018) Hydrometallurgy 190:218-225. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105167>
- 13 Turaev NS, Zherin II (2005) Chemistry and Technology of Uranium: Textbook for High Schools [Khimiya i tekhnologiya urana: Uchebnoye posobiye dlya vuzov]. Moscow, Russia. (In Russian)
- 14 Sharipov HT, Sharafutdinov UZ (2016) Universum: Engineering: electron. scientific journal 9:30.

Получение люминесцентного материала на основе $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$, легированного ионами тербия и европия

Ж.К. Оразов¹, А.К. Болатов^{1*},
Н.Г. Кононова², В.С. Шевченко²,
К.А. Кох^{2,3}, Б.М. Уралбеков¹,
А.Б. Кузнецов², А.Е. Кох²

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*E-mail: assetbolatov@gmail.com

Новый люминесцентный материал на основе сложного бората $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$, легированный ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , получен методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Методом рентгенофазового анализа показано, что $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой R-3m и изотипно минералу бючлииту $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Кристаллическая структура люминофора является слоистой, сформированной из $[\text{BO}_3]$ треугольников, $[\text{YO}_6]$ октаэдров, $[\text{BaO}_9]$ и $[\text{NaO}_9]$ полиэдров. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки составляют для $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$: $a=5,3510(6)\text{ \AA}$, $c=17,9338(3)\text{ \AA}$, $V=444,71(2)\text{ \AA}^3$. Исследованы люминесцентные свойства $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$.

Ключевые слова: $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$; кристаллическая структура; легирование; люминесцентный материал.

Тербий және европий иондарымен легирленген $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ негізіндегі люминесцентті материалды алу

Ж.Қ. Оразов¹, А.Қ. Болатов^{1*},
Н.Г. Кононова², В.С. Шевченко²,
К.А. Кох^{2,3}, Б.М. Уралбеков¹,
А.Б. Кузнецов², А.Е. Кох²

¹Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²В.С. Соболев атындағы геология және минералогия институты, Новосібір, Ресей

³Новосібір мемлекеттік университеті, Новосібір, Ресей

*E-mail: assetbolatov@gmail.com

Tb^{3+} және Eu^{3+} иондарымен легирленген, $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ күрделі боратына негізделген жаңа люминесцентті материал жоғары температуралы қатты фазалы синтез нәтижесінде алынды. Рентгендік дифракциялық талдау әдісін қолдана отырып, $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ қосылысы тригональдық жүйеде R-3m кеңістік тобымен кристалданатыны және бючлиит минералына $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ изотипті екені көрсетілді. Люминофордың кристалдық құрылымы қабатталған, $[\text{BO}_3]$ үшбұрыштарынан, $[\text{YO}_6]$ октаэдрлерден, $[\text{BaO}_9]$ және $[\text{NaO}_9]$ полиэдрлерден құрылған. $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ үшін есептелген бірлік ұяшық параметрлері келесідей болды: $a=5,3510(6)\text{ \AA}$, $c=17,9338(3)\text{ \AA}$, $V=444,71(2)\text{ \AA}^3$. $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ қосылысының люминесценттік қасиеттері зерттелді.

Түйін сөздер: $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$; кристалдық құрылым; легирлеу; люминесцентті материал.

Obtaining of luminescent material based on $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ doped with terbium and europium ions

Zh.K. Orazov¹, A.K. Bolatov^{1*},
N.G. Kononova², V.S. Shevchenko²,
K.A. Koh^{2,3}, B.M. Uralbekov¹,
A.B. Kuznetsov², A.E. Koh²

¹Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia

³Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia




*E-mail: assetbolatov@gmail.com

A new luminescent material based on complex borate $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ doped with Tb^{3+} and Eu^{3+} ions was obtained by high-temperature solid-state synthesis. Using X-ray diffraction analysis it was shown that $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ crystallizes in trigonal system with the space group R-3m and isotypic with the mineral buetschliit $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. The crystal structure of the phosphor is layered, formed from $[\text{BO}_3]$ triangles, $[\text{YO}_6]$ octahedra, $[\text{BaO}_9]$ and $[\text{NaO}_9]$ polyhedra. The calculated unit cell parameters for $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ are: $a=5.3510(6)\text{ \AA}$, $c=17.9338(3)\text{ \AA}$, $V=444.71(2)\text{ \AA}^3$. The luminescent properties of $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ were studied.

Keywords: $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2:0,07\text{Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$; crystal structure; doping; luminescent material.



Получение люминесцентного материала на основе $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$, легированного ионами тербия и европия

Ж.К. Оразов¹ , А.К. Болатов^{1*} , Н.Г. Кононова², В.С. Шевченко², К.А. Кох^{2,3}, Б.М. Уралбеков¹ , А.Б. Кузнецов², А.Е. Кох²

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*E-mail: assetbolatov@gmail.com

1. Введение

Соединения боратов редкоземельных элементов применяются в качестве нелинейно-оптических (НЛО) материалов, люминофоров и др. [1-3]. В настоящее время синтезировано множество боратов в двойных, тройных и четверных системах [4-6].

При исследовании четверной системы $\text{R}_2\text{O}_3\text{-MeO-M}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ открыты новые функциональные бораты (где, М – щелочной металл, Me – щелочноземельный металл, R – редкоземельный элемент), в том числе, бораты с люминесцентными свойствами. Также, в системе $\text{R}_2\text{O}_3\text{-MeO-M}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ был открыт ряд новых соединений, а именно: $\text{M}_2\text{BaYB}_6\text{O}_{12}$ (M = Rb, Cs) [7], $\text{LiCaTb}_5(\text{BO}_3)_6$ [8], $\text{LiSrTb}_2(\text{BO}_3)_3$ [9] и $\text{LiCdRe}_5(\text{BO}_3)_6$ [10], которые являются потенциальными магнитооптическими материалами; соединения $\text{K}_7\text{M}^{\text{II}}\text{RE}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ [11,12] и $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ [13-14] были предложены в качестве потенциальных НЛО материалов.

Опубликованный авторами обзор по боратам в системе $\text{M}_2\text{O-BaO-R}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [15] показал, что имеется большой потенциал в поиске перспективных люминесцентных соединений на основе $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$. Эти боратные соединения являются подходящими матрицами для различных легирующих ионов благодаря наличию I, II, III-валентных позиций в структуре (катионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов). Наличие катионов-разбавителей в структуре боратов обеспечивает

оптимальное расстояние между люминесцентными центрами, что приводит к уменьшению концентрационного тушения люминесценции. Кроме того, указанные материалы обладают относительно высокими показателями механической прочности и химической устойчивости [15-19].

В данной работе новый люминесцентный материал на основе сложного бората $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ (далее по тексту NBY), легированный ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} (далее по тексту $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$), получен высокотемпературным твердофазным синтезом. Параметры элементарной ячейки полученного соединения уточнены методом Le Bail по данным рентгеновской дифрактометрии на порошке. Приводятся люминесцентные свойства этого материала.

2. Эксперимент

2.1 Подготовка образцов

Соединение $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ было синтезировано двухстадийной высокотемпературной твердофазной реакцией по методике, описанной в патенте [20]. BaCO_3 (99,9%), Na_2CO_3 (99,9%), Y_2O_3 (99,9%), H_3BO_3 (99,5%), Eu_2O_3 (99,99%) и Tb_4O_7 (99,99%) (предоставленные Chemcraft, Россия) использовали в качестве исходных материалов.

Стехиометрические количества прекурсоров были взвешены на аналитических весах, тщательно измельчены и гомогенизированы в агатовой ступке. В дальнейшем смесь помещали в платиновый тигель, проводили предварительный нагрев при 700 °С в течение 12 ч, а после

перетерали в ступке. Конечную реакцию проводили при температуре, которую определяли путем пошагового повышения температуры на 50°C, начиная от 750°C, на каждой ступени температуру выдерживали в течение 12 ч. Твердофазный синтез проводили в однозонной нагревательной установке (Лаборатория роста кристаллов, ИГМ СО РАН, Россия). После охлаждения печи до комнатной температуры продукты реакции были растерты в порошок и проанализированы методом РФА.

2.1 Исследование и описание образцов

Фазовый анализ и параметры элементарной ячейки легированного бората были определены методом рентгеновской дифракции на порошке с использованием дифрактометра Miniflex 600 (Япония), работающий на $\text{CuK}\alpha$ излучении, с диапазоном сканирования от 5° до 80°, шаг сканирования 0,02°/шаг, а также с использованием метода Le Bail. Спектры фотолюминесценции (PL) и возбуждения (PLE) были получены с использованием спектрофлуориметра с ксеноновой лампой SOLAR CM 2203 (Беларусь).

3. Результаты и обсуждения

3.1 Кристаллическая структура

На рисунках 1-2 представлены результаты порошкового РФА и уточнения параметров кристаллической решетки, согласно которым исследуемый образец $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ изоструктурен $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ (далее по

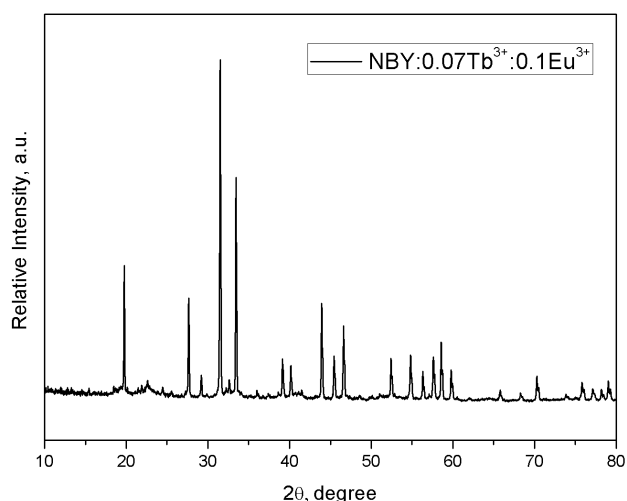


Рисунок 1 – Рентгендифрактограмма $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$

тексту KBaY), изотипный с минералом бюклиитом $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, и кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}m$ [21-22]. Следует также отметить наличие примесных фаз $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ со структурой NBY , кристаллизующейся в тригональной системе с пространственной группой $R\bar{3}$ [15-18], в количестве 4% и оксида иттрия в количествах меньше 1%.

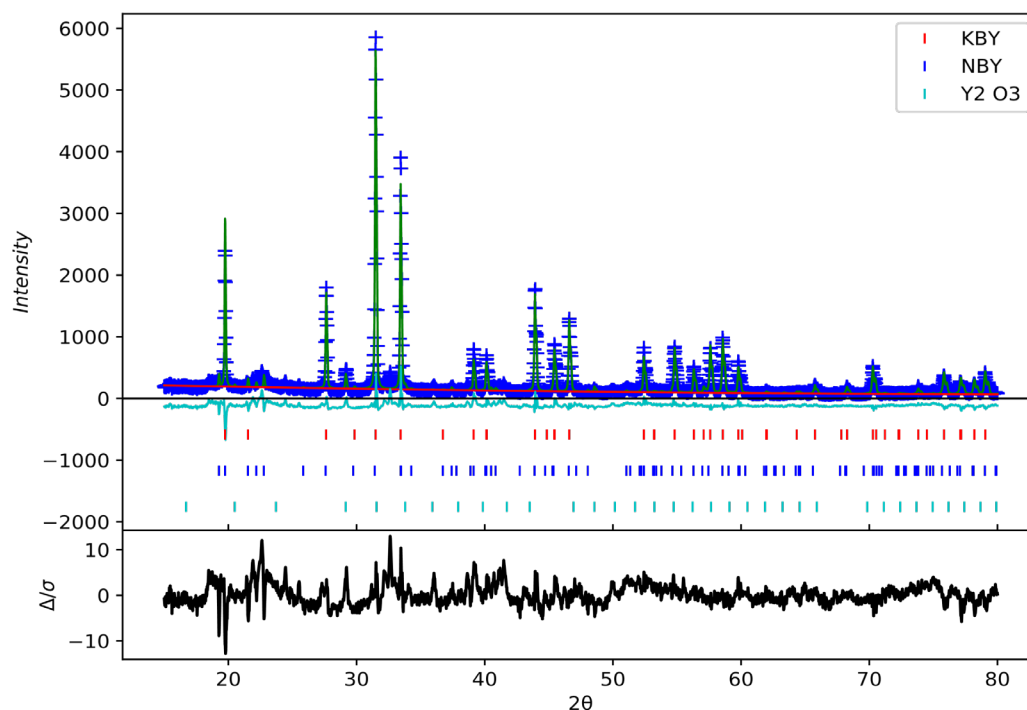


Рисунок 2 – Экспериментальная (синяя) и рассчитанная (зеленая) рентгенограммы и их разностный профиль (голубой) для рентгенограммы $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ по методу Ли Бэйла с использованием программы GSAS

Структура $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ слоистая, состоящая из сдвоенных слоев плоских BO_3 треугольников, соединенных в двумерный каркас редкоземельными атомами, которые, в свою очередь, образуют октаэдр путем координирования с 6 атомами O. Двухслойный пакет $\{\text{M}[\text{A}(\text{BO}_3)_2]\}$ является базисным строительным блоком данного класса структур. Прототипом можно считать борат $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ [23], в нем нейтральные по заряду пакеты $\{\text{Mg}[\text{Ba}(\text{BO}_3)_2]\}$ упакованы в ромбоэдрической ячейке в шестислойную укладку. В структуре $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ катионы Ba^{2+} и Na^+ координированы с 9 атомами O и разупорядочены по A-позициям, в результате структура характеризуется шестислойным с-периодом.

Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки составляют для $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$: $a=5,3510(6)$ Å, $c=17,9338(3)$ Å, $V=444,71(2)$ Å³. Для структурной модификации NBY параметры элементарной ячейки: $a=5,3508(5)$ Å, $c=35,9899(2)$ Å, $V=892,40(1)$ Å³.

3.2 Люминесцентные свойства

В спектре возбуждения наблюдается широкая полоса в диапазоне от 200 до 300 нм с максимумом около 246 нм, которая обусловлена $4f \rightarrow 5d$ электронным переходом в ионе Tb^{3+} . Кроме того, наличие полос в спектре возбуждения $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ объясняется переносом заряда между атомами в ковалентной связи $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$, т.е. с переходом электрона с орбитали кислорода на орбиталь европия $4f^6$. Линии в более длинноволновой области спектра связаны с переходами внутри иона Eu^{3+} , которые могут быть приписаны переходам ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (рисунок 3) [21, 24-27].

Спектры люминесценции соединения $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$ показывают интенсивное характеристическое зеленое и красное свечения (рисунок 4). Спектр фотолюминесценции, возбуждаемый длиной волны 246 нм, состоит из полос при 475-490 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 542 и 552 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$), 590 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$) и 620 нм (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$), обусловленных хорошо известными переходами атомных термов тербия ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=6, 5, 4, 3$). Кроме того, в спектре люминесценции наблюдаются характеристические линии эмиссии иона Eu^{3+} , соответствующих переходам электронов внутри $4f$ -оболочки при 590 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 612 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 664 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$), 678 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) и 696 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$).

4. Заключение

Высокотемпературным твердофазным методом был получен новый люминесцентный материал состава $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$, определены его параметры кристаллической структуры и люминесцентные свойства. Наличие линий на в спектре люминесценции, характерных ионам тербия (в области 500-550 нм) и европия (в области 600-650 нм), подтверждает внедрение этих ионов в матрицу NBY, и дает возможность получения новых перспективных люминофоров от красного до зеленого

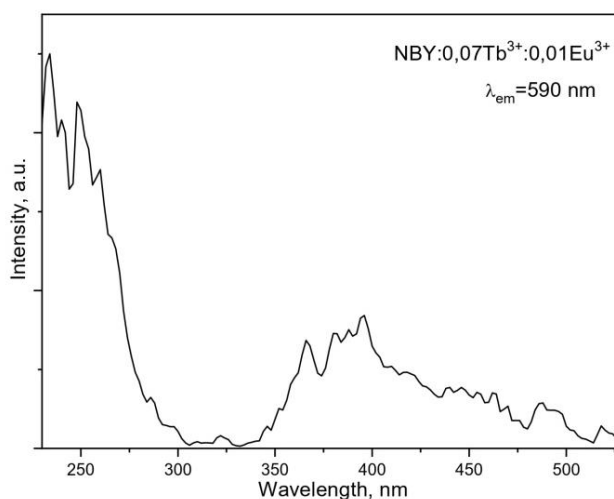


Рисунок 3 – Спектр возбуждения для $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$, при длине волны испускания 590 нм

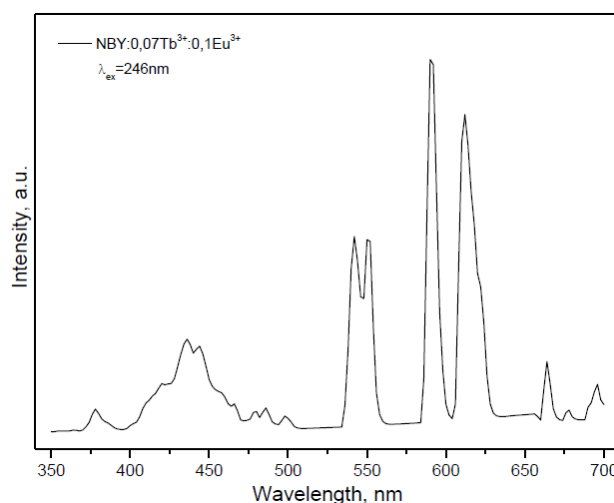


Рисунок 4 – Спектр люминесценции $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$, при длине волны возбуждения $\lambda=246$ нм

цвета свечения для изготовления диодных ламп. В дальнейшем планируется детальное изучение механизма передачи энергии между люминесцентными центрами в $\text{NBY:0,07Tb}^{3+}:0,1\text{Eu}^{3+}$.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан по теме: ИРН AP05130794 "Новые редкоземельные бораты: синтез, кристаллохимические особенности, оптические свойства".

Литература

- 1 Chen C., Wu Y., Jiang A., Wu B., You G., Li R., Lin S. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 // *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*. – 1989. – Vol.6, Is.4. – P.616-621.
- 2 Cheng L.K., Bosenberg W., Tang C.L. Growth and characterization of low temperature phase barium metaborate crystals // *Journal of Crystal Growth*. – 1988. – Vol.89, Is.4. – P.553-559.
- 3 Jiang H., Li J., Wang J., Hu X., Liu H., Teng B., Zhang C., Dekker P., Wang P. Growth of $\text{Yb:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals and their optical and self-frequency-doubling properties // *Journal of crystal growth*. – 2001. – Vol.233, Is.1. – P.248-252.
- 4 Wang D.Y., Chen T.M., Cheng B.M. Host sensitization of Tb^{3+} ions in tribarium lanthanide borates $\text{Ba}(3)\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Lu}$ and Gd) // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol.51, Is.5. – P.2961-2965.
- 5 Wu Y., Ding D., Pan S., Yang F., Ren, G. Luminescence characteristics of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3$ solid solution single crystals grown by Czochralski method // *Optical Materials*. – 2011. – Vol.33, Is.4. – P.655-659.
- 6 Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Rashchenko S.V., et al. Growth and crystal structure of $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ borate and its Tb^{3+} doped green-emitting phosphor // *Journal of Luminescence*. – 2020. – Vol.217. – P.116755.
- 7 Chen X., Zhang F., Shi Y., Sun Y., Yang Z., Pan, S. $\text{MBaYB}_6\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$): two new rare-earth borates with large birefringence and short ultraviolet cutoff edges // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol.47, Is.3. – P.750-757.
- 8 Li R. K., Wu C. C., Xia M. J. $\text{LiCaTb}_5(\text{BO}_3)_6$: A new magneto-optical crystal promising as Faraday rotator // *Optical Materials*. – 2016. – Vol.62. – P.452-457.
- 9 Chen P., Xia M., Li R. K. A terbium rich orthoborate $\text{LiSrTb}_2(\text{BO}_3)_3$ and its analogues // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol.39, Is.12. – P.9389-9395.
- 10 Xia M., Zhai K., Lu J., Sun Y., Li R.K. Orthoborates $\text{LiCdRE}_5(\text{BO}_3)_6$ ($\text{RE} = \text{Sm-Lu}$ and Y) with Rare-Earth Ions on a Triangular Lattice: Synthesis, Crystal Structure, and Optical and Magnetic Properties // *Inorganic chemistry*. – 2017. – Vol.56, Is.14. – P.8100-8105.
- 11 Mutailipu M., Xie Z., Su X., Zhang M., Wang Y., Yang Z., Pan S. Chemical cosubstitution-oriented design of rare-earth borates as potential ultraviolet nonlinear optical materials // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – Vol.139, Is.50. – P.18397-18405.
- 12 Xie Z., Mutailipu M., He G., Han G., Wang Y., Yang Z., Pan S. A series of rare-earth borates $\text{K}_7\text{MRE}_2\text{B}_{15}\text{O}_{30}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) with large second harmonic generation responses // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol.30, Is.7. – P.2414-2423.
- 13 Kuznetsov A.B., Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., et al. Flux growth and optical properties of $\text{K}_7\text{CaY}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ nonlinear crystal // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol.107. – P.333-338.
- 14 Kuznetsov A.B., Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., et al. Nonlinear optical crystals $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Yb}$), growth and properties // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – Vol.519. – P.54-59.
- 15 Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., et al. Novel compounds in the $\text{MMER}(\text{BO}_3)_2$ borate family ($\text{M} = \text{alkali metal}, \text{Me} = \text{alkaline earth metal}, \text{R} = \text{rare-earth element}$): Syntheses, crystal structures and luminescent properties // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol.216. – ID.116712.
- 16 Seryotkin Y.V., Bakakin V.V., Kokh A.E., Kononova N.G., Svetlyakova T.N., et al. Synthesis and crystal structure of new layered $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ orthoborates // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – Vol.183, Is.5. – P.1200-1204.
- 17 Svetlyakova T.N., Kokh A.E., Kononova N.G., Fedorov P.P., Rashchenko S.V., Maillard A. Search for compounds of the $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ family ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$, and Yb) and the new $\text{NaBaYb}(\text{BO}_3)_2$ orthoborate // *Crystallography Reports*. – 2013. – Vol.58, Is.1. – P.54-60.
- 18 Kononova N., Shevchenko V., Kokh A., Nabeeva T., Chapron D., Maillard A., et al. Synthesis of New Isostructural Orthoborates $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ with $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Lu // *Materials Research*. – 2016. – Vol.19, Is.4. – P.834-838.
- 19 Kokh A., Kononova N., Shevchenko V., Seryotkin Y., Bolatov A., Abdullin K., et al. Syntheses, crystal structure and luminescence properties of the novel isostructural $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$ with $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tb}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol.711. – P.440-445.
- 20 Евразийский Патент №025559. Фотолюминесцентный материал редкоземельного ортобората и способ его получения/ Кох А.Е., Кононова Н.Г., Шевченко В.С., Сереткин Ю.В., Болатов А.К., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.; опубл. 30.01.2017, Бюл. Is.1'2017. – 557 с.
- 21 Gao J., Song L., Hu X. A buetschliite-type rare-earth borate, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ // *Solid State Sciences*. – 2011. – Vol.13, Is.1. – P.115-119.
- 22 Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh A.E., Bolatov A.K., Uralbekov B.M., et al. Synthesis of two new orthoborates $\text{KBaPr}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{KBaNd}(\text{BO}_3)_2$ // *Crystal Research and Technology*. – 2017. – Vol.52, Is.8. – P.1700024.
- 23 Akella A., Keszler D. A. Structure and Eu^{2+} luminescence of dibarium magnesium orthoborate // *Materials research bulletin*. – 1995. – Vol.30, Is.1. – P.105-111.
- 24 Tang H., Li Y., Yang R., Gao W. Phase formations and red-luminescence enhancement of Eu^{3+} -activated $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ phosphors // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol.208. – P.253-258.
- 25 Geng W., Zhou X., Ding J., Wang Y. $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$: Ce^{3+} , Tb^{3+} : A novel sharp green-emitting phosphor used for WLED and FEDs // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol.101, Is.10. – P.4560-4571.

- 26 Peng Y., Lian Z., Zhang L., Shen G., Wang X., Yan Q. Ce³⁺/Tb³⁺ co-doped KBaY (BO₃)₂: A color-tunable blue-green phosphor for near-UV white LEDs // *Materials Express*. – 2014. – Vol.4, Is.6. – P.533-538.
- 27 Freidzon A.Y., Kurbatov I.A., Vovna V.I. Ab initio calculation of energy levels of trivalent lanthanide ions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol.20, Is.21. – P.14564-14577.

References

- 1 Chen C, Wu Y, Jiang A, Wu B, You G, et al (1989) *J Opt Soc Am B* 6:616-621. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.6.000616>
- 2 Cheng LK, Bosenberg W, Tang CL (1988) *J Cryst Growth* 89:553-559. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90218-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90218-7)
- 3 Jiang H, Li J, Wang J, Hu XB, Liu H, Teng B, Wang P (2001) *J Cryst Growth* 233:248-252. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01562-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01562-7)
- 4 Wang DY, Chen TM, Cheng BM (2012) *Inorg Chem* 51:2961-2965. <https://doi.org/10.1021/ic202241h>
- 5 Wu Y, Ding D, Pan S, Yang F, Ren G (2011) *Opt Mater* 33:655-659. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.024>
- 6 Kuznetsov AB, Kokh KA, Kononova NG, Shevchenko VS, Rashchenko SV, et al (2020) *J Lumin* 217:116755. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116755>
- 7 Chen X, Zhang F, Shi Y, Sun Y, Yang Z, Pan S (2018) *Dalton Trans* 47:750-757. <https://doi.org/10.1039/C7DT04223J>
- 8 Li RK, Wu CC, Xia MJ (2016) *Opt Mater* 62:452-457. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.025>
- 9 Chen P, Xia M, Li RK (2015) *New J Chem* 39:9389-9395. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01913C>
- 10 Xia M, Zhai K, Lu J, Sun Y, Li RK (2017) *Inorg Chem* 56:8100-8105. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00756>
- 11 Mutailipu M, Xie Z, Su X, Zhang M, Wang Y, Yang Z, Pan S (2017) *J Am Chem Soc* 139:18397-18405. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11263>
- 12 Xie Z, Mutailipu M, He G, Han G, Wang Y, Yang Z, Pan S (2018) *Chem Mater* 30:2414-2423. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00491>
- 13 Kuznetsov AB, Ezhov DM, Kokh KA, Kononova NG, Shevchenko VS, et al (2018) *Mater Res Bull* 107:333-338. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.037>
- 14 Kuznetsov AB, Ezhov DM, Kokh KA, Kononova NG, Shevchenko VS, et al (2019) *J Cryst Growth* 519: 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.05.007>
- 15 Uralbekov B, Shevchenko V, Kuznetsov A, Kokh A, Kononova N, et al (2019) *J Lumin* 216:116712. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116712>
- 16 Seryotkin YV, Bakakin VV, Kokh AE, Kononova NG, Svetlyakova TN, et al (2010) *J Solid State Chem* 183:1200-1204. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.005>
- 17 Svetlyakova TN, Kokh AE, Kononova NG, Fedorov PP, Rashchenko SV, Maillard A (2013) *Crystallogr Rep* 58:54-60. <https://doi.org/10.1134/S1063774513010136>
- 18 Kononova N, Shevchenko V, Kokh A, Nabeeva T, Chapron D, et al (2016) *Mater Res* 19:834-838. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0081>
- 19 Kokh AE, Kononova NG, Shevchenko VS, Seryotkin YV, Bolatov AK, et al (2017) *J Alloys Comp* 711:440-445. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.322>
- 20 Eurasian Patent №025559. The photoluminescent material of rare-earth orthoborate and method for its production [Fotolyuminescentnyy material redkozemel'nogo ortoborata i sposob yego polucheniya]/ Kokh AE, Kononova NG, Shevchenko VS, Seryotkin YV, Bolatov AK, Uralbekov BM, Burkitbayev M: published 30.01.2017, № 1'2017. (In Russian)
- 21 Gao J, Song L, Hu X, Zhang D (2011) *Solid State Sci* 13:115-119. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.10.021>
- 22 Kononova NG, Shevchenko VS, Kokh AE, Bolatov AK, Uralbekov BM, et al (2017) *Cryst Res Technol* 52:1700024. <https://doi.org/10.1002/crat.201700024>
- 23 Akella A, Keszler DA (1995) *Mater Res Bull* 30:105-111. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)00113-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)00113-8)
- 24 Tang H, Li Y, Yang R, Gao W (2019) *J Lumin* 208:253-258. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.058>
- 25 Geng W, Zhou X, Ding J, Wang Y (2018) *J Am Ceram Soc* 101:4560-4571. <https://doi.org/10.1111/jace.15693>
- 26 Peng Y, Lian Z, Zhang L, Shen G, Wang X, Yan Q (2014) *Mater Express* 4:533-538. <https://doi.org/10.1166/mex.2014.1195>
- 27 Freidzon AY, Kurbatov IA., Vovna VI (2018) *Phys Chem Chem Phys* 20:14564-14577. <https://doi.org/10.1039/C7CP08366A>

Гидрогели на основе хитозана и их применение в медицине

Г.К. Абилова^{1,2*}, Д.Н. Махаева¹,
Г.С. Ирмухаметова¹, В.В. Хуторянский³

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Актюбинский государственный региональный университет имени К. Жубанова, Актюбе, Казахстан

³Университет Рединга, Рединг, Великобритания

*E-mail: guzelab82@mail.ru

Хитозан – природный биополимер, полисахарид, продукт деацетилирования хитина. Хитозан является нетоксичным, биосовместимым и биodeградируемым полимером, обладающим высокой биологической активностью и устойчивостью в природной среде. Кроме того, хитозан является недорогим веществом, который получают из природных возобновляемых ресурсов. Благодаря всем этим свойствам, хитозан широко применяется в практической медицине, например, в виде гидрогелевых лекарственных форм в сочетании с природными и синтетическими полимерами.

Данный обзор посвящен полимерным гидрогелевым материалам на основе хитозана. Особое внимание уделено получению и применению раневых покрытий на его основе для лечения и быстрого заживления дефектов кожного покрова. Применение гидрогелевых раневых покрытий на основе полисахарида позволяет создавать защитную оболочку на поверхности различных ран, пролонгированно доставлять к ним антибактериальные агенты, пептиды и другие активные вещества, что существенно повышает эффективность их лечения. Описаны бактерицидные и сорбционные свойства гидрогелей на основе хитозана, установленные в экспериментальных и клинических исследованиях.

Ключевые слова: гидрогели; хитозан; доставка лекарств; раневые покрытия.

Хитозан негізіндегі гидрогельдер және олардың медицинада қолданылуы

Г.К. Абилова^{1,2*}, Д.Н. Махаева¹,
Г.С. Ирмухаметова¹, В.В. Хуторянский³

¹Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Қ. Жубанов атындағы Ақтөбе өңірлік мемлекеттік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

³Рединг университеті, Рединг, Ұлыбритания

*E-mail: guzelab82@mail.ru

Хитозан – табиғи биополимер, полисахарид, хитинді деацетилдендіру арқылы алынатын өнім. Хитозан – улы емес, биоүйлесімді және биоыдырайтын полимер, биологиялық белсенділігі және қоршаған ортаға қатысты тұрақтылығы жоғары болып келеді. Сонымен қатар, хитозан табиғи жаңартылатын ресурстардан алынатын арзан зат болып табылады. Осы қасиеттеріне байланысты хитозан практикалық медицинада кеңінен қолданылады, мысалы, табиғи және синтетикалық полимерлермен әртүрлі гидрогельді дәрілік формаларды түзеді.

Бұл шолу хитозан негізіндегі полимерлі гидрогельді материалдарға арналған. Тері ақауларын емдеу және тез сауықтыру үшін осы негіздегі жарақаттық төсемдерді алуына және қолдануына ерекше көңіл бөлінді. Полисахарид негізіндегі жарақаттық төсемдерді қолдану әртүрлі жаралардың бетіне қорғаныс қабатын құруға, антибактериалды агенттерді, пептидтер мен басқа да белсенді заттарды ұзақ уақыт бойы жеткізуге мүмкіндік береді, сонымен қатар емдеу эффективтілігін елеулі арттырады. Хитозан негізіндегі гидрогельдердің тәжірибелік және клиникалық зерттеулердегі бактерицидті және сорбциялық қасиеттері сипатталған.

Түйін сөздер: гидрогельдер; хитозан; дәрі-дәрмек жеткізу; жараларды таңу.

Chitosan based hydrogels and their use in medicine

G.K. Abilova^{1,2*}, D.N. Makhayeva¹,
G.S. Irmukhametova¹, V.V. Khutoryanskiy³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²K. Zhubanov Aktobe Regional State University, Aktobe, Kazakhstan

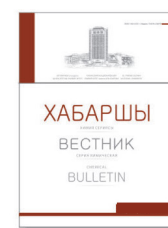
³University of Reading, Reading, United Kingdom

*E-mail: guzelab82@mail.ru

Chitosan is a natural biopolymer, polysaccharide, a product of chitin deacetylation. Chitosan is a non-toxic, biocompatible and biodegradable polymer with high biological activity and stability in the environment. In addition, chitosan is obtained from natural renewable resources and is an inexpensive substance. Due to all these properties, chitosan is widely used in practical medicine, for example, in the form of hydrogel dosage forms in combination with natural and synthetic polymers.

This review is focused on polymer hydrogel materials based on chitosan. Special attention is paid to the preparation and use of wound dressings for the treatment of wounds of various etiologies. The use of hydrogel wound dressings based on this polysaccharide allows to create a protective shell on the surface of various wounds, to prolong delivery of antibacterial agents, peptides and other active substances, which significantly increases the effectiveness of therapy. Bactericidal and sorption properties of chitosan-based hydrogels established in experimental and clinical studies are discussed.

Keywords: hydrogels; chitosan; drug delivery; wound dressings.



Гидрогели на основе хитозана и их применение в медицине

Г.К. Абилова^{1,2*} , Д.Н. Махаева¹ , Г.С. Ирмухаметова¹ , В.В. Хуторянский³ 

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Актюбинский государственный региональный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан

³Университет Рединга, Рединг, Великобритания

*E-mail: guzelab82@mail.ru

1. Введение

Одной из главных задач, которую ставит перед собой современная фармацевтическая промышленность является создание новых лекарственных форм на основе биополимеров, в том числе содержащих препараты с высокой терапевтической активностью [1].

Сегодня ведется поиск не только наиболее устойчивых лекарственных форм, но и возможности контролируемого высвобождения лекарственных средств (ЛС) и их таргетную доставку к месту патологического процесса. Контролируемая адресная доставка и высвобождение лекарственных средств позволяет управлять терапевтическим эффектом, избегать передозировки и нежелательного побочного действия, увеличить длительность лечебного эффекта и параллельно уменьшить количество применяемых лекарственных средств и вредное воздействие на организм в целом [2].

Существенный вклад в развитии контролируемой доставки лекарственных веществ сыграли гидрогели благодаря их превосходным свойствам, таким как нетоксичность, биосовместимость, биоразлагаемость, чувствительность к окружающей среде, гидрофильность, гибкость и т.д. [3-5].

Гидрогели – это особая группа полимеров ионного или нейтрального характера, структура которых представляет собой поперечно сшитые сетки. Такие сетки могут быть образованы посредством ковалентных связей между макромолекулами силами различной природы, либо силами физической природы, такими как водородные связи, ионные взаимодействия, образование кристаллических узлов сшивания. Образовавшаяся трехмерная сетка может удерживать большое количество воды или биологических жидкостей по отношению к их сухому весу,

сохраняя при этом свою форму [6]. Тип сетки и плотность поперечных связей определяют набухающую способность гидрогелей. Гидрогели могут быть механически прочными и стабильными или со временем разрушаться вплоть до полного растворения полимера.

Гидрогелевые матрицы на основе природных и синтетических полимеров представляют собой мягкие и пористые материалы, напоминающие биологические ткани. На их основе разрабатывают новые изделия для биотехнологии, тканевой инженерии и медицины в виде материалов различной физической формы и назначения (матрицы для выращивания клеток, носители для иммобилизации ферментов, системы с контролируемым выделением лекарственных соединений, раневые повязки) [7]. Диффузия веществ, вовлеченных в гидрогель, зависит от размеров сетки в матрице геля. Размер пор в свою очередь, зависит от нескольких параметров: от степени сшивки, химической структуры составляющих мономеров или полимеров, и интенсивности внешних факторов [8].

Большой интерес к гидрогелям берет начало с 1960 года, когда Wichterle и Lim впервые получили сшитые гидрогели на основе 2-гидроксиэтилметакрилата, которые нашли широкое применение в качестве контактных линз, саморассасывающих нитей для хирургических швов, носителей лекарственных средств и др [9]. В 1980-х годах Lim и Sun представили микрокапсулы альгината кальция для применения в клеточной инженерии [10].

На сегодняшний день гидрогели также применяются в качестве локальных или трансдермальных систем доставки лекарств, а также в качестве перевязочных материалов, т.к. они являются идеальной клеточной средой для роста и дифференциации клеток [11].

2. Современные раневые покрытия: преимущества и недостатки

Рана является результатом физических, химических, механических или термических повреждений. Естественный процесс заживления кожи является сложным и непрерывным. Заживление ран – это особый биологический путь, связанный с общим явлением роста и регенерации тканей. Он прогрессирует через ряд взаимосвязанных и соответствующих стадий, в которых различные клеточные и матричные компоненты действуют совместно для восстановления целостности поврежденной ткани и замещения утраченной ткани [12]. Нарушения кожного покрова сопровождаются болезненными ощущениями, оголенные подкожные участки способствует свободному проникновению инфекций. В настоящее время важнейшим путем эффективного лечения нарушений кожного покрова является использование материалов, защищающих пораженный участок и способствующих быстрому заживлению.

Раневые покрытия являются своеобразной лекарственной формой для лечения пациентов с дефектом кожного покрова. До 1960-х годов раневые повязки рассматривались лишь как, так называемые, пассивные продукты с минимальной ролью в процессе заживления. Winter и др. инициировали концепцию активного вовлечения раневой повязки в создание и поддержание оптимальной среды для восстановления раны. Это осознание привело к переходу раневых повязок из традиционных пассивных материалов в функциональные активные повязки. Благодаря взаимодействию с раной функциональные активные повязки создают и поддерживают влажную среду для заживления раны [13].

Независимо от типа травмы кожи (ожог, диабетическая стопа или операционный разрез), применение эффективных раневых повязок является важным терапевтическим методом лечения. Идеальная раневая повязка должна обеспечивать влажную среду и защитную роль при вторичных инфекциях, удалять раневую экссудат и способствовать регенерации тканей, а также улучшать качество заживления ран. Учитывая вышеизложенные факторы, гидрогель обладает большим потенциалом в качестве перевязочного материала для ран [14].

Гидрогелевые повязки имеют много преимуществ по сравнению с традиционными мазями и кремами на масляной и жировой основе и даже по сравнению с другими полимерными повязками для ран. В частности, они нетоксичны, не раздражают и не вызывают аллергических реакций, биосовместимы, улучшают клеточное взаимодействие и восстановление тканей, и большинство из них являются биоразлагаемыми [15]. Гидрогели могут поглощать и удерживать раневую экссудат, что способствует пролиферации фибробластов и миграции кератиноцитов. Последние два процесса очень необходимы для полной эпителизации и заживления раны.

Кроме того, плотная сетчатая структура гидрогелей защищает рану от инфекции и препятствует проникновению микроорганизмов и бактерий в область раны [14,16]. Гидрогелевые материалы обладают способностью поддерживать нормальное осмотическое давление клеток, что, в свою очередь, предохраняет рану от чрезмерного высыхания, это способствует грануляции, эпителизации и аутолитической санации раневой поверхности. Они также способствуют уменьшению боли, поддерживая влажность нервных окончаний и, таким образом, улучшая качество жизни пациента [17].

Пористая структура гидрогелей позволяет эффективно доставлять биологически активные вещества к месту поражения. Однако высокое содержание воды в гидрогелях способствует быстрому высвобождению из них лекарственных веществ (ЛВ). Для увеличения продолжительности высвобождения ЛВ применяют физическое или химическое взаимодействие ЛВ с полимерной матрицей [18]. Молекулы ЛВ могут быть вовлечены в гидрогелевую матрицу как в процессе гелеобразования [19], так и после [20]. Значительное содержание воды в гидрогелях, обеспечивает необходимую гибкость и эластичность для формирования эффективного покрытия раны на различных участках тела. Их можно легко и безболезненно удалить с раневой поверхности.

Несмотря на очевидные преимущества гидрогелевых повязок, у них есть некоторые недостатки. Из-за высокого содержания воды (до 90%) гидрогелевые раневые повязки имеют относительно слабые механические свойства, и их применение часто требует использования вторичной повязки. Этот недостаток можно устранить путем получения композиционных гидрогелевых повязок или на основе сополимеров.

Раневые перевязочные материалы постоянно и значительно менялись в течение последних лет. На сегодня разрабатывается широкий спектр средств по уходу за ранами различного генеза. Известны такие гидрогелевые раневые повязки, как альгинатные, плоские [14,21], гидроколлоидные [22], аморфные, пенные [23], а также повязки на основе пленочных и композиционных материалов, состоящие из волокнистой подложки, пропитанной гелеобразующим полимером [24].

Альгинатные покрытия представляют собой натриево-кальциевую соль альгиновой кислоты. Это пористые, хорошо сорбирующие, гипотравматичные пластины толщиной ~10 мм. После нанесения покрытия на рану при контакте с экссудатом соль альгиновой кислоты образует гель на поверхности раны. Такие покрытия способствуют активному росту грануляций, обеспечивает безболезненность перевязок и рана всегда остается влажной [25].

Гидрогелевые покрытия (плоские) наиболее распространены, представляющие собой системы из нерастворимых полимеров с гидрофильными центрами, абсорбирующие и удерживающие значительное количество воды, способствующие эпителизации раны,

регидратации и отторжению сухого некротического струпа. Гидрогели напоминают натуральную живую ткань больше, чем любой другой класс синтетических материалов из-за их высокого содержания воды и мягкой консистенции. Пористая структура гидрогеля позволяет выполнять функцию дренирующих сорбентов. При этом происходит отток как раневого экссудата, так и микроорганизмов. Однако плоские гидрогелевые покрытия обладают низкой механической прочностью и подвергаются пересыханию [26,27].

Гидроколлоидные повязки – представляют собой гетерогенную систему, матрица которой представлена, в основном, в виде полупроницаемых (по отношению к влаге и кислороду) пленок, пен, нетканых полиэфирных материалов, содержащих межфазный слой гидрофильных коллоидных частиц на основе природных полимеров (например, коллаген, желатин, хитозан и их производные). Такие повязки эффективны в I фазе раневого процесса и особенно при переходе во II фазу для лечения умеренно и мало экссудативных ран [26,28].

Аморфные (гелевые) повязки представляют собой мягкие гели, применяемые для глубоких ран. Аморфные повязки не склеиваются с раной, защищают грануляции и эпителий от повреждений, имеют достаточную структурную целостность, чтобы функционировать самостоятельно без вторичной повязки. Пены – представляют собой альтернативу гидроколлоидным системам, абсорбирующая способность которых находится в прямой зависимости от полимерной матрицы [28].

Пленочные покрытия в большинстве случаев прозрачны, они позволяют наблюдать за процессом заживления раны без его удаления. Они полупроницаемы по отношению к кислороду, парам воды, практически не проницаемы по отношению к влаге и бактериальному загрязнению. Пленочные покрытия чаще всего используют на стадии эпителизации при отсутствии сильного увлажнения раны [29,30]. Для лечения ожогов и трудно заживаемых кожных ран разрабатываются различные типы полимерных пленок, содержащих антимикробные и противовоспалительные препараты.

На рынке перевязочных материалов можно наблюдать относительно новые продукты – марлю, пропитанную гидрогелем. Повязки на основе хлопковой марли с гидрогелями создает композитные материалы, которые облегчают процесс заживления ран [27,31,32] и улучшают физико-химические свойства гидрогелей, такие как механическая прочность, гибкость, смачиваемость, адгезия и биосовместимость [33,34].

Для придания повязкам лечебных свойств в их состав включают биологически активные вещества (лекарственные препараты, экстракты растений, стволовые клетки и протеины) разнонаправленного действия, которые положительно влияют на процесс заживления ран [29].

В последние годы разработаны технологии физической и химической модификации перевязочных

материалов с иммобилизацией на поверхности лекарственных препаратов, что обеспечивает их медленное высвобождение и длительное лечебное воздействие. Благодаря наличию легко вступающих в самые разнообразные химические реакции активных функциональных групп у полимеров и существующим технологическим методам переработки, производят губки, спреи, гели, гидрогели, мембраны; перспективно их использование в тканевой инженерии (в качестве полимерных скаффолдов) [29,35].

3. Гидрогелевые раневые покрытия на основе хитозана

Одним из наиболее перспективных полимеров для создания раневых покрытий является биосовместимый и биodeградируемый аминополисахарид хитозан (ХТ), получаемый при частичном дезацетилировании хитина в щелочной среде, выделяемого из панциря ракообразных, моллюсков и насекомых [36,37]. Хитозан – это нетоксичный, биоразлагаемый и биосовместимый линейный полисахарид. Его считают вторым распространенным биополимером после коллагена, используемым в качестве повязок для ран, благодаря антимикробной активности, устойчивости к условиям окружающей среды, высокой адсорбционной способности, адгезивной природе, противогрибковым свойствам и превосходной проницаемостью для кислорода [38,39]. В отличие от других доступных полисахаридов элементарное звено хитозана содержит аминогруппу (рисунок 1), которая обладает большей реакционной способностью по сравнению с гидроксильными группами, поэтому хитозан может быть легко модифицирован с целью придания ему различных свойств [36].

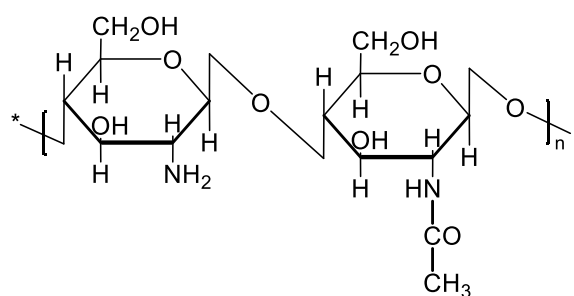


Рисунок 1 – Химическая структура хитозана

Условия, используемые для химической модификации аминогрупп хитозана, могут влиять на конечную степень деацетилирования и, следовательно, на катионную природу полученных материалов. Амино-группы, присутствующие в хитозане делают его восприимчивым к взаимодействию с отрицательно заряженными молекулами, такими как белки, анионные полисахариды и

нуклеиновые кислоты в бактериальной мембране, что является ключом к антибактериальным свойствам.

Гелеобразующие и плёнообразующие свойства хитозана позволяют получать на его основе материалы в виде плёнок, гидрогелей, жидких гелей, мембран, нановолокон, наночастиц, губок, микрочастиц и др. [40, 41]. Применение таких лекарственных форм обеспечивает их пролонгированное действие. В каждом случае хитозан либо физически связан, либо химически сшит с образованием полимерной сетки.

Гидрогели на основе хитозана играют положительную роль на различных стадиях заживления ран. На первой фазе коагуляции и гемостаза, начинающиеся сразу после травмы, хитозан способствует поверхностному тромбозу и свертыванию крови и ускоряет свертывание *in vivo*, влияя на активацию тромбоцитов. Хитозан – это гемостат, который помогает в естественном свертывании крови и блокирует нервные окончания, тем самым уменьшая боль. Благодаря своему гемостатическому эффекту он ускоряет образование слоя фибробластов, что увеличивает скорость заживления. Во второй фазе происходят воспалительные процессы, опосредованные цитокинами, хемокинами, факторами роста и их действием на клеточные рецепторы. В этой фазе активируются внутриклеточные сигнальные каскады, способствующие пролиферации, миграции и дифференцировке клеток, тем самым инициируя восстановление раны. В этом процессе

гидрогели на основе хитозана могут регулировать активность родственных клеток и высвободить факторы, тем самым формируя соответствующее воспалительное микроокружение, способствующее заживлению. Третья фаза – пролиферация – начинается на 2-10 дней после травмы и охватывает основные процессы заживления, характеризуется пролиферацией и миграцией в различных типах клеток [42]. Хитозан активирует макрофаги для опухолевой активности, постепенно деполимеризуется, чтобы высвободить N-ацетил-β-D-глюкозамин. В результате гидрогели на основе хитозана могут стимулировать пролиферацию фибробластов, ангиогенез, регулярное отложение коллагена и повышать уровень синтеза естественной гиалуроновой кислоты (ГК) в месте раны. Это помогает более быстрому заживлению ран и предотвращении рубцов [42]. Различные составы гидрогелевых повязок на основе хитозана могут способствовать заживлению ран в различные периоды и ослаблять неблагоприятные факторы, влияющие на заживление ран.

Уникальные биологические свойства гидрогеля на основе хитозана позволяют ему служить как раневой повязкой, так и системой с лекарственными средствами для доставки антибактериальных агентов, противовирусных, противоопухолевых и антиаллергенных препаратов факторов роста, стволовых клеток и так далее, что может еще больше ускорить заживление ран (рисунок 2).



Рисунок 2 – Гидрогели на основе хитозана в терапии заживления ран

Накопление жидкости в гидрогелях обеспечивает подходящую среду для роста бактерий. Одним из способов решения этой проблемы является создание материала со встроенными антимикробными агентами. Поэтому перспективными являются гидрогелевые повязки, содержащие антимикробные вещества, либо полимеры входящие в состав повязки, обладают антимикробными свойствами.

Хитозан при определенных условиях проявляет антимикробные свойства. Точные механизмы антимикробного действия хитозана до сих пор остаются неясными, но в изучении этого аспекта было сделано много новых открытий. Существует несколько теорий, и в литературе описан хитозан скорее как бактериостатический, чем

бактерицидный полисахарид [43,44]. Один из подходов утверждает, что этот поликатион ($-NH_3^+$) взаимодействует с отрицательно заряженными группами в клеточной мембране бактерий (особенно с анионной фосфатной группой фосфолипидов), изменяя ее проницаемость, что, в свою очередь, препятствует росту бактерий [39,45]. Следовательно, высокая степень деацетилирования хитозана повышает его антибактериальную активность благодаря содержанию более высокого количества ионогенных аминогрупп. Биологическая активность хитозана зависит также от его молекулярной массы, тем не менее в литературе нет четкого представления о молекулярной массе хитозана, которая гарантирует самую высокую антибактериальную активность. Считается, что

хитозан с высокой молекулярной массой обладает самой низкой антибактериальной активностью. Более короткие цепи обладают более высокой подвижностью и в сочетании с линейной конформацией (полиионная природа) обеспечивают эффективное взаимодействие с поверхностью мембраны бактериальной клетки [44,46].

Использование антимикробных свойств природного полисахарида позволяет разрабатывать повязки с улучшенными ранозаживляющими свойствами, без необходимости добавления биологически активных веществ [47]. В одном из исследований Mozalewska и др. представили удобный способ изготовления перевязочных материалов из гидрогеля путем введения хитозана в гидрогели поливинилпирролидона и агара (ПВП/агар). Антимикробные исследования показали подавление роста грамположительных бактерий в присутствии этих гидрогелей [48].

На основании литературных данных, наночастицы (НЧ) рассматриваются как перспективные альтернативы традиционным антибиотикам, поскольку обладают бактерицидной активностью против большого количества штаммов и способны минимизировать нежелательные побочные эффекты препаратов и не вызывают микробной устойчивости [49].

Наночастицы серебра (nAg) являются антимикробным агентом широкого спектра действия, обладающий множеством механизмов против микробов, что значительно снижает вероятность развития резистентности. НЧ серебра обладают более эффективным противомикробным действием, чем ионное серебро из-за их лучшего проникновения. Наиболее эффективны для уничтожения болезнетворных микроорганизмов частицы серебра размером 9-15 нм. Они имеют чрезвычайно большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область контакта серебра с бактериями или вирусами, значительно улучшая его бактерицидные действия [38,50]. Таким образом, применение серебра в виде НЧ позволяет в сотни раз снизить концентрацию серебра с сохранением всех бактерицидных свойств.

Модификация гидрогелевых полимеров с использованием nAg может привести к образованию материалов с повышенными антибактериальными свойствами. Tyliszczak и др. установили, что гидрогели на основе хитозана, модифицированные наночастицами серебра, обладают антимикробной активностью по отношению к *Staphylococcus aureus*. Исследования цитотоксичности показали, что экстракты, содержащие наносеребро, проанализированные после 24 ч воздействия, не проявляют токсической активности по отношению к клеткам дермы, поэтому гидрогели на основе хитозана модифицированные наночастицами серебра, могут быть использованы для биомедицинских целей в связи с их нетоксичностью и биоразлагаемостью [51].

Для лечения язв диабетической стопы Anisha с коллегами разработали противомикробную губку, состоящую из хитозана, гиалуроновой кислоты и

наносеребра. Произведенные губки оказали противомикробное действие против кишечной палочки, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* и *K. pneumoniae*. Кроме того, губки с повышенной концентрацией nAg (0,005%, 0,01% и 0,02%) оказались наиболее эффективными и приводили к снижению роста *Methicillin-resistant Staphylococcus aureus* (MRSA) *in vitro* [52].

Наряду с устойчивой бактерицидной активностью гели на основе хитозана с НЧ серебра демонстрируют длительное пролонгированное высвобождение ионов серебра из полимерной матрицы [53].

Наночастицы оксида цинка (nZnO) также обладают антибактериальной активностью, и в настоящее время они применяются при получении антибактериальных материалов биомедицинского назначения, в том числе и раневых повязок [38]. Sudheesh Kumar получили микропористые, гибкие композитные повязки на основе хитозанового гидрогеля и nZnO. Полученные высокопористые гидрогели полезны в отношении поглощения больших объемов экссудата раны. Установлено, что гидрогели на основе хитозан/nZnO улучшают свертываемость крови, способствует активации тромбоцитов и быстрому заживлению ран. Исследования антибактериальной активности *in vitro* и *in vivo* показали высокий антибактериальный потенциал и возможность рекомендации для лечения ожоговых, хронических и диабетических ран [54].

Гидрогель на основе декстрана и хитозана, разработанный для применения в эндоскопической хирургии пазух, был протестирован на антимикробную активность *in vitro* против ряда патогенных микроорганизмов [55]. Было обнаружено, что хитозан-декстрановый гидрогель эффективен против *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Escherichia coli* и *Clostridium perfringens*. *Candida albicans* и *Pseudomonas aeruginosa* были более устойчивы к гидрогелю хитозан-декстран.

Полученные гидрогели на основе хитозана, сшитого диазидом терефталевой кислоты, характеризуются как pH- и термочувствительные полимерные сетки с высокой водопоглощающей способностью (500 г H₂O на 1 г полимера) [56].

В результате взаимодействия хитозана и агарозы были получены гидрогели, способные застывать в желаемом месте в результате взаимодействия полимеров. Так исследователями [57] получен термочувствительный гель *in situ* с использованием хитозана и агарозы. Эффективность гидрогеля в процессе заживления ран оценивали с помощью анализов *in vivo* в течение 21 дня. Полученные результаты показали, что гидрогель имеет размер пор (90-400 мкм), совместимый с клеточной интернализацией и пролиферацией. Улучшенное заживление и отсутствие реактивной или гранулематозной воспалительной реакции при повреждениях кожи, обработанных гидрогелем, демонстрируют его пригодность для использования в ближайшем будущем в качестве повязки на рану.

Раневые повязки на основе материалов природного происхождения часто обладают желательными биологическими свойствами и могут влиять на функцию клеток, но они ограничены плохими механическими свойствами и быстрыми профилями деградации. Использование синтетических полимеров (поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон) обеспечивает механическую прочность. Однако, им не хватает биоактивных свойств природного материала [58]. Поэтому необходимо производить гибридные материалы, комбинируя синтетические и природные полимеры, и сохранять желательные характеристики обоих материалов.

Физические, химические и механические свойства хитозана могут быть улучшены путем модификации, а также комплексообразования или сшивания с другими полимерами как природного, так и синтетического происхождения и/или сшивающими агентами. Ковалентное сшивание хитозана бифункциональными сшивающими агентами (например, генипин) приводит к формированию непрерывной сетки геля, обладающей прочностью и в то же время обеспечивающей свободную диффузию воды [59, 60]. При таком подходе можно создавать гидрогелевые повязки на основе хитозана с улучшенными лечебными свойствами. Они включают увеличенную абсорбционную способность экссудата, увеличенную адгезивную и противобактериологическую емкость. Большинство покрытий на основе хитозана не содержат лекарственных веществ.

Недавно был разработан усовершенствованный хлопковый марлевый композит, отвечающий всем требованиям типичных повязок. Хлопковая марля была покрыта нанокомпозитным слоем хитозан-Ag-ZnO. В результате, увеличивалась ее способность к набуханию и улучшалась антибактериальная активность по отношению к *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* [61].

Wang и др. разработали гибкие и прозрачные мембраны на основе хитозан-альгинатного полиэлектролитного комплекса (ПЭК). Исследования показали отсутствие токсичности у мембран по отношению к клеткам фибробластов мыши и человека. Мембраны были оценены в качестве потенциальных материалов для раневой повязки. По сравнению с обычной марлевой повязкой ПЭК мембраны вызвали ускоренное заживление разрезов у опытных крыс [62].

В исследованиях Mi и др., полученная губчатая мембрана на основе хитозана показала отличную проницаемость для кислорода и улучшенную способность дренажа жидкости. Раневое покрытие способствовало быстрому заживлению. Гистологические исследования показали увеличение скорости эпителизации, а также хорошо организованное отложение коллагена в коже (в сетчатом слое дермы) [63].

В последнее время внимание исследователей привлекают многослойные многофункциональные покрытия. Для лечения инфицированных ран Нао с коллегами разработали двухслойную мембрану на основе

хитозана с сульфадиазином серебра, состоящие из плотного верхнего слоя (кожного слоя) и губчатого нижнего слоя (подслоя) [64]. Показано, что при нанесении повязки на рану сульфадиазин серебра растворяется с выделением сульфадиазина и серебра. При этом в первый день высвобождается максимальное количество (ударная доза) сульфадиазина а затем скорость высвобождения постепенно уменьшается. Однако высвобождение серебра из двухслойной хитозановой повязки демонстрировало профиль медленного высвобождения с устойчивым увеличением концентрации серебра. Антибактериальные тесты *in vivo* подтвердили эффективность ингибирования роста патогенной микрофлоры против *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus* в инфицированном месте раны в течении недели.

Подвергая растворы хитозана с фото сшивающими агентами ультрафиолетовому облучению Ishihara с группой коллег получили нерастворимый мягкий гидрогель. Для оценки ранозаживляющей способности провели эксперименты *in vivo* (на мышах), которые продемонстрировали значительное сокращение раны, а также ее заживление в сравнении с необработанными контрольными повреждениями кожи. Гистологическое исследование также показало повышенную частоту сокращений раны в первые 2 дня и частоту заполнения тканей на 2-4 дни в ранах, обработанных гидрогелем на основе хитозана [65].

В другом исследовании Ishihara и др. установили, что добавление факторов роста фибробластов-2 (FGF-2) в гидрогель хитозана, полученный тем же способом ускоряет закрытие раны как здоровых, так и мышей больных диабетом. Гистологическое исследование также продемонстрировало прогрессивное образование грануляционной ткани, образование капилляров и эпителизацию в ранах, обработанных гидрогелями хитозана, с содержанием факторов роста FGF-2 [66].

Гидрогели на основе смеси хитозана с поливиниловым спиртом (ХТ/ПВС) широко используются в качестве раневых повязок, и ряд исследований показал, что эти композиционные материалы улучшают заживление ран, а также антибактериальную активность [67-69]. El-Salmawi и др. [68] продемонстрировали получение гидрогелей ХТ/ПВС с использованием воздействия различных доз γ -излучения. Результаты показали, что набухающая способность гидрогелей увеличивается с увеличением содержания хитозана. Добавление хитозана к ПВС привело к подавлению микробиологического роста бактерий, грибов и микроорганизмов. Полученные ХТ/ПВС гидрогели можно рассматривать как хороший барьер против микробов, благодаря высокой плотности сшивания полимерной сетки, полученной в результате воздействия высокой дозы гамма-излучения. Все эти исследования показали, что гидрогели ХТ/ПВС обладают отличным потенциалом для применения в качестве перевязки для ран. Авторами [69] были получены гидрогели на основе ХТ/

ПВС с наночастицами цинка (nZnO). Полученный гидрогель обладал хорошими механическими свойствами в сухом и влажном состоянии и добавление nZnO улучшило их паропрооницаемость и набухающие свойства. Скорость высвобождения гепарина из образцов гидрогеля была более устойчивой при добавлении наночастиц ZnO, по сравнению с гидрогелевыми повязками без nZnO. Тесты на токсичность и антимикробные свойства показали, что вырабатываемые бионаноконкомпозиты не токсичны и обладают соответствующей антибактериальной активностью, особенно при высоких концентрациях nZnO.

Поливинилпирролидон (ПВП) и полиэтиленгликоль (ПЭГ) – эти гидрофильные и биосовместимые материалы были тщательно изучены в качестве перевязочных материалов, в связи с их высокой водопоглощаемостью и проницаемостью для кислорода. ПВП обычно смешивают с другими полимерами для изменения его растворимости, свойств доставки, мягкости и эластичности. Gupta и др. получили гидрогель ХТ/ПЭГ/ПВП со скоростью проникновения водяного пара в диапазоне 2000-3500 г/м² в сутки, что указывает на умеренное поглощение экссудата. Использование гидрохлорид тетрациклина в качестве модельного препарата в гидрогелевой матрице показало быстрое заживление с минимальным рубцеванием [31].

Chen и др. установили, что гидрогель ХТ/ПЭГ обладает хорошими механическими свойствами и соответствующими показателями деградации. Хитозан ингибирует инфильтрацию воспалительных клеток и усиливает рост фибробластов, а ПЭГ способствует эпителиальной миграции. Будь то небольшие порезы или глубокие раны, гидрогель ХТ/ПЭГ может способствовать заживлению ран с высоким качеством [70].

В работе [71] получены матрицы на основе тиолированного хитозана с поли(*N*-изопрпилакриламидом), содержащие ципрофлоксацин. Обнаружено, что лекарственная форма непрерывно высвобождает включенный ципрофлоксацин, обеспечивая пролонгированную защиту раны в течение длительного периода. Комбинация тиолированного хитозана с поли(*N*-изопрпилакриламидом) и ципрофлоксацином показала антибактериальные свойства в отношении бактерий *Escherichia coli*, и вполне может быть предложена в качестве раневого покрытия.

Коммерчески доступные раневые покрытия «Коллахит» представляют собой пористые губки или пленки на основе комплекса хитозана с коллагеном. В продаже имеются варианты раневых повязок с антисептическими препаратами такими, как фурагин («Коллахит-ФА»), шиконин («Коллахит-Ш»), а также с

местным анестетиком («Коллахит-А») [72].

Гидрогелевое раневое покрытие «Хитоскин» также состоит из смеси хитозана с коллагеном поперечно сшитого бифункциональными агентами (формальдегид, глутаровый альдегид и др.) с добавлением в качестве пластификаторов желатинирующих веществ (аммонийных соединений). В качестве биологически активных веществ в состав покрытия вводят фермент супероксиддисмутаза или соли серебра [72].

Авторами [73] разработаны инновационные раневые покрытия с нановолокнами хитозана «Хитомед-ранозаживляющие» методом электроформования по технологии NanoSpider®. Отличительной особенностью раневого покрытия является высокоразвитая поверхность и пористость, что делает его эффективным при лечении ожогов, незаживающих ран и трофических язв.

Биосовместимые композитные нановолокна хитозан/серицин (диаметром от 240 до 380 нм) полученные методом электроспиннинга показали хорошую бактерицидную активность против грамположительных и грамотрицательных бактерий, могут способствовать пролиферации клеток и являются перспективными для применения в перевязочных материалах [74].

4. Заключение

Таким образом, гидрогели на основе хитозана рассматриваются как идеальный материал благодаря его биосовместимым и антимикробным характеристикам, и эти свойства могут быть модифицированы различными природными или синтетическими полимерами. При лечении хронических, глубоких и сложных ран необходимо использовать функциональные раневые повязки, обладающие способностью высвобождать терапевтические препараты, факторы роста фибробластов, стволовые клетки, пептиды или другие активные вещества с пролонгированным высвобождением для более эффективного лечения. Резюмируя можно сказать, что гидрогели на основе хитозана, в качестве повязок и систем доставки лекарств, имеют большой потенциал для клинического применения в заживлении кожных ран.

Благодарности

Обзор написан в рамках программы грантового финансирования МОН РК: AP05133221 «Разработка радиационной технологии получения гидрогелевых повязок с антимикробной активностью».

Литература

- 1 Mansour H.M., Sohn M., Al-ghananeem A., Deluca P.P. Materials for pharmaceutical dosage forms: Molecular Pharmaceutics and Controlled Release Drug Delivery Aspects // International Journal of Molecular Sciences. – 2010. – Vol.11. – P.3298-3322.

- 2 Bhowmik D., Gopinath H., Kumar B.P., Duraivel S., Kumar K.P.S. Controlled release drug delivery systems // *The Pharma Innovation Journal*. – 2012. – Vol.1, Is.10. – P.24-32.
- 3 Chanda J. Anticalcification treatment of pericardial prostheses // *Biomaterials*. – 1994. – Vol.15. – P.465-465.
- 4 Oh J.K., Lee D.I., Park J.M. Biopolymer-based microgels/nanogels for drug delivery applications // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – Vol.34 – P.1261-1282.
- 5 Kumari A., Yadav S.K., Yadav S.C. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. – Vol.75. – P.1-18.
- 6 Peppas N.A., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H. Hydrogels in pharmaceutical formulations // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2000. – Vol.50. – P.27-46.
- 7 Hoffman A.S. Hydrogels for biomedical applications // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2012. – Vol.64 – P.18-23.
- 8 Gao L., Gan H., Meng Z., Gu R., Wu Z., Zhang L., Zhu X., Sun W., Li J., Zheng Y., Dou G. Effects of genipin cross-linking of chitosan hydrogels on cellular adhesion and viability // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2014. – Vol.117. – P.398-405.
- 9 Wichterle O., Lím D. Hydrophilic gels for biological use // *Nature*. – 1960. – Vol.185. – P.117-118.
- 10 Lim F., Sun A.M. Microencapsulated islets as bioartificial endocrine pancreas // *Science*. – 1980. – Vol.210. – P.908-910.
- 11 Caló E., Barros J.M.S.D., Fernández-Gutiérrez M., San Román J., Ballamy L., Khutoryanskiy V. V. Antimicrobial hydrogels based on autoclaved poly(vinyl alcohol) and poly(methyl vinyl ether-alt -maleic anhydride) mixtures for wound care applications // *RSC Advances*. – 2016. – Vol.6, Is.60. – P.55211-55219.
- 12 Boateng J.S., Matthews K.H., Stevens H.N.E., Eccleston G.M. Wound healing dressings and drug delivery systems: A review // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2008. – Vol.97. – P.2892-2923.
- 13 Winter G.D. Formation of the scab and the rate of epithelization of superficial wounds in the skin of the young domestic pig // *Nature*. – 1962. – Vol.193. – P.293-294.
- 14 Kamoun E.A., Kenawy E.R.S., Chen X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings // *Journal of Advanced Research*. – 2017. – Vol.8. – P.217-233.
- 15 Huang S., Fu X. Naturally derived materials-based cell and drug delivery systems in skin regeneration // *Journal of Controlled Release*. – 2010. – Vol.142. – P.149-159.
- 16 Seaman S. Dressing selection in chronic wound management // *Journal of the American Podiatric Medical Association*. – 2002. – Vol.92, Is.1. – P.24-33.
- 17 Azad A.K., Sermsintham N., Chandkrachang S., Stevens W.F. Chitosan membrane as a wound-healing dressing: characterization and clinical application // *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*. – 2004. – Vol.69, Is.2. – P.216-222.
- 18 Григорьева М.В. Полимерные системы с контролируемым высвобождением биологически активных соединений // *Биотехнология*. – 2011. – Т.4. – №2. – С.9-23.
- 19 Pawar H. V., Tetteh J., Boateng J.S. Preparation, optimisation and characterisation of novel wound healing film dressings loaded with streptomycin and diclofenac // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2013. – Vol.102. – P.102-110.
- 20 Caccavo D., Cascone S., Lamberti G., Barba A.A. Modeling the drug release from hydrogel-based matrices // *Molecular Pharmaceutics*. – 2015. – Vol.12, Is.2. – P.473-483.
- 21 Koehler J., Brandl F.P., Goepferich A.M. Hydrogel wound dressings for bioactive treatment of acute and chronic wounds // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol.100. – P.1-11.
- 22 Jin S.G., Yousaf A.M., Kim K.S., Kim D.W., Kim D.S., et al. Influence of hydrophilic polymers on functional properties and wound healing efficacy of hydrocolloid based wound dressings // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2016. – Vol.501, Is.1-2. – P.160-166.
- 23 Nolf M.C., Albert R., Reese S., Meyer-Lindenberg A. Comparison of negative pressure wound therapy and silver-coated foam dressings in open wound treatment in dogs: a prospective controlled clinical trial // *Veterinary and Comparative Orthopaedics and Traumatology*. – 2018. – Vol.31, Is.4. – P.229-238.
- 24 Caló E., Khutoryanskiy V.V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products // *European Polymer Journal*. – 2015. – Vol.65. – P.252-267.
- 25 Винник Ю.С., Маркелова Н.М., Тюрюмин В.С. Современные методы лечения гнойных ран // *Сибирское медицинское обозрение*. – 2013. – №1. – С.18-24.
- 26 Осиков М.В., Симонян Е.В., Григорьева Г.П., Седгалина О.Т., Ножкина Н.Н. Трансдермальные гидроколлоидные покрытия – перспективное направление локальной иммунокоррекции при термической травме // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – №10. – С.1632-1639.
- 27 Kumar A., Wang X., Nune K.C., Misra R.D.K. Biodegradable hydrogel-based biomaterials with high absorbent properties for non-adherent wound dressing // *International Wound Journal*. – 2017. – Vol.14, Is.6. – P.1076-1087.
- 28 Винник Ю.С., Маркелова Н. М., Соловьева Н.С., Шишацкая Е.И., Кузнецов М.Н., Зуев А.П. Современнны раневые покрытия в лечении гнойных ран // *Новости хирургии*. – 2015. –Т.23. – №5. – С.552-558.
- 29 Легонькова О.А., Алексеев А.А. Современные раневые покрытия: их свойства и особенности // *Вестник Росздравнадзора*. – 2015. – №6. – С.66-68.

- 30 Бленов А.В. Перспективные направления в разработке новых перевязочных средств // *Новости хирургии*. – 2006. –Т.14. – №1. – С.9-19.
- 31 Anjum S., Arora A., Alam M.S., Gupta B. Development of antimicrobial and scar preventive chitosan hydrogel wound dressings // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2016. – Vol.508, Is.1-2. – P.92-101.
- 32 Pinho E., Soares G. Functionalization of cotton cellulose for improved wound healing // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2018. – Vol.6, Is.13. – P.1887-1898.
- 33 Ou K., Wu X., Wang B., Meng C., Dong X., He J. Controlled in situ graft polymerization of DMAEMA onto cotton surface via SI-ARGET ATRP for low-adherent wound dressings // *Cellulose*. – 2017. – Vol.24, Is.11. – P.5211-5224.
- 34 Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in graft copolymerization and applications of chitosan: A review // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2014. – Vol.2, Is.12. – P.2637-2652.
- 35 Шаблин Д.В., Павленко С.Г., Евлевский А.А., Бондаренко П.П., Хуранов А.А. Современные раневые покрытия в местном лечении ран различного генеза // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – №12. – С.361-365.
- 36 Kumar M.N.V.R., Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A.J. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol.104, Is.12. – P.6017-6084.
- 37 Kean T., Thanou M. Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2010. – Vol.62, Is.1. – P.3-11.
- 38 Deepachitra R., Pujitha Lakshmi R., Sivaranjani K., Helan Chandra J., Sastry T.P. Nanoparticles embedded biomaterials in wound treatment: A review // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*. – 2015. – Vol.8, Is.2. – P.324-329.
- 39 Dai T., Tanaka M., Huang Y.Y., Hamblin M.R. Chitosan preparations for wounds and burns: Antimicrobial and wound-healing effects // *Expert Review of Anti-Infective Therapy*. – 2011. – Vol.9, Is.7. – P.857-879.
- 40 Durán-Lobato M., Martín-Banderas L., Gonçalves L.M.D., Fernández-Arévalo M., Almeida A.J. Comparative study of chitosan- and PEG-coated lipid and PLGA nanoparticles as oral delivery systems for cannabinoids // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2015. – Vol.17, Is.2. – P.2875-2889.
- 41 Hamdine M., Heuzey M.C., Bégin A. Viscoelastic properties of phosphoric and oxalic acid-based chitosan hydrogels // *Rheologica Acta*. – 2006. – Vol.45, Is.5. – P.659-675.
- 42 Paul W., Sharma C.P. Chitosan and alginate wound dressings: A short review // *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*. – 2004. – Vol.18, Is.1. – P.18-23.
- 43 Raafat D., Von Bargen K., Haas A., Sahl H.G. Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2008. – Vol.74. – P.3764-3773.
- 44 Goy R.C., De Britto D., Assis O.B.G. A review of the antimicrobial activity of chitosan // *Polimeros*. – 2009. – Vol.19, Is.3. – P.241-247.
- 45 Chung Y.C., Chen C.Y. Antibacterial characteristics and activity of acid-soluble chitosan // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol.99 – P.2806-2814.
- 46 Croisier F., Jérôme C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering // *European Polymer Journal*. – 2013. – Vol.49, Is.4. – P.780-792.
- 47 Ahmed S. Chitosan: A natural antimicrobial agent- A review // *Journal of Applicable Chemistry*. – 2014. – Vol.3, Is.2. – P.493-503.
- 48 Mozalewska W., Czechowska-Biskup R., Olejnik A.K., Wach R.A., Ułański P. Chitosan-containing hydrogel wound dressings prepared by radiation technique // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2017. – Vol.134. – P.1-7
- 49 Simões D., Miguel S.P., Ribeiro M.P., Coutinho P. Recent advances on antimicrobial wound dressing : A review // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2018. – Vol.127. – P.130-141.
- 50 Букина Ю. А. Сергеева Е. А., Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой // *Вестник КТУ*. – 2012. – №7. – С.125-128.
- 51 Tyłiszczak B., Drabczyk A., Kudłacik-Kramarczyk S., Białik-Wąs K., Kijkowska R., Sobczak-Kupiec A. Preparation and cytotoxicity of chitosan-based hydrogels modified with silver nanoparticles // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2017. – Vol.160. – P.325-330.
- 52 Anisha B.S., Biswas R., Chennazhi K.P., Jayakumar R. Chitosan-hyaluronic acid/nano silver composite sponges for drug resistant bacteria infected diabetic wounds // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2013. – Vol.62. – P.310-320.
- 53 Sámano-Valencia C., Martínez-Castanon G.A., Martínez-Martínez R.E., Loyola-Rodríguez J.P., Reyes-Macías J.F., Ortega-Zarzosa G., Niño-Martínez N. Bactericide efficiency of a combination of chitosan gel with silver nanoparticles // *Materials Letters*. – 2013. – Vol.106. – P.413-416.
- 54 Sudheesh Kumar P.T., Lakshmanan V.K., Anilkumar T.V., Ramya C., Reshmi P., et al. Flexible and microporous chitosan hydrogel/nano ZnO composite bandages for wound dressing: In vitro and in vivo evaluation // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2012. – Vol.4, Is.5. – P.2618-2629.
- 55 Aziz M.A., Cabral J.D., Brooks H.J.L., Moratti S.C., Hanton L.R. Antimicrobial properties of a chitosan dextran-based hydrogel for surgical use // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. – 2012. – Vol.56, Is.1. – P.280-287.
- 56 Мочалова А.Е., Будруев А.В., Олейник А.В., Смирнова Л.А. Термо- и pH-чувствительные гидрогели на основе хитозана,

- полученные с использованием диазида терефталевой кислоты // Перспективные материалы. – 2009. – №5. – С.61-65.
- 57 Miguel S.P., Ribeiro M.P., Brancal H., Coutinho P., Correia I.J. Thermoresponsive chitosan – agarose hydrogel for skin regeneration // Carbohydrate Polymers. – 2014. – Vol.111. – P.366-373.
- 58 Ahmed S., Ikram S. Chitosan Based Scaffolds and Their Applications in Wound Healing // Achievements in the Life Sciences. – 2016. – Vol.10, Is.1. – P.27-37.
- 59 Artech Pujana M., Pérez-Álvarez L., Cesteros Iturbe L.C., Katime I. Biodegradable chitosan nanogels crosslinked with genipin // Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol.94. – P.836-842.
- 60 Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Peppas N.A., Gurny R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2004. – Vol.57, Is.1. – P.19-34.
- 61 Abbasipour M., Mirjalili M., Khajavi R., Majidi M.M. Coated cotton gauze with Ag/ZnO/chitosan nanocomposite as a modern wound dressing // Journal of Engineered Fibers and Fabrics. – 2014. – Vol.9, Is.1. – P.124-130.
- 62 Wang L., Khor E., Wee A., Lim L.Y. Chitosan-alginate PEC membrane as a wound dressing: Assessment of incisional wound healing // Journal of Biomedical Materials Research. – 2002. – Vol.63, Is.5. – P.610-618.
- 63 Mi F.L., Shyu S.S., Wu Y.B., Lee S.T., Shyong J.Y., Huang R.N. Fabrication and characterization of a sponge-like asymmetric chitosan membrane as a wound dressing // Biomaterials. – 2001. – Vol.22, Is.2. – P.165-173.
- 64 Hao J.Y., Mi F.L., Shyu S.S., Wu Y.B., Schoung J.Y., Tsai Y.H., Bin Huang Y. Control of wound infections using a bilayer chitosan wound dressing with sustainable antibiotic delivery // Journal of Biomedical Materials Research. – 2002. – Vol.59, Is.3. – P.438-449.
- 65 Ishihara M., Ono K., Sato M., Nakanishi K., Saito Y., Yura H., Matsui T., Hattori H., Fujita M., Kikuchi M., Kurita A. Acceleration of wound contraction and healing with a photocrosslinkable chitosan hydrogel // Wound Repair and Regeneration. – 2001. – Vol.9, Is.6. – P.513-521.
- 66 Obara K., Ishihara M., Ishizuka T., Fujita M., Ozeki Y., Maehara T., Saito Y., Yura H., Matsui T., Hattori H., Kikuchi M., Kurita A. Photocrosslinkable chitosan hydrogel containing fibroblast growth factor-2 stimulates wound healing in healing-impaired db/db mice // Biomaterials. – 2003. – Vol.24, Is.20. – P.3437-3444.
- 67 Kamoun E.A., Chen X., Mohy Eldin M.S., Kenawy E.R.S. Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers // Arabian Journal of Chemistry. – 2015. – Vol.8, Is.1. – P.1-14.
- 68 El Salmawi K.M. Gamma radiation-induced crosslinked PVA/chitosan blends for wound dressing // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2007. – Vol.44. – P.541-545.
- 69 Khorasani M.T., Joorabloo A., Moghaddam A., Shamsi H., Mansoori Moghadam Z. Incorporation of ZnO nanoparticles into heparinised polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels for wound dressing application // International Journal of Biological Macromolecules. – 2018. – Vol.114. – P.1203-1215.
- 70 Chen S.H., Tsao C.T., Chang C.H., Lai Y.T., Wu M.F., Chuang C.N., Chou H.C., Wang C.K., Hsieh K.H. Assessment of reinforced poly(ethylene glycol) chitosan hydrogels as dressings in a mouse skin wound defect model // Materials Science and Engineering C. – 2013. – Vol.33. – P.2584-2594.
- 71 Radhakumary C., Antonty M., Sreenivasan K. Drug loaded thermoresponsive and cytocompatible chitosan based hydrogel as a potential wound dressing // Carbohydrate Polymers. – 2011. – Vol.83. – P.705-713.
- 72 Майорова А.В., Сысцев Б.Б., Ханалиева И.А., Вихрова И.В. Современный ассортимент, свойства и перспективы совершенствования перевязочных средств для лечения ран // Фармация и фармакология. – 2018. – Т.6. – №1. – С.4-32.
- 73 Прокопчук Н.Р., Меламед В.Д., Прищепенко Д.В. Инновационные раневые покрытия с нановолокнами хитозана // Труды БГТУ. – 2017. – №1. – С.15-22.
- 74 Zhao R., Li X., Sun B., Zhang Y., Zhang D., et al. Electrospun chitosan/sericin composite nanofibers with antibacterial property as potential wound dressings // International Journal of Biological Macromolecules. – 2014. – Vol.68. – P.92-97.

References

- 1 Mansour HM, Sohn M, Al-ghananeem A, Deluca PP (2010) Int J Mol Sci 11:3298-3322. <https://doi.org/10.3390/ijms11093298>
- 2 Bhowmik D, Gopinath H, Kumar BP, Duraivel S, Kumar KPS (2012) Pharma Innovation 1(10):24-32.
- 3 Chanda J (1994) Biomaterials 15:465-465. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(94\)90226-7](https://doi.org/10.1016/0142-9612(94)90226-7)
- 4 Oh JK, Lee DI, Park JM (2009) Prog Polym Sci 34:1261-1282. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.08.001>
- 5 Kumari A, Yadav SK, Yadav SC (2010) Colloids Surf B 75:1-18. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.09.001>
- 6 Peppas NA, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H (2000) Eur J Pharm Biopharm 50:27-46. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00090-4)
- 7 Hoffman AS (2012) Adv Drug Delivery Rev 64:18-23. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>
- 8 Gao L, Gan H, Meng Z, Gu R, Wu Z, et al (2014) Colloids Surf B 117:398-405. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.03.002>
- 9 Wichterle O, Lim D (1960) Nature 185:117-118. <https://doi.org/10.1038/185117a0>
- 10 Lim F, Sun AM (1980) Science 210:908-910. <https://doi.org/10.1126/science.6776628>

- 11 Caló E, Barros JMSD, Fernández-Gutiérrez M, San Román J, Ballamy L, Khutoryanskiy VV (2016) RSC Adv 6(60):55211-55219. <https://doi.org/10.1039/c6ra08234c>
- 12 Boateng JS, Matthews KH, Stevens HNE (2008) J Pharm Sci 97:2892-2923. <https://doi.org/10.1002/jps.21210>
- 13 Winter GD (1962) Nature 193:293-294. <https://doi.org/10.1038/193293a0>
- 14 Kamoun EA, Kenawy ERS, Chen X (2017) J Adv Res 8:217-233. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.01.005>
- 15 Huang S, Fu X (2010) J Control Release 142:149-159. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2009.10.018>
- 16 Seaman S (2002) J Am Podiatr Med Assoc 92(1):24-33. <https://doi.org/10.7547/87507315-92-1-24>
- 17 Azad AK, Sermsintham N, Chandkrachang S, Stevens WF (2004) J Biomed Mater Res B 69(2):216-222. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30000>
- 18 Grigoryeva MV (2011) Biotechnology [Biotekhnologiya] 2:9-23. (In Russian)
- 19 Pawar HV, Tetteh J, Boateng JS (2013) Colloids Surf B 102:102-110. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.08.014>
- 20 Caccavo D, Cascone S, Lamberti G, Barba AA (2015) Mol Pharm 12(2):473-483. <https://doi.org/10.1021/mp500563n>
- 21 Koehler J, Brandl FP, Goepferich AM (2018) Eur Polym J 100:1-11. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.046>
- 22 Jin SG, Yousaf AM, Kim KS, Kim DW, Kim DS, et al (2016) Int J Pharm 501(1-2):160-166. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.01.044>
- 23 Nolff MC, Albert R, Reese S, Meyer-Lindenberg A (2018) Vet Comp Orthop Traumatol 31(4):22-238. <https://doi.org/10.1055/s-0038-1639579>
- 24 Caló E, Khutoryanskiy VV (2015) Eur Polym J 65:252-267. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.024>
- 25 Vinnik YuS, Markelova NM, Tyuryumin VS (2013) Siberian Medical Review [Sibirskoye meditsinskoye obozreniye] 1:18-24. (In Russian)
- 26 Osikov MV, Simonyan EV, Grigoryeva GP, Saedgalina OT, Nozhkina NN (2014) Fundamental Research [Fundamental'nyye issledovaniya] 10:1632-1639.
- 27 Kumar A, Wang X, Nune KC, Misra RDK (2017) Int Wound J 14(6):1076-1087. <https://doi.org/10.1111/iwj.12762>
- 28 Vinnik YuS, Markelova NM, Solovyova NS, Shishatskaya EI, Kuznetsov MN, Zuev AP (2015) Surgery News [Novosti khirurgii] 5:552-558. (In Russian). <https://doi.org/10.18484/2305-0047.2015.5.552>
- 29 Legonkova OA, Alekseev AA (2015) Bulletin of Roszdravnadzor [Vestnik Roszdravnadzora] 6:66-68. (In Russian)
- 30 Blenov AV (2006) Surgery News [Novosti khirurgii] 14(1):9-19. (In Russian)
- 31 Anjum S, Arora A, Alam MS, Gupta B (2016) Int J Pharm 508(1-2):92-101. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.05.013>
- 32 Pinho E, Soares G (2018) J Mater Chem B 6(13):1887-1898. <https://doi.org/10.1039/c8tb00052b>
- 33 Ou K, Wu X, Wang B, Meng C, Dong X, He J (2017) Cellulose 24(11):5211-5224. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1449-9>
- 34 Thakur VK, Thakur MK (2014) ACS Sustain Chem Eng 2(12):2637-2652. <https://doi.org/10.1021/sc500634p>
- 35 Shablin DV, Pavlenko SG, Evglevsky AA, Bondarenko PP, Khuranov AA (2013) Fundamental Research [Fundamental'nyye issledovaniya] 12:361-365. (In Russian)
- 36 Kumar MNVR, Muzzarelli RAA, Muzzarelli C, Sashiwa H, Domb AJ (2004) Chem Rev 104(12):6017-6084. <https://doi.org/10.1002/chin.200511296>
- 37 Kean T, Thanou M (2010) Adv Drug Delivery Rev 62(1):3-11. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.09.004>
- 38 Deepachitra R, Pujitha Lakshmi R, Sivaranjani K, Helan Chandra J, Sastry TP (2015) J Chem Pharm Sci 8(2):324-329.
- 39 Dai T, Tanaka M, Huang YY, Hamblin MR (2011) Expert Rev Anti Infect Ther 9(7):857-879. <https://doi.org/10.1586/eri.11.59>
- 40 Durán-Lobato M, Martín-Banderas L, Gonçalves LMD, Fernández-Arévalo M, Almeida AJ (2015) J Nanopart Res 17(2):2875-2889. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2875-y>
- 41 Hamdine M, Heuzey MC, Bégin A (2006) Rheol Acta 45(5):659-675. <https://doi.org/10.1007/s00397-005-0024-8>
- 42 Paul W, Sharma CP (2004) Trends in Biomaterials and Artificial Organs 18(1):18-23.
- 43 Raafat D, Von Barga K, Haas A, Sahl HG (2008) Appl Environ Microbiol 74:3764-3773. <https://doi.org/10.1128/AEM.00453-08>
- 44 Goy RC, De Britto D, Assis OBG (2009) Polimeros 19(3):241-247. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000300013>
- 45 Chung YC, Chen CY (2008) Bioresour Technol 99:2806-2814. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.044>
- 46 Croisier F, Jérôme C (2013) Eur Polym J 49(4):780-792. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009>
- 47 Ahmed S (2014) Journal of Applicable Chemistry 3(2):493-503.
- 48 Mozalewska W, Czechowska-Biskup R, Olejnik AK, Wach RA, Ulański P (2017) Radiat Phys Chem 134:1-7. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.01.003>
- 49 Simões D, Miguel SP, Ribeiro MP, Coutinho P (2018) Eur J Pharm Biopharm 127:130-141. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.02.022>
- 50 Bukina YuA, Sergeeva EA (2012) Bulletin of the KTU [Vestnik KTU] 7:125-128. (In Russian)
- 51 Tyliczszak B, Drabczyk A, Kudłacik-Kramarczyk S, Bialik-Wąs K, Kijkowska R, Sobczak-Kupiec A (2017) Colloids Surf B 160:325-330. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.09.044>
- 52 Anisha BS, Biswas R, Chennazhi KP, Jayakumar R (2013) Int J Biol Macromol 62:310-320. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.09.011>

- 53 Sámano-Valencia C, Martínez-Castanon GA, Martínez-Martínez RE, Loyola-Rodríguez JP, Reyes-Macías JF, et al (2013) *Mater Lett* 106:413-416. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.075>
- 54 Sudheesh Kumar PT, Lakshmanan VK, Anilkumar TV, Ramya C, Reshmi P, et al (2012) *ACS Appl Mater Inter* 4(5):2618-2629. <https://doi.org/10.1021/am300292v>
- 55 Aziz MA, Cabral JD, Brooks HJL, Moratti SC, Hanton LR (2012) *Antimicrob Agents Chemother* 56(1):280-287. <https://doi.org/10.1128/AAC.05463-11>
- 56 Mochalova AE, Budruev AV, Oleinik AV, Smirnova LA (2009) Promising materials [Perspektivnyye materialy] 5:61-65. (In Russian)
- 57 Miguel SP, Ribeiro MP, Brancal H, Coutinho P, Correia IJ (2014) *Carbohydr Polym* 111:366-373. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.093>
- 58 Ahmed S, Ikram S (2016) *Achiev Life Sci* 10(1):27-37. <https://doi.org/10.1016/j.als.2016.04.001>
- 59 Artech Pujana M, Pérez-Álvarez L, Cesteros Iturbe LC, Katime I (2013) *Carbohydr Polym* 94:836-842. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.082>
- 60 Berger J, Reist M, Mayer JM, Felt O, Peppas NA, Gurny R (2004) *Eur J Pharm Biopharm* 57(1):19-34. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00161-9)
- 61 Abbasipour M, Mirjalili M, Khajavi R, Majidi MM (2014) *J Eng Fibers Fabr* 9(1):124-130. <https://doi.org/10.1177/155892501400900114>
- 62 Wang L, Khor E, Wee A, Lim LY (2002) *J Biomed Mater Res* 63(5):610-618. <https://doi.org/10.1002/jbm.10382>
- 63 Mi FL, Shyu SS, Wu YB, Lee ST, Shyong JY, Huang RN (2001) *Biomaterials* 22(2):165-173. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00167-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00167-8)
- 64 Hao JY, Mi FL, Shyu SS, Wu YB, Schoung JY (2002) *J Biomed Mater Res* 59(3):438-449. <https://doi.org/10.1002/jbm.1260>
- 65 Ishihara M, Ono K, Sato M, Nakanishi K, Saito Y, et al (2001) *Wound Repair and Regeneration* 9(6):513-521. <https://doi.org/10.1046/j.1524-475x.2001.00513.x>
- 66 Obara K, Ishihara M, Ishizuka T, Fujita M, Ozeki Y, Maehara T, Saito Y, Yura H, Matsui T, Hattori H, Kikuchi M, Kurita A (2003) *Biomaterials* 24(20):3437-3444. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00220-5)
- 67 Kamoun EA, Chen X, Mohy Eldin MS, Kenawy ERS (2015) *Arabian J Chem* 8(1):1-14. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.07.005>
- 68 El Salmawi KM (2007) *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem* 44:541-545. <https://doi.org/10.1080/10601320701235891>
- 69 Khorasani MT, Joorabloo A, Moghaddam A, Shamsi H, Mansoori Moghadam Z (2018) *Int J Biol Macromol* 114:1203-1215. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.010>
- 70 Chen SH, Tsao CT, Chang CH, Lai YT, Wu MF, et al (2013) *Mater Sci Eng C* 33:2584-2594. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.02.031>
- 71 Radhakumary C, Antony M, Sreenivasan K (2011) *Carbohydr Polym* 83:705-713. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.042>
- 72 Mayorova AV, Sysuev BB, Khanaliev IA, Vikhrova IV (2018) *Pharmacy & Pharmacology [Farmatsiya i farmakologiya]* 1:4-32. (In Russian). <https://doi.org/10.19163/2307-9266-2018-6-1-4-32>
- 73 Prokopchuk NR, Melamed VD, Prishchepenko DV (2017) *Proceedings of BSTU [Trudy BGTU]* 1:15-22. (In Russian)
- 74 Zhao R, Li X, Sun B, Zhang Y, Zhang D, et al (2014) *Int J Biol Macromol* 68:92-97. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.029>

Поли(анилин- о-анизидиннің) электрхимиялық полимерленуі мен антикоррозиялық қасиеті

А.Б. Турлығазиева*, Г.С. Рахымбай,
Е.Ф. Бахытжан, А.М. Аргимбаева,
Б.Д. Буркитбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Физика химиялық талдау
және зерттеу орталығы,
Алматы, Қазақстан

*E-mail: aidana.turlygazy@gmail.com

Берілген жұмыста поли(анилин-о-анизидин) (ПАОА) сополимерінің жұмсақ болат бетінде электрполимерленуі және алынған қаптаманың антикоррозиялық қасиеттері зерттелінді. Электрхимиялық полимерлеу үрдісі 0,3 М $H_2C_2O_4$ электролитінде циклді вольтамперометриялық әдіспен жүргізілді. Қаптаманың морфологиялық және құрамдық талдауы рентгенспектралды сканирлеуші электронды микроскопия көмегімен анықталды. Болат электродының қымыздық қышқылының ерітіндісіндегі поляризациясы кезінде темір оксалаты ($Fe_2C_2O_4$) түзілу есебінен оның бетін пассивтейтіні байқалды. Полимерлі қабаттың қорғау қабілеті 3,5% NaCl ерітіндісіне әртүрлі уақытқа батырылып, сызықты поляризация әдісімен анықталды. Зерттеу нәтижесінде, алынған қаптаманың агрессивті ортаға тұрақтылығы 120 мин құрап (82,73%), уақыт өте қабыршақтың бұзылуынан қорғау дәрежесі төмендегені байқалды.

Түйін сөздер: сополимерлеу; коррозия; электрполимерлеу; анилин; сызықты поляризация.

Электрохимическая полимеризация поли(анилин-о-анизидина) и его антикоррозионные свойства

А.Б. Турлығазиева*, Г.С. Рахымбай,
Е.Ф. Бахытжан, А.М. Аргимбаева,
Б.Д. Буркитбаева

Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Центр физико-
химических методов исследования и
анализа, Алматы, Казахстан

*E-mail: aidana.turlygazy@gmail.com

В данной работе исследованы процессы электрополимеризации сополимера поли(анилин-о-анизидина) (ПАОА) на поверхности мягкой стали и изучены его антикоррозионные свойства. Электрохимическая полимеризация проводилась в 0,3 М растворе $H_2C_2O_4$ методом циклической вольтамперометрии. Морфологический и элементный анализ покрытий проведен с помощью рентгеноспектральной сканирующей электронной микроскопии. Наблюдается, что поляризация стального электрода в растворе щавелевой кислоты приводит к пассивации его поверхности за счет образования оксалата железа ($Fe_2C_2O_4$). Защитная способность полимерного слоя определена методом линейной поляризации при различной экспозиции в 3,5% растворе NaCl. По результатам исследований защитный эффект полученного полимера составил 82,73% при 120 мин выдержки в агрессивной среде. Со временем наблюдается снижение защитной функций полимерного слоя в результате его разрушения.

Ключевые слова: сополимеризация; коррозия; электрополимеризация; анилин; линейная поляризация.

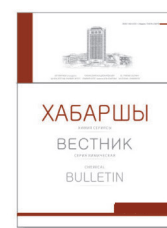
Electrochemical polymerization of poly(aniline-o-anisidine) and its anticorrosion properties

A.B. Turlygazyeva*, G.S. Rakhymbay,
E.G. Bakhytzhn, A.M. Argimbayeva,
B.D. Burkitbayeva

Al-Farabi Kazakh National University, Center
of Physico-Chemical Methods of Research
and Analysis, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: aidana.turlygazy@gmail.com

In this work the electropolymerization processes of a poly (aniline-o-anisidine) copolymer (PАОА) on the surface of mild steel and its anticorrosion properties were studied. Electrochemical polymerization was carried out in a 0.3 M solution of $H_2C_2O_4$ by cyclic voltammetry. Morphological and elemental analysis of the coatings was carried out using X-ray scanning electron microscopy. It was observed that the polarization of the steel electrode in solution of oxalic acid results in passivation of its surface via the formation of iron oxalate ($Fe_2C_2O_4$). The protective ability of the polymer layer was determined by linear polarization at different exposures in 3.5% NaCl solution. According to the results, the protective effect of the obtained polymer was 82.73% at 120 min exposure in an aggressive environment. There is a decreasing of the protective functions of the polymer layer as a result of its destruction.

Keywords: copolymerization; corrosion; electropolymerization; aniline; linear polarization.



Поли(анилин-о-анизидиннің) электрхимиялық полимерленуі мен антикоррозиялық қасиеті

А.Б. Тұрлығазиева^{*}, Г.С. Рахымбай, Е.Ф. Бахытжан, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика химиялық талдау және зерттеу орталығы, Алматы, Қазақстан
^{*}E-mail: aidana.turlygazy@gmail.com

1. Кіріспе

Жұмсақ болатты немесе басқа да тотығатын металдарды өнеркәсіптік өңдеу кезінде коррозияға төзімділігін жақсартатын көптеген қорғау әдістері бар. Соңғы жылдары осы мақсатта өткізгіш органикалық полимерлі қаптамаларды қолдану үлкен қызығушылық тудырып келеді. Өткізгіш полимерлі қаптамалар масса мен ионды зарядтардың алмасуына және коррозия өнімдеріне тосқауыл ретінде әсер етіп, беттік реакцияларды бұғаттау арқылы металды қорғайды [1-3]. Өткізгіш полимерлерді сулы не органикалық еріткіштерден химиялық немесе электрхимиялық полимерлеу арқылы синтездеуге болады. Электрполимерлеу – мыс, темір және жұмсақ болатты хромдау, мырыштау және никельдеу сияқты дәстүрлі қорғау әдістеріне қарағанда арзан, экологиялық таза альтернативті өңдеу тәсілі. Бұл әдісте полимерлі қаптамалардың қасиетін үдеріс параметрлерін (электролит, электролиттің рН-ы, мономер концентрациясы, синтез температурасы, синтез уақыты және т.б.) дұрыс таңдау арқылы қаптама қалыңдығын, қабат санын және морфологиясын басқаруға болады [4].

Өткізгіш полимерлердің ішінде ауқымды зерттелгені полипиррол, политиофен және полианилин болып табылады. Дегенмен полианилиннің синтезі кезінде көптеген факторлардың әсерін ескеру қажет [5-7]. Көптеген зерттеу жұмыстарын жүргізу арқылы, анилиннің полимерленуі қымыздық қышқылында жақсы адгезияланып тұнатыны анықталды [8, 9].

Соңғы уақытта коррозияны зерттейтін ғалымдардың көпшілігі полимерлеу үрдісін оңтайландыру мақсатында сополимеризациялық жұмыстарға көңіл аударуда. Осыған сәйкес, ғалымдар анилинді әртүрлі полимерлермен

синтездеу үдерісін жүргізген. Анилиннің о-толуидинмен жүргізілген сополимеризациясы, алынған қорғау қабатының өткізгіштігін әртүрлі диапазонда басқара алатынына көз жеткізген [10]. Сонымен қатар, анилиннің *N*-бутиланилин [11], 3-аминофенилбор қышқылы [12], о-фенилендиамин [13] ерітінділермен сополимеризациясы зерттелген. Зерттеу нәтижелері, сополимерлі қабық металл бетіне жақсы адгезияланып, қажетті сипаттамаға қол жеткізе алатындай ыңғайлы синергетикалық әдісті көрсетеді [14]. Берілген жұмыста циклді вольтамперометрия әдісі көмегімен анилин мен о-анизидин негізіндегі сополимерлі қаптамалар қымыздық қышқылы ерітіндісінен болат бетіне синтезделіп, олардың коррозиядан қорғау қабілеті сызықты поляризация әдісімен зерттелінді.

2. Тәжірибелік бөлім

Барлық электрохимиялық тәжірибелер жұмысшы электрод ретінде ауданы 0,125 см² құрайтын жұмсақ болат, салыстырмалы электрод Ag/AgCl (қаныққан KCl ерітіндісінде), қосымша электрод ретінде платина пластинкасы алынған үш электродты ұяшықта жүргізілді.

Анилин мен о-анизидин тазалықтары сәйкесінше ≥99,5% және ≥99% болатын Sigma Aldrich фирмасына тиесілі. Мономерлер қолданылып болған соң, қараңғы салқын жерде сақталды. Электролит ретінде алынған қымыздық қышқылының ерітіндісі H₂C₂O₄ · 2H₂O тұзынан дайындалды.

Әрбір үдерістің алдында электрод беті шифті машинада абразивті қағазбен (800, 1200, 1500, 2000) өңделіп, бидистелденген сумен шайылды. Электродтың бетін майсыздандыру үшін этил спиртімен (90%) сүртілді.

Жұмсақ болат беті 0,3 М H₂C₂O₄ ерітіндісінде циклді вольтамперометрия әдісімен пассивтелді. Пассивация

үдерісі $-0,5-1,4$ В потенциалы аралығында, 20 мВ/с потенциал беру жылдамдығымен 1 цикл түсірілді. Үдерістен кейін электрод беті бидистелденген сумен шайылып, бөлме температурасында 10 мин кептірілді. Тыныштандыру уақыты – 120 с.

Пассивтелген болат бетіне полимерлі қаптамаларды синтездеу келесі электролитте $0,3$ М $H_2C_2O_4$ + $0,1$ М анилин + $0,1$ М о-анизидин жүргізілді. Циклді вольтамперометрия Ag/AgCl-ға қатысты $-0,5$ пен $1,6$ В аралығында, потенциал беру жылдамдығы 20 мВ/с мәнінде 20 цикл түсірілді. Электрод бетіне алынған полимерлі қаптамалар бидистелденген сумен шайылып, 40°C -та 30 мин кептірілді. Тыныштандыру уақыты – 30 с.

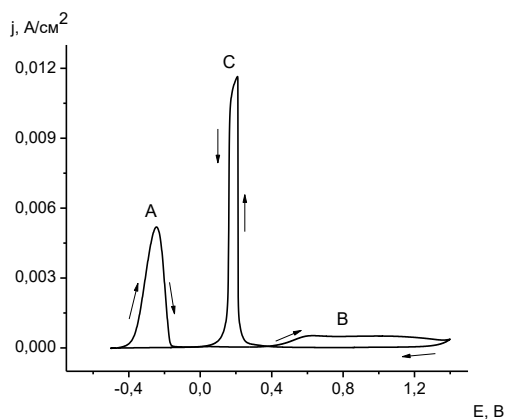
Алынған сополимердің антикоррозиялық қасиеттері $3,5\%$ NaCl фонды ерітіндісінде сызықты поляризация әдісімен зерттелді. Полимердің агрессивті ортаға тұрақтылығын бағалау үшін қаптамалар фонды электролитке 0 м, 30 мин, 1 сағат, 2 сағат және 3 сағат уақыт аралықтарында батырылды.

Барлық тәжірибелер бөлме температурасында ($25\pm 1^\circ\text{C}$) жүргізілді.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

Көптеген мономерлердің тотығу потенциалдары металдардың еру аумағына сәйкес келеді. Металдың еруі мономердің тотығуына немесе үрдістің баяу жүруіне әсер етеді. Осыған байланысты, жұмсақ болат бетінде алынатын қаптаманың адгезиясын жақсарту үшін электрод беті алдын ала пассивтелуі тиіс. Жұмсақ болат бетінің $0,3$ М $H_2C_2O_4$ ерітіндісіндегі циклді вольтамперограммасы 1-суретте көрсетілген.

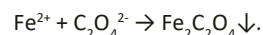
Суреттен $-0,3$ В потенциал шамасында анодты тоқ шыңы байқалады (А шыңы). Ал, $-0,2$ В ÷ $0,4$ В потенциал аралығында тоқ мәні өзгеріссіз қалады. Келесі тоқтың көтерілуі $0,5$ В шамасында аз байқалып, ол потенциалдың $1,4$ В мәніне дейін жалғасады (В толқыны). Циклді кері



1-сурет – $0,3$ М $H_2C_2O_4$ электролитіндегі жұмсақ болаттың циклді вольтамперограммасы

сканерлеу кезінде $0,2$ В ÷ 0 В потенциал аралығында тоқтың күрт өсу байқалып, өткір шың пайда болды (С шыңы).

Жұмсақ болатты ерітіндіге салған кезде ол ең алдымен активті еріп (А шыңы), темір Fe^0 күйінен Fe^{2+} күйіне ауысады [15]. Ерітіндідегі Fe^{2+} иондары оксалат аниондарымен әрекеттесіп, болат бетінде ерімеймін темір (II) оксалаттарын түзеді:

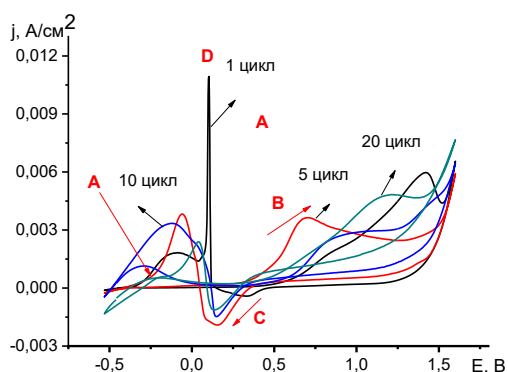


Әрі қарай анодтық үдерісті жалғастырғанда, $0,5$ В потенциал кезінде тоқтың өзгергені байқалған болатын. $0,5$ В жоғары потенциалда темір (II) оксалатты қабатының бір бөлігі тотығып, ерігіш келетін темір (III) оксалаттына айналады. Темір (III) оксалатты ерітіндіде еріген кезде темір (III) оксидін (Fe_2O_3) түзеді. Түзілген Fe_2O_3 пассивті қабатта пайда болған микрокеуектерді бітеп, металды пассивтейді.

Кері сканерлеу барысында темір (III) оксиді бұзыла бастайды (пассивті қабаттың бұзылуы) және белгілі бір потенциалда ($0,2$ В) бірден тотығу үдерісі орын алады. [15] зерттеуінде авторлар болаттың қымыздық қышқылында пассивациясын қарастырған. $0,0-0,3$ В потенциал аралығында темір (II) оксалатының және Fe_2O_3 сигналдары (XPS) байқалған. Бұл өткір тотығу шыңы (С шыңы) Fe_2O_3 бұзылуымен қоса темір (II) оксалатының темір (III) оксалатына ауысатындығын көрсетеді. Темір Fe^{2+} күйінен Fe^{3+} күйіне ауысу реакциясы қорғағыш қабатта кеуектердің пайда болуына алып келеді. Осының нәтижесінде болат беті кеуекті пассивті қабатпен қапталады. Пассивті қаптаманың кеуекті болуы полимеризация үшін тиімді, себебі полимерлердің электрод бетінде жақсы қонуына жағдай жасайды.

Анилин мен о-анизидин әртүрлі электролиттердің қатысуымен оңай тотығуы мүмкін. Алайда, олардың рН төмен мәндерінде ғана жақсы өткізгіштігі бар екенін ескеру керек. Осы мақсатта қымыздық қышқылды ортада пассивацияланған жұмсақ болат бетінде циклді вольтамперометрия әдісімен анилин мен о-анизидин негізінде сополимерлеу жүргізілді (2-сурет).

Үдерістің 1 циклында ғана байқалатын А шыңы (2-сурет) – $0,3$ В потенциал шамасында темірдің еруін көрсетеді. Келесі циклдарда бұл жағдай қайталанбайды, бұл болат бетінің пассивтелуін көрсетеді. Әрі қарай сканерлеуді жүргізгенде $0,5$ В ÷ $1,3$ В аралығында В шыңы байқалады. Жаңа шыңның пайда болуы аминді буындардың катион-радикалдарға айналуын, яғни электролит құрамындағы иондардың әсерінен активті орталық түзіледі. Полианилин (ПАНИ) эмеральдин негіз күйі (көкшіл-күлгін түсті) протондалып эмеральдин тұз күйіне (жасыл түсті) ауысады. Анилинді синтездеудің жалпы электрхимиялық үдерісі $0,65-0,7$ В кезінде түзілген аралық катион-радикалдың және полимерлеудің әрбір сатысы үшін екі электронды тасымалданудың қатысуымен бимолекулярлық реакция ретінде сипатталады [16]. Тотығудың бірінші сатысы протонды радикалдың



2-сурет – 0,3 М $H_2C_2O_4$ ерітіндісінен болат электродының бетіне 0,1 М анилин мен 0,1 М о-анизидиннің сополимерлі қаптамасын синтездеу кезіндегі циклді вольтамперограммалары

тотығуымен байланысты екі протонды бір мезгілде тасымалдануында болады.

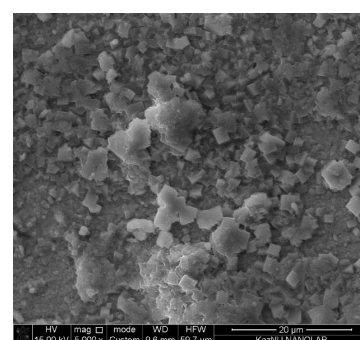
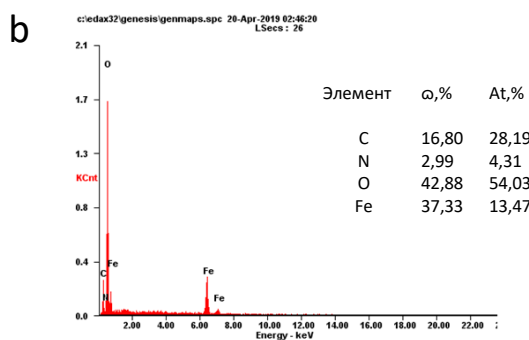
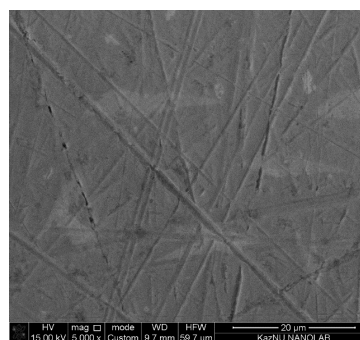
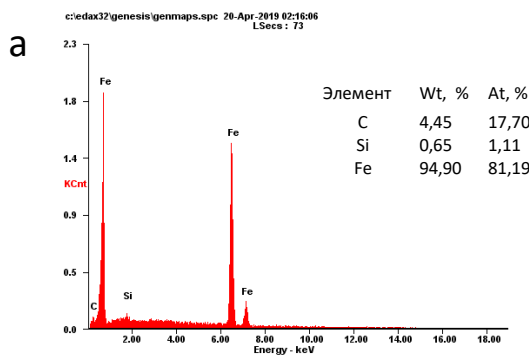
«В» шыңында мономерлердің (анилин, о-анизидин) толық тотығуын көрсетеді. ПАНИ изумрудты тұз (жартылай тотыққан) күйінен (жасыл түсті) пернигранлин (толық тотыққан) күйіне ауысады [16]. Болат бетінде 1,6 В потенциалында қою қара түсті полимердің түзіле бастағаны байқалады. Осы циклдарды тереңірек зерттегенде тотығу (С) шыңының потенциалының жылжуы электролит

құрамындағы мономерлерге байланысты. Анилинге қарағанда о-анизидиннің реакцияласу қабілеті жоғары. О-анизидин тізбегіндегі электрондонорлы $-OCH_3$ сияқты топтар электрофильді ауысулар кезінде болат бетінде адсорбцияланады. Осыған сәйкес электрополимеризация кезінде о-анизидиннің (1,078 В) тотығу потенциалы анилинге (1,35 В) қарағанда төмен болады. Осы мономерлердің сополимерленуі кезінде тотығу потенциалы (1,25 В) екі мономер потенциалының арасын қамтиды.

Циклдің кері қайтуында катодты аймақта С шыңы анилиннің изумрудты тұз (жартылай тотыққан) күйінен лейкоэмеральдин күйіне (тотықсызданған) ауысуын көрсетеді [17]. Яғни, «В» және «С» шыңдары анилиннің тотығу-тотықсыздану үдерістерін сипаттайды.

Поли(анилин-о-анизидин) (ПАОА) тотығу-тотықсыздану шыңдары екінші сканирлеуден бастап пайда бола бастайды, бұл болат электродтың бетінде электр белсенді полимерлік қабаттың жиналуын көрсетеді. Кері сканерлеу кезіндегі тотығу шыңының интенсивтілігі (D шыңы) цикл саны артқан сайын төмендейді, бұл көрсеткіш полимер қабатының қалыңдап жатқандығын айқындайды.

Болат бетінде қаптама түзгендігінің дәлелі ретінде және оның морфологиялық сипаттамасын зерттеу мақсатында сканирлеуші электронды микроскопия әдісімен таза электрод бетінің және қымыздық қышқылды ортадан синтезделген сополимерлерлі қаптаманың микросуреттері мен рентгенспектралды талдау жұмыстары жүргізілді (3а, б суреттер).



3-сурет – а) таза болат және б) сополимермен қапталған болат электродының СЭМ микросуреттері мен рентгенспектралды талдау нәтижелері

За суреттен металл бетінің таза, бөгде заттардың жоқ екендігі байқалады. Энергодисперсті рентгенспектральды зерттеу нәтижесінен болат бетінің элементтік құрамы анықталып, таза болатта С, Si, Fe элементтері бар екендігі байқалды. Яғни, бұл электрод бетінде бөгде заттардың жоқтығының тағы бір дәлелі болып табылады. Электрхимиялық синтез жүрген болат бетін (3б-сурет) таза болат электродының микросуретімен салыстырғанда, кедір-бұдыр, біртекті емес, өлшемдері әр түрлі кристалдар түзгендігі байқалады. Рентгенспектралды талдау нәтижесінен қаптаманың құрамында О, N атомдарының спектрлері және темірдің пайыздық үлесі азайғандығы байқалды. Органикалық қосылыстың құрлымын құрайтын азот және оттегі атомдарының пайда болуы электрод бетінде полимерлі қаптаманың түзгендігін дәлелдейді.

Алынған қаптамалардың агрессивті ортаға төзімділігін анықтау мақсатында таза болат пен қымыздық қышқылды ортада синтезделіп алынған поли(анилин-о-анизидинмен) қапталған электродты 3,5% NaCl ерітіндісіне әртүрлі уақытқа (0, 30, 60, 120, 180 мин) батырып, сызықты поляризация әдісімен коррозиядан қорғау дәрежесі анықталды. Қорғау қабілетін анықтау үшін (1) теңдеуге сәйкес коррозия тоғы мен параметрлерін білуіміз керек.

Ол үшін $\eta=0$ шамасындағы катодтық және анодтық аса кернеу үшін қисықтардың тіксызықты бөлімдерінің экстраполяциясы арқылы коррозия тоғы анықталып, i_0 алмасу тоғы көмегімен есептеулер жүргізілді.

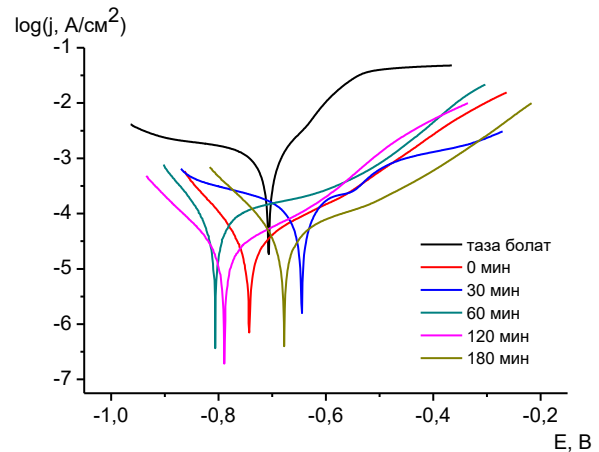
$$Z, \% = \frac{I_{corr} - I_{pol}}{I_{corr}} \times 100\% \quad (1)$$

мұндағы I_{corr} – таза болаттың коррозия тоғы, А;
 I_{pol} – полимерлі қаптама коррозия тоғы, А.

Қымыздық қышқылда синтезделген сополимерлі (анилин-о-анизидин) қаптамалы болат пен қаптамасыз болаттың 3,5% NaCl ерітіндісінде әртүрлі уақытта тіркелген поляризациялық қисығы 4 суретте келтірілген.

Таза болатпен салыстырғанда сополимермен қапталған электродтың тоқ мәндері азайғаны байқалады. Қаптама бар үлгілер үшін I_{corr} едәуір аз мәнінің пайда болуы электролиттің қаптама/металл бөлімінің шекарасына енуіне кедергі келтіретін тиімді тосқауыл қабатының болуын көрсетеді. Тиісінше, коррозия жылдамдығының мәндері (С, мм/жыл) қаптама бар үлгілер үшін де аз. Жұмсақ болат коррозияға өте бейім және тотығу жылдамдығы хлорид иондардың қатысуымен бірнеше есе артады.

Сызықты поляризация қисықтарының нәтижесінде алынған таза болат пен 0,3 М $H_2C_2O_4$ ерітіндісінен синтезделген поли(анилин-о-анизидин) полимерімен қапталған болаттың агрессивті ортаға әр түрлі уақытқа батырғаннан кейінгі коррозия тоғының және (1) теңдеуге сүйене отырып есептелінген қорғау қабілетінің мәндері 1-ші кестеде көрсетілген.



4-сурет – Таза болат пен болат/ПАОА электродының 3,5% NaCl ерітіндісіне әртүрлі уақытқа батырғаннан кейінгі сызықты поляризациялық қисықтары

1-кесте – 3,5% NaCl ерітіндісіне батырылған таза болат пен болат/(ПАОА) электродының антикоррозиялық қасиеттерін сызықты поляризация әдісімен зерттеу нәтижелері

t, мин	$I_{corr} \cdot 10^{-3}, A/cm^2$	Коррозия жылдамдығы, мм/жыл	Z, %
Таза болат	7,03	81,72	-
0	0,98	0,27	86,00
30	1,49	3,33	78,75
60	1,56	1,08	77,68
120	1,21	0,21	82,73
180	1,37	0,36	80,55

Сополимерлі қаптамалардың NaCl 3,5% ерітіндісінде ұсталу уақыты артқан сайын қорғау эффектісі бір артып, бір төмендегенін көруге болады. Бұл жағдай қымыздық қышқылында алынған қаптаманың бір тегіс қонбағандығын көрсетеді. Біртектісіз қапталған электрод бетінде уақыт өте келе электролиттің өтуі үшін арна ретінде қызмет ететін ақаулар мен тесіктер пайда болып, қабаттың астында гальваникалық элемент құрылады, яғни қаптама/металл бөлу шекарасында зарядты тасымалдау реакциясы жүруіне жағдай жасалынады. Ол өз кезегінде қаптама астында коррозияның таралуына алып келеді. Осыған сәйкес, сополимерлі қаптама әртүрлі уақытта әртүрлі қорғағыштық қасиет көрсетті. Нәтижелерден көріп отырғанымыздай, қымыздық қышқылында синтезделген сынамалардың коррозиялық қорғағыштығы төмен болды. Оның себебі қымыздық қышқылының легирлеуші қасиеті мен алынған қаптаманың адгезиясы нашар екенін көрсетті.

Сызықты поляризация нәтижелерінен синтезделген қаптаманың қорғау механизмі туралы мағлұмат алуға болады. Әртүрлі уақытқа батырылған полимерлі электродтың поляризациялық қисықтардағы коррозия потенциалының мәні таза болат бетінің потенциал мәнінен өзгерісі анодтық, қатодтық немесе аралас типті қорғайтынын анықтайды. Потенциалдар айырымы $E = E_{\text{тазаболат}} - E_{\text{полимер}} > 85 \text{ мВ}$ айырмашылық болғанда, потенциал мәнінің теріс немесе оң бағытқа жылжуына қарай катодты немесе анодты қорғау деп айта аламыз [18]. Айырмашылық $\Delta E < 85 \text{ мВ}$ болған жағдайда аралас типті қорғау механизмі деген қорытындыға келуге болады. Келесі кестеде алныған нәтижелер бойынша есептелген потенциал айырымы көрсетілген (2 кесте).

2-кесте – Әртүрлі уақытқа батырылған және таза болат бетінің коррозиялық потенциалдары

t, мин	$E_{\text{коррозия}}, \text{ В}$	$\Delta E, \text{ В}$
Таза болат	-0,706	-
0	-0,740	0,034
30	-0,646	0,060
60	-0,804	0,098
120	-0,789	0,083
180	-0,678	0,028

Кесте нәтижелеріне сүйене, 0, 30, 120, 180 мин батырылған қаптама аралас типті қорғау механизмін көрсеткеніне көз жеткізуге болады. Аралас типті қорғау механизмін көрсететін қаптамалар электрхимиялық коррозияның 2 сатысын да (анодты-металл еруі, катодты-сутектің бөлінуі) тежей алады. Тек 60 мин поляризация потенциалы – потенциал айырымы 85 мВ мәннен жоғары,

катодты аймақта орналасқан. Яғни, бұл көрсеткіштен катодта болатын үдеріс сутектің бөлінуін тежейтін механизммен қорғайтынын көрсетеді. Алынған нәтижеден әртүрлі нәтиже алғанын байқауға болады. Бұл құбылысты да қымыздық қышқылының легирлеуші қасиетінің төмен екендігін көрсетеді. Осыған байланысты, қаптаманың қасиеттерін жоғарылату мақсатында қымыздық қышқылымен қатар, легирлеуші қасиеті жоғары екі негізді қышқылдарды қолданып зерттеулер жүргізудің қажеттілігін туындатады. Бұл жұмыс осы зерттеулердің бастамасы болып табылады.

4. Қорытынды

Зерттеу жұмысы барысында келесідей нәтижелер алынды:

1) Циклді вольтамперометрия әдісімен қымыздық қышқыл электролитінде сополимерлі қаптама синтезделді.

2) Электрхимиялық полимерлеу нәтижесінде алынған қаптаманың микросуреттері электрод бетінде біртекті, адгезиясы нашар ірі кристалдардың түзілгендігін көрсетті. Элементті талдау нәтижесі болат бетіне сополимерлі қосылыс құрамына сай келетін атомдардың бар екендігі анықталды.

3) Қаптаманың антикоррозиялық қасиетін 3,5% NaCl ерітіндісінде зерттеу барысында, 30 мин $Z=78,75\%$, 180 мин. $Z=80,55\%$, ал ең жоғары мән 60 мин. $Z=86\%$ мәндерді көрсетті. Синтезделген сополимерлі қаптаманың агрессивті ортаға 60 мин батырылғаны катодты типті, 0, 30, 120, 180 мин аралас типті ингибиторлы қорғау механизмін көрсетті.

Алғыс білдіру

Жұмыс ҚР БҒМ қолдаумен «АР 05134571 Өндірістік металдарды ингибиторлы және полимерлі нанокөмпазитті қорғау» жобасы аясында жүргізілді.

Әдебиеттер

- 1 Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications // Displays. – 2006. – Vol. 27, Is. 1. – P. 2-18.
- 2 Wang K., Zhang T., Hu Y., Yang W., Shi Y. Synthesis and characterization of a novel multicolored electrochromic polymer based on a vinylene-linked EDOT-carbazole monomer // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 130. – P. 46-51.
- 3 Wang H., Barrett M., Duane B., Gu J., Zenhausern F. Materials and processing of polymer-based electrochromic devices // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2018. – Vol. 228, Is. November 2017. – P. 167-174.
- 4 Janoschka T., Martin N., Hager M.D., Schubert U.S. An Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System // Angewandte Chemie – International Edition. – 2016. – Vol. 55, Is. 46. – P. 14427-14430.
- 5 Özyilmaz A.T., Erbil M., Yazici B. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance // Current Applied Physics. – 2006. – Vol. 6, Is. 1. – P. 1-9.
- 6 Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Ivanov V.F., Zolotarevsky V.I., Vannikov A. V. Templating effect of polymeric sulfonic acids on electropolymerization of aniline // Electrochimica Acta. – Elsevier Ltd, 2014. – Vol. 122. – P. 150-158.
- 7 Mousa H.M., Aggas J.R., Guiseppi-Elie A. Electropolymerization of aniline and (N-phenyl-o-phenylenediamine) for glucose biosensor application // Materials Letters. – 2019. – Vol. 238. – P. 267-270.

- 8 Kraljić M., Mandić Z., Duić L. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings // *Corrosion Science*. – 2003. – Vol. 45, Is. 1. – P. 181-198.
- 9 Ozyilmaz A.T., Erbil M., Yazici B. The corrosion behaviours of polyaniline coated stainless steel in acidic solutions // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 496, Is. 2. – P. 431-437.
- 10 Borole D.D., Kapadi U.R., Mahulikar P.P., Hundiwale D.G. Electrochemical synthesis and characterization of conducting copolymer: Poly(o-aniline-co-o-toluidine) // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60, Is. 20. – P. 2447-2452.
- 11 Arjomandi J., Makhdomi H., Parvin M.H. Novel conducting poly (p-nitro aniline-co-N-methyl aniline): Electrosynthesis, mechanism and in situ spectroelectrochemical characterization // *Synthetic Metals*. – 2016. – Vol. 220. – P. 123-133.
- 12 Çiftçi H., Tamer U., Teker M.Ş., Pekmez N.Ö. An enzyme free potentiometric detection of glucose based on a conducting polymer poly (3-aminophenyl boronic acid-co-3-octylthiophene) // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 90. – P. 358-365.
- 13 Gicevicius M., Kucinski J., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. Tuning the optical pH sensing properties of polyaniline-based layer by electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine // *Dyes and Pigments*. – 2019. – Vol. 170, Is. January. – P. 107457.
- 14 Borole D.D., Kapadi U.R., Mahulikar P.P., Hundiwale D.G. Electrochemical synthesis and characterization of the conducting copolymer poly(aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine) // *Designed Monomers and Polymers*. – 2004. – Vol. 7, Is. 4. – P. 337-349.
- 15 Wu S., Jia C., Fu X., Weng X., Zhang J., Deng L. A novel electrochromic and broad infrared emissivity modulation film based on the copolymer of aniline and o-anisidine // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 88. – P. 322-329.
- 16 Wankhede M.G., Koinkar P.M., More M.A., Patil P.P., Gangal S.A. Poly(O-anisidine) coatings on low carbon steel // *Materials Science and Engineering A*. – 2002. – Vol. 332, Is. 1-2. – P. 161-166.
- 17 Martyak N.M., McAndrew P., McCaskie J.E., Dijon J. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium // *Progress in Organic Coatings*. – 2002. – Vol. 45, Is. 1. – P. 23-32.
- 18 Ates M., Topkaya E. Nanocomposite film formations of polyaniline via TiO₂, Ag, and Zn, and their corrosion protection properties // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – Vol. 82. – P. 33-40.

References

- 1 Mortimer RJ, Dyer AL, Reynolds JR (2006) *Displays* 27:2-18. <http://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>
- 2 Wang K, Zhang T, Hu Y, Yang W, Shi Y (2014) *Electrochim Acta* 130:46-51. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.153>
- 3 Wang H, Barrett M, Duane B, Gu J, Zenhausern F (2018) *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 228:167–174. <http://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.11.016>
- 4 Janoschka T, Martin N, Hager MD, Schubert US (2016) *Angew Chemie - Int Ed* 55:14427-14430. <http://doi.org/10.1002/anie.201606472>
- 5 Özyilmaz AT, Erbil M, Yazici B (2006) *Curr Appl Phys* 6:1-9. <http://doi.org/10.1016/j.cap.2004.06.027>
- 6 Gribkova OL, Nekrasov AA, Ivanov VF, Zolotarevsky VI, Vannikov AV (2014) *Electrochim Acta* 122:150-158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.025>
- 7 Mousa HM, Aggas JR, Guiseppi-Elie A (2019) *Mater Lett* 238:267-270. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.012>
- 8 Kraljić M, Mandić Z, Duić L (2003) *Corros Sci* 45:181-198. [http://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00083-5](http://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00083-5)
- 9 Ozyilmaz AT, Erbil M, Yazici B (2006) *Thin Solid Films* 496:431-437. <http://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.306>
- 10 Borole DD, Kapadi UR, Mahulikar PP, Hundiwale DG (2006) *Mater Lett* 60:2447-2452. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.01.014>
- 11 Arjomandi J, Makhdomi H, Parvin MH (2016) *Synth Met* 220:123-133. <http://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.05.030>
- 12 Çiftçi H, Tamer U, Teker MŞ, Pekmez NÖ (2013) *Electrochim Acta* 90:358-365. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.019>
- 13 Gicevicius M, Kucinski J, Ramanaviciene A, Ramanavicius A (2019) *Dye Pigment* 170:107457. <http://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.002>
- 14 Borole DD, Kapadi UR, Mahulikar PP, Hundiwale DG (2004) *Des Monomers Polym* 7:337-349. <http://doi.org/10.1163/1568555041475266>
- 15 Wu S, Jia C, Fu X, Weng X, Zhang J, Deng L (2013) *Electrochim Acta* 88:322-329. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.067>
- 16 Wankhede MG, Koinkar PM, More MA, Patil PP, Gangal SA (2002) *Mater Sci Eng A* 332:161-166. [http://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01724-5](http://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01724-5)
- 17 Martyak NM, McAndrew P, McCaskie JE, Dijon J (2002) *Prog Org Coatings* 45:23-32. [http://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00070-X](http://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00070-X)
- 18 Ates M, Topkaya E (2015) *Prog Org Coatings* 82:33-40. <http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.01.014>

Висмут селенидінің екі өлшемді атомдық кристалының үлкейтілген көлемдегі наноқабыршығын жасау

М. Есжанұлы¹, Б. Бектурғанқызы¹,
Д.Х. Қамысбаев^{2*}, Б.А. Серікбаев²,
Ә.Қ. Қоқанбаев²

¹Іле педагогикалық университеті,
Құлжа, Қытай

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: d.kamysbayev@mail.ru

Мақалада «газ-қатты» механизмін қолдану арқылы слюда матрицасында қалыңдығы 3-4 нм висмут селенидінің үлкейтілген қабыршықтары жасалынды. 2004 жылы екі өлшемді атомдық графен кристалданының байқалуынан бастап екі өлшемді атомды кристалдық наноқабыршықтарды жасау әдістерін зерттеуге ғалымдардың қызығушылығы артауда. Олардың ішінде молибден сульфиді, вольфрам селениді, висмут селениді сияқты ауыспалы металдардың сульфидтері мен селенидтері ерекше қызығушылық тудыруда. Висмут селенидінің ерекше термоэлектрлік, фотоэлектрлік қасиеттері болғандықтан оны термоэлектрлік құрылғылар, фотосезімтал элементтер, оптикалық ақпарат сақтағыштар және т.б салаларда қолдану мүмкіншіліктері кең. Мақалада висмут селенидінің алудың әдісі ретінде соңғы кезде көп қолданылатын «газ-сұйықтық-қатты» (Г-С-Қ) механизмінің бір түрі пайдаланған. Матрица ретінде аморфты кремний диоксиді қолданғанда алынған висмут селениді біртекті емес, ал үдерісті меңгеру қиынға соғады. Сондықтан жұмыста матрица ретінде фторланған алтынды слюда пайдаланылды. Қабыршық өлшемі, формасы және қалыңдығына температураның, газдың беру жылдамдығының әсері зерттелді.

Түйін сөздер: висмут селениді; слюда; екі өлшемді атомдық кристал.

Получение нанопленок двухмерного атомного кристалла селенида висмута увеличенной площади

М. Есжанұлы¹, Б. Бектурғанқызы¹,
Д.Х. Камысбаев^{2*}, Б.А. Серікбаев²,
А.К. Коканбаев²

¹Илийский педагогический университет,
Кулжа, Китай

²Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: d.kamysbayev@mail.ru

В статье исследован синтез селенида висмута толщиной 3-4 нм на поверхности слюды, взятой в качестве матрицы, с использованием механизма «газ-твердое». С момента обнаружения в 2004 году двухмерных атомных кристаллов графена у ученых растет интерес к исследованию методов синтеза двухмерных атомных кристаллических нанопленок. Среди них особый интерес вызывают сульфиды и селениды переходных металлов, такие как сульфид молибдена, селенид вольфрама, селенид висмута. Селенид висмута обладает особыми термоэлектрическими, фотоэлектрическими свойствами, поэтому широки возможности его применения в таких областях как термоэлектрические устройства, фоточувствительные элементы, оптические хранители информации и др. В связи с этим немало исследований, посвященных поиску оптимальных методов синтеза селенида висмута. Каждый из предлагаемых методов имеет свои преимущества и недостатки. В статье в качестве метода синтеза селенида висмута использована разновидность широко используемого в последнее время механизма «газ-жидкое-твердое» (V-L-S). При использовании в качестве матрицы аморфного диоксида кремния синтезируемый селенид висмута получается неоднородным, а сам синтез является неуправляемым. Поэтому в работе в качестве матрицы использована фторированная золотая слюда. Исследовано влияние температуры, скорости подачи газа на размеры, форму и толщину пленки.

Ключевые слова: селенид висмута; слюда; двухмерный атомный кристалл.

Preparation of two-dimensional atomic crystal nanofilm of bismuth selenide of a large area

М. Esjan¹, В. Bekturgan¹,
D.H. Kamysbayev^{2*}, B.A. Serikbaev²,
A.K. Kokanbaev²

¹Ili Pedagogical University, Kulzha, China




²Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: d.kamysbayev@mail.ru

A synthesis of bismuth selenide with a thickness of 3-4 nm on the surface of mica taken as a matrix was investigated using the gas-solid mechanism. Since discovery of two-dimensional atomic crystals of graphene in 2004, scientists have grown interested in exploring methods for synthesis of two-dimensional atomic crystal nanofilms. Among them, of particular interest are sulfides and transition metal selenides, such as molybdenum sulfide, tungsten selenide, bismuth selenide. Bismuth selenide possesses special thermoelectric, photoelectric properties, therefore there are wide possibilities for its use in such areas as thermoelectric devices, photosensitive elements, optical information keepers, etc. In this connection, there are many studies on the search for optimal methods for the synthesis of bismuth selenide. Each of the proposed methods has its own advantages and disadvantages. In the article, a variety of the recently used gas-liquid-solid mechanism (V-L-S) is used as a method for the synthesis of bismuth selenide. When using amorphous silicon dioxide as a matrix, the synthesized bismuth selenide is not uniform, and the synthesis process is uncontrollable. Therefore, in the work fluorinated gold mica was used as a matrix. The effect of temperature, gas feed rate on the size, shape and thickness of the film was investigated.

Keywords: bismuth selenide; mica; two-dimensional atomic crystal.



Висмут селенидінің екі өлшемді атомдық кристалының үлкейтілген көлемдегі наноқабыршығын жасау

М. Есжанұлы¹, Б. Бектұрғанқызы¹, Д.Х. Қамысбаев^{2*} ,
Б.А. Серікбаев² , Ә.Қ. Қоқанбаев² 

¹Іле педагогикалық университеті, Құлжа, Қытай

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: d.kamysbayev@mail.ru

1. Кіріспе

Көршілес атомдары күшті болған ортақ валенттік байланыс арқылы бірігіп тор формалы құрылымда түзілген кристал атомдық кристал деп аталады. Наноматериалдар, немесе ең кем болғанда бір өлшемді, ұзындығы 1-100 нанометр аумағында болған материалдар, беттік эффект, кіші өлшемді эффект, квант өлшемді эффект, макроквантты тоннельді эффект сияқты қасиеттерден басқа жарық, дыбыс, сәуле, магниттілік сияқты қасиеттер де көрсететіндіктен олардың электроника, ақпараттық технологиялар, энергетика, жаңа материалдар жасау, катализ, биология және медицина саласында кең көлемде қолданылу болашағы зор. Наноматериалдардың кеңістіктегі өлшемі оның әртүрлі қасиеттеріне тікелей әсер етеді, наноматериалдар кеңістіктегі өлшемінің ұқсамауына қарай екі өлшемді, бір өлшемді, нөл өлшемді наноматериалдар деп үш түрге бөлінеді.

2004 жылы екі өлшемді атомдық кристал графеннің байқалуы [1] мамандардың наноқабыршық сияқты екі өлшемді атомдық кристал материалдарын жасауға болатын зерттеу қызығушылығы арта түсті. Басқа өлшемдегі наноматериалдармен салыстырғанда, екі өлшемді наноматериалдардың матрицалық қуаты мығым, электрондар екі өлшемді жазық бетте еркін қозғалатындықтан [1-3], классикалық электрон шоғырын түсіру әдісі арқылы одан ерекше түрдегі электроникалық бөлшектер жасауға болады.

Екі өлшемді атомдық кристалдардың кристалдық құрылымы әртүрлі болады. Осылардың ішінде, ауыспалы металдардың сульфидті және селенидті қосылыстары, мысалы молибден сульфиді, вольфрам селениді, висмут

селениді өзіндік ерекше қасиеттерімен мамандардың назарын аударуда. Висмут селениді (Bi_2Se_3) мен висмут теллурид (Bi_2Te_3) болса V-VI тобындағы ең маңызды жартылай өткізгіш материалдар, олар алты жақты қабатталған құрылымы болған ұқсастыққа ие, әрі көршілес кристалдық тор константалар айырмашылығы кіші, (висмут селениді $a = 0,414$ нм, висмут теллурид $a = 0,438$ нм. Әрбір қабаттағы материалдың қалыңдығы шамамен 1 нм, қабаттар ішінде ортақ валенттік байланыс арқылы Se-Bi-Se-Bi-Se немесе Te-Bi-Te-Bi-Te бес қабатты атомнан құралған, ал әр қабаты біршама әлсіз болған вандервальс күші арқылы жалғанған. Олардың кристал торларының ұқсастығы висмут селениді (Bi_2Se_3) мен висмут теллуридін (Bi_2Te_3) қасиеттерімен қолданылуының ұқсастығын тудырады, әрі екеуін өзара тығыз бірлестіру арқылы құрылымы өзгеше болатын материал жасауға тиімді жағдай тудырады [4-5].

Висмут селениді ерекше термоэлектрлік, фотоэлектрлік қасиетке ие, сондықтан термоэлектрлік қондырғылар, фотосезімтал элементтер, фотоэлектронды құрылғылар мен оптикалық ақпарат сақтағыш материалдарды жасау салаларында кең көлемде қолданылу мүмкіндігі өте зор [6]. Қабатталған түрдегі висмут селениді болса бір түрлі саңылауланған жартылай өткізгіш материал болғандықтан жоғары дәрежедегі қасиетке ие, инфрақызыл детектор және термоэлектрлік материалдар жасауға қолданылады. Соңғы жылдары висмут селенидінің өзгеше топологиялық изолятор екендігі дәлелденді, ол құрылымында саңылау болған әрі дара күйдегі Дирак конусынан құралған металдық қасиетті бетке ие [5, 7-8]. Нақтырақ айтқанда висмут селениді дара күйдегі Дирак конусты беттік күйін екі өлшемді графеннің

төрт дана Дирак конусының төрттен бірі деуге болады. Беттік күйі ерекше өткізгіштік тасымалдағыш қасиетке ие, тасымалдаудағы қозғалғыштығы $6000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ c}^{-1}$ -қа жетеді, Ферми жылдамдығы $5 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [5,9]. Соңғы уақыттарда Aharonov-Bohm тербелісі арқылы висмут селенидінің нанотаяқшасынан байқалған жаңалық – бұл топологиялық изоляторда болмаған беттік күйге байланысты кванттық интерференцияның тұңғыш рет байқалуы [10].

Қазірге кезге дейін ғалымдар висмут селенидін дайындау әдісі туралы көптеген зерттеу жүргізді. Молекулалық шоғыр эпитаксия (MBE) технологиясын қолдану арқылы, Цинхуа университетінің Шуе Ци Кун зерттеу тобы қалыңдығы шамамен 50-80 нм, атом дәрежесіндегі жоғары сапалы висмут селениді [11] мен висмут теллуридінің [12] қабыршықтарын жасаған. Жасалған висмут селениді мен висмут теллуридінің дара кристалды қабыршығы жоғары сапалы болғанымен, жасалу шарт-жағдайы өте жоғары вакуумдық ортаны қажет етеді, әрі қолданылатын қондырғының бағасы өте жоғары.

Графенді жасау әдістерінің бірі болған [1], микро-механикалық ажырату әдісі арқылы да висмут селенидін жасауға болады. D. Teweldebhran қатарлылар микромеханикалық ажырату әдісі арқылы қабат саны ретсіз әрі жұқалық дәрежесі 1 нм болатын ең жұқа жапырақшасы жасалған [13]. Бұл әдістің артықшылығы қарапайым, әрі қолдануға ыңғайлы, кемшілігі механикалық ажырату барысы өте ретсіз болғандықтан, ажыратып алынған жұқа жапырақшаның қабат санын, формасын, өлшемін, бағытын және өнімділігін реттеу ыңғайсыз.

Висмут селениді мен висмут теллуриді тектес қосылыстардың нөл өлшемді материалдарын сұйық фазада синтездеу зерттеулерімен салыстырғанда, висмут селениді мен висмут теллуриді екі өлшемді наноқұрылымды материалдарын сұйық фазада синтездеп, зерттеу нәтижелері өте аз. D. Wang [14], G. Zhang [15] гидротермалдық әдіс арқылы жеке-жеке ұзындығы 200-400 нм, қалыңдығы 40 нм болатын висмут селениді мен висмут теллуридінің алты қырлы жұқа жапырақшасын жасаған, бірақ реакция жүру үшін жоғары температура, жоғары қысымды жабық орта қажет.

Газ-сұйық-қатты (V-L-S) механизмінің газ фазадан қатты фазаға айналдыру әдісі қазіргі кезде төмен өлшемді наноматериалдарды өсірудің үнемі қолданылатын әдісі болып табылады. Бұл әдісте бастапқы зат қыздыру арқылы газға айналады, содан соң матрицадағы нанотүйіршікті метал сияқты катализаторлардың әсерінен ортақ балқу нүктесіне ие сұйық күйдегі затқа айналып, соңынан бірте-бірте үлкейіп қатты күйдегі кристалға айналады. Nailin Peng, Yi Cui [10, 16-18] осы әдіс (V-L-S) арқылы формасы біркелкі болатын висмут селениді мен висмут теллуридінің наносызықша, наножолақты құрылымдарын өсіріп жасаған, әрі олардың электрлік қасиеттерін зерттеп, Bi_2Se_3 төмен өлшемді материалдың топологиялық беттік күйінің АВ эффекті мен басқа да кванттық ерекше қасиеттерін тұңғыш рет зерделеген.

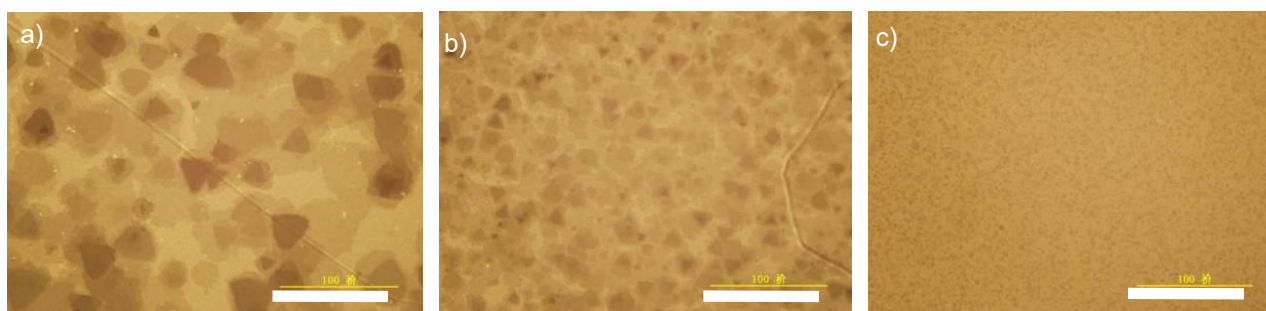
Оқшаулағыш матрицада висмут селениді мен висмут теллуриді төмен дәрежелі наноматериалдарын жоғары сапада тікелей өсіру, топологиялық изолятордың топологиялық сыртқы бет күйінің электрлік транспорттық қасиетін тікелей зерттеуге мүмкіндік береді. Пекин университетінің профессорлары Nailin Peng және Zhongfan Liu зерттеу тобы мен Стенфорд университетінің Yi Cui зерттеу тобы бірлесіп [4], газ-қатты (V-S) өсіру механизмін қолдану арқылы SiO_2 оқшаулағыш матрицасында қалыңдығы 3 нм-ге дейін болатын жұқа, кеңдігі бірнеше микрометрге жететін висмут селениді мен висмут теллуридінің наножапырақшасын дайындаған.

Жоғардағы көрсетілген әдебиеттерден, висмут селениді материалының қолданылуы мен болашағы зор екенін, ғылымның дамуы мен қоғам дамуына теориялық және ісжүзіндік маңызды екенін байқауға болады. Соңғы кездегі зерттеу нәтижелеріне сүйенсек, висмут селенидінің кристалдық құрылымы мен матрицаға қолданылған кремний қос тотығының кристалсыз күйі сәйкес келмейді, дайындалған наножолақтарының түрі, бағыты, өлшемі біркелкі емес, меңгермелі сәйкестіруге үйлеспейді, сондықтан біз матрица ретінде слюданы қолдану арқылы жаңа түрдегі висмут селенидінің екі өлшемді атомдық кристалын дайындаудың жаңа әдісін қолдандық [19].

2. Тәжірибелік бөлім

Тәжірибеде қолданылатын висмут селениді ұнтағын (99,999%) “Alfa Aesar” компаниясы қамдады. Матрица ретінде қолданылатын фторлы алтын слюдасы (молекулалық формуласы $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{F}_2$) көлемі 10 мм × 10 мм, қалыңдығы 0,05-0,1 мм, жаңадан дайындалған. Висмут селениді наноматериалы (Thermo Scientific Lindberg/Blue M TF55035KC-1, АҚШ) қондырғысында дайындалды. Висмут селенидінің наноматериалының құрылымдық сипаттамаларын анықтауда оптикалық микроскоп (Olympus, DX-51, Жапония), сканерлеуші электронды микроскоп (SEM, Hitachi S-4800, Жапония), атомдық күштік микроскоп (Bruker Atomic Force Microscope (AFM), АҚШ) және UV-VIS, (Transmission electron microscope (TEM)), Scanning Tunneling Microscope (STM), Raman спектрометрі (HORIBA LabRAM HR800, АҚШ) аппараттарында анализ жасалды.

Висмут селенидінің наноматериалын дайындау диаметрі 30 см кварц құбыр пеште (Lindberg/BlueM) жүргізілді. Әр екі тәжірибеде 0,2 г висмут селениді ұнтағын өлшеп алып, бу қайнары есебінде құбыр пештегі кварц құбырының дәл орталығына қойылады. Аргон тасығыш газ ретінде буланған газды пештің температурасы ең төмен орнына апарды. Содан соң жаңадан аршып алған фторлы алтын слюда жапырақшасы кварц құбырының ішіндегі белгілі бір орынға қойылады (нақты орны температурға қарай сәйкестендіріледі). Мұздатқыш қондырғыға көлемінің 1/2-дей изопропил спиртіні құйып, артынан көп мөлшерде көпіршік шықпағанша, әрі араласпа зат



а) 12 см; б) 13 см; в) 14 см, масштаб: 100 мкм

1-сурет – Түзілу температурасы 490°C, газ ағу жылдамдығы 500 мл/мин болатын, өзгермелі температура аумағында өскен висмут селенидінің оптикалық микроскоп арқылы байқалған суреті

қоюланғанға дейін құрғақ мұз (CO_2) салынады. Вакуумды сорғы іске қосылып, кварц құбыры ішіндегі қысым 100 мм.с.б. дейін төмендетілген соң вакуумды сорғы бекітіліп газ жолы ашылады да, аргон газы толтырылады. Бұл үдеріс 3-4 рет қайталанып оттегінің қалдықтары сыртқа толық шығарылады. Аргон газының ағу жылдамдығы 30-90 мл/мин аумағына, қысымы 50 мм.с.б тұрақтанғаннан соң пеш қосылады, температура 490°C-ге көтеріліп 1 минуттан кейін қыздыру тоқтатылып, пеш бөлме температурасына дейін суытылады.

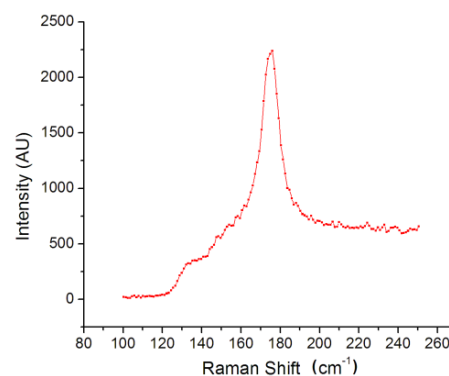
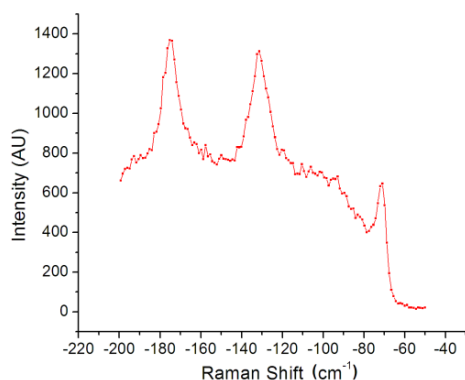
3. Нәтижелерді талқылау

Жұмыста температура 490°C, газ ағу жылдамдығы 500 мл/мин болатын шарт-жағдайды ұстана отырып уақыттың өзгеруіне сәйкес матрица (төсеніш) затының бетінде өсу жағдайы тексерілді. Нәтижесінде, матрицалық заттың бетінде өсу уақыты 40 мин, температура жоғары көтеріліп қайтадан өздігінен төмендеп 490°C-ге келгенде, қашықтығы құбыр пештің дәл орталығынан 12-15 см болған өзгермелі

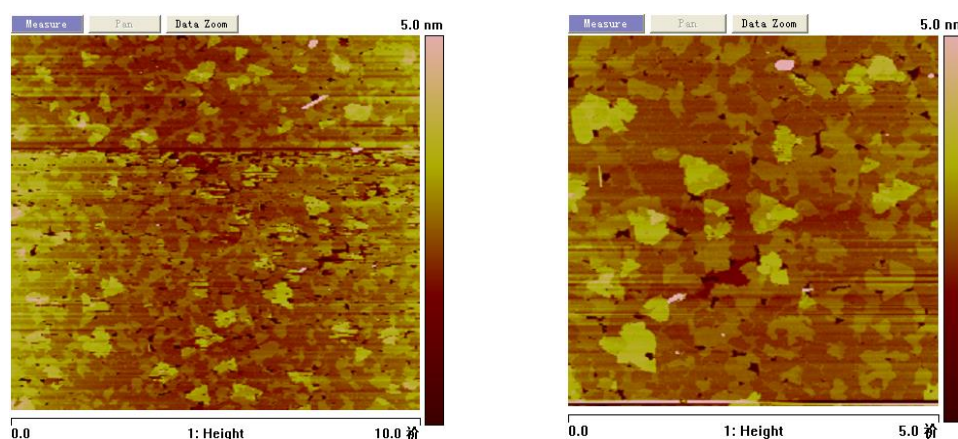
температура аумағында, көзбен көруге болатындай металдық жалтыр жолақтар пайда болғандығы байқалады (1-сурет). 1-суреттен құбыр пештің дәл орталығынан қашықтаған сайын пайда болған ноқаттар көбейеді, бірақ әрбір ноқаттан өсіп шыққан висмут селениді барған сайын кішірейіп отырады. 15 см аралыққа қойылған үлгідегі пайда болған ноқат, оптикалық микроскоп арқылы анық көрінбейді, бірақ үлгінің азда болса сұрғылт түске өзгергені, әрі жартылай мөлдірге айналғаны байқалады. Соның Раман спектрінің ерекшелігін тексергенімізде, 2-суретте көрсетілгендей висмут селенидінің ерекшелігі Раман сигналында өте анық көрінеді.

Атомдық күштік микроскопы (AFM) арқылы оның қасиетін анықтағанымызда, беттік көлемі 3 нм, әрі белгілі бір бағытқа бағытталған, өте төмен температуралы аумақта түзілмеген ұсақ ноқат екендігі байқалады (3-сурет).

Біз ультракүлгін-көзге көрінетін-инфрақызыл (UV-Vis-IR) – спектрометр қондырғысы арқылы жоғарыда дайындалған висмут селенидінің наноматериалының жарық өтімділігіне өлшеу жүргіздік. Өлшеу нәтижелері оның жарық өтімділік



2-сурет – Түзілу температурасы 490°C, газ ағу жылдамдығы 500 мл/мин болатын, төмен температура аумағында өскен висмут селенидінің Раман спектрлері



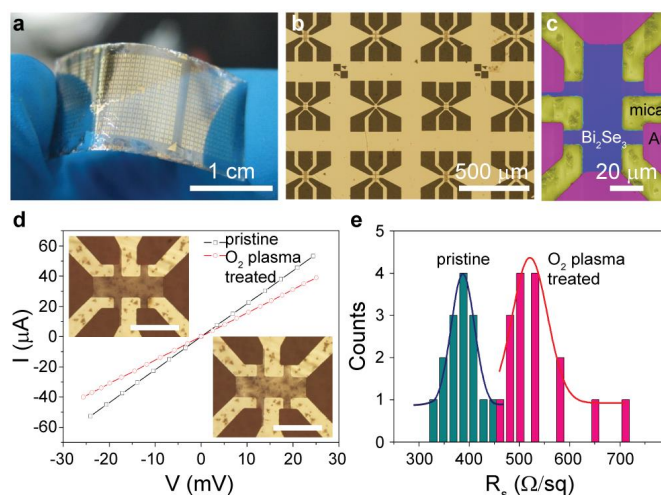
3-сурет – Түзілу температурасы 490°C, газ ағу жылдамдығы 500 мл/мин болатын, төмен температура аумағында өскен висмут селенидінің атомдық микроскоп арқылы алынған суреті

қасиеті өсу қалыңдығына байланысты екендігін көрсетті. Фторлы алтын слюданың тәжірибесі дәлелдегендей, ол UV-Vis-IR—дің (250-4500 нм) аумағында өте жоғары жарық өтімділік қасиетке ие, ешқандай сіңіру шыңы байқалмайды. Ал біз дайындаған фторлы алтын слюда матрицасында өскен, қалыңдығы 6 нм болатын висмут селенидінің наноматериалының, толқын ұзындығы 1000-3000 нм аумағындағы жарық өтімділігі 80%-тен жоғары болады, яғни графенмен қарайлас. Сондықтан, висмут селениді наноматериалының жоғарыдағы ерекше жарық өтімділік қасиеті, оның болашақта мөлдір экран, OLED, сезімтал экран, күн энергия батареясы қатарлы салаларда қолданылуына мүмкіндік береді, әсіресе күн энергиялы батареяда

қолданылатын мөлдір электродтың 50% негізінен толқын ұзындығы инфрақызыл аумағында іске қосылады.

Висмут селениді наноматериалының жоғарыдағы ерекше жарық өтімділік қасиетімен қатар, құрылымы өте кемелді болатын иілгіштік қасиеті де болады (4а-сурет). Зерттеу нәтижелері қабатталған күйдегі висмут селениді наножолақтары мен наножапырақшаларының иілу бұрышы 180 градустан жоғары, иілу радиусы 10 мкм-ден кіші екендігін көрсетті.

Жұмыстың мақсаты бойынша “Hall bar” сызба нұсқасы жобаланып, төрт зонтты қондырғы арқылы висмут селенидінің үлкен бетті қабыршығының электр өткізгіштік қасиеті анықталды. Слюда матрицасының диэлектрик

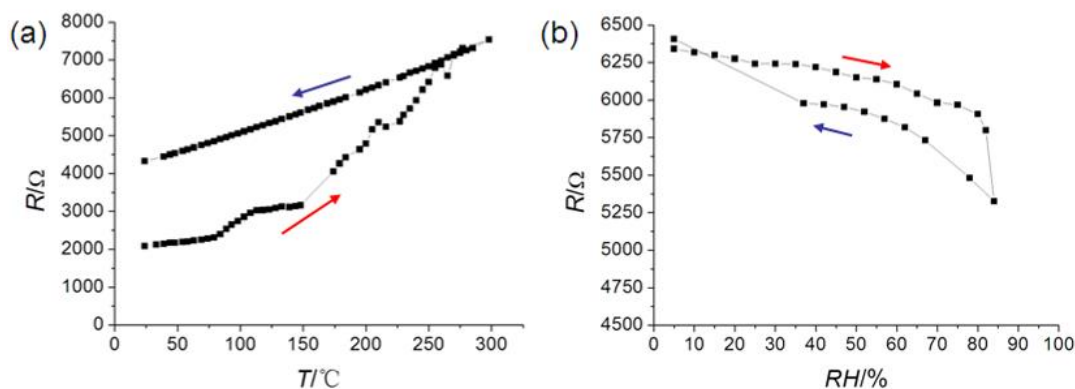


4-сурет – а) слюда матрицасында өскен висмут селенидінің суреті; б) “Hall bar” үлгісінің оптикалық микроскоп арқылы түсірілген суреті; в) слюда(сары түс) матрицасындағы висмут селениді “Hall bar” құрылысының (көк түс) SEM арқылы түсірілген суреті, Cr/Au электроды (күлгін түс); д) оттекті плазма арқылы 20 секунд өңдеудің алды артындағы висмут селенидінің наноматериалының электр өткізгіштігін өлшеу оптикалық суреті; е) оттекті плазма арқылы өңдеудің алды артындағы 15 дана висмут селенидінің наноматериалының беттік кедергісінің орналасу суреті

қасиеті мен материал жобалау барысы өзара байланысты болады, оны басқа орынға көшірудің қажеті жоқ, сонда ғана висмут селенидінің наноқұрылымын сақтап қалуға болады. Литографиялық әдісті қолдану арқылы өзгермелі кеңдіктегі арналары бар, ең кіші арнасының кеңдігі 2 мкм болған “Hall bar” қондырғысын жасадық, оның оптикалық суреті 4b-да көрсетілген. Алдымен изоляторлық қасиетке ие слюда матрицасына контакт металл ретінде 5 нм Cr, 50 нм Au-ды жалаттық. 4c-суретте белгілі бір “Hall bar” қондырғысының сұйытылған орында сканерлеу электронды микроскоп (SEM) көрсетілген, мұндағы арнаның ұзындығы мен ені жеке-жеке 75 және 20 мкм. 4d-суретте висмут селениді наноқұрылымының бастапқы қасиеттерінің қисық сызықтары сызықты симметриялы екендігі көрсетілген, төрт зонты қондырғы арқылы өлшенген кедергісі 475 Ω , беттік кедергісі 360 Ω/m^2 , контакт кедергісі 30 Ω . Қалыңдығы 10 нм болатын арналарының ендіктері ұқсамаған висмут селенидінің наноқұрылымды бөлшегін зерттеу негізінде, оның беттік кедергісі ең төмен болғанда 330 Ω/m^2 , орташа мәні 390 Ω/m^2 екендігі анықталды (4e-сурет).

Топологиялық изолятор висмут селенидінің бұрынғы-соңғы байқалмаған беттік күйі бөлме температурасында

тұрақты болып, уақытқа байланысты өзгермейді. Олай болса топологиялық изоляторлы электрөткізгіш материалдар қаншалықты шарт-жағдайларға төтеп бере алады. Бұл мәселені шешу үшін, оттекті плазма арқылы висмут селенидінің наноматериалын өңдеп, ерекшеліктеріне қарата талдау жүргіздік. Слюда матрицасындағы висмут селенидінің наножапырақшасы оттегі мен азоттың 1:4 қатынастағы араласқан плазма газды жағдайында (Prep2-FEMTO, Diener electronic, Germany) 90 W-тық электр қуаты арқылы бірнеше минут өңделді. Өңделгеннен кейін висмут селенидінің наножапырақшасы тіпті мөлдір бола түскен, бұл өзгеріс висмут селениді наножапырақшасының бетінде изоляторлық қасиетке ие тотық қабат түзілгендігін түсіндіреді. Әрі өңделгеннен кейінгі висмут селенидінің наножапырақшасының бастапқы қасиеттерінің қисық сызықтары бұрығысынша сызықты симметриялы екендігі байқалған, тек қана кедергісі 640 Ω -ға көтерілген (4d-сурет). Біз оттекті плазма арқылы өңделген висмут селениді наноматериалына талдау жасағанымызда, 4e-суретте көрсетілгендей, беттік орташа кедергісі шамамен 520 Ω/m^2 , әрі беттік күйінің өзгерісі кедергіні ұлғайта түсетіндігі байқалды.



5-сурет – а) слюда матрицасындағы висмут селениді наножапырашының электр кедергісіне азот газы болған жағдайда температураның әсері, алдымен температура көтеріледі; б) слюда матрицасындағы висмут селениді наножапырашының электр кедергісіне дымқылдықтың әсері, дымқылдық 2% дан басталады.

Жұмыста ары қарай висмут селенидінің әуелгі электрөткізгіш материалының кедергісі мен температура және дымқылдық арасындағы өзгеріс зерттелді. 5a-суретте көрсетілгендей, азот газы болған жағдайда температура көтерілген кезде әуелгі электрөткізгіш материалдың кедергісі де ілесіп көтеріледі, 150°C-тан соң өзгеріс тіпті артады. Температураны төмендеткен кезде жоғарыдағы өзгеріс жалғасып, кедергісі артады. Дымқылдықтың зерттелген үлгі кедергісіне болған әсерін анықтау үшін, үлгіні дымқылдығы 2% болатын қондырғыға орнатып, дымқылдығын көтерсек, кедергісі төмендейді, дымқылдығын RH=82%-да біраз уақыт тұрақты сақтаған

соң азот газын енгізу арқылы дымқылдығын төмендетсек, кедергісі бірте-бірте артып әуелгі күйіне келеді, бұл бейне қайтымды процесс сияқты алғашқы күйіне келеді (5b-сурет).

4. Қорытынды

Мақалада слюда матрицасында висмут селенидінің үлкейтілген мөлдір жұмсақ түрдегі топологиялық изолятор қабыршығын тікелей өсірудің ең қарапайым әдісі қарастырылды. Жасалған наноқұрылымды топологиялық изолятордың жұмсақ формадағы қабыршығы, толқын

ұзындығы кең аралықта жарық өтімділігі, тербеліске қарсылық қуаты, электр өткізгіштігі мен механикалық қасиеті жоғары болатыны анықталды. Жұмыста дайындалған топологиялық изолятор висмут селенидінің оптикалық, электрлік, механикалық қасиеті ерекше көрнекті болғандықтан, алынған нәтижелер келешекте жаңа түрдегі мөлдір жұмсақ формадағы электроникалық бөлшектер жасап, оларды оптикалық электроника мен

нанометрлік электроника саласында қолдануға мүмкіндік береді.

Алғыс білдіру

Бұл жұмыс «China scholarship fund»тың демегуімен орындалды.

Әдебиеттер

- 1 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang Y., Zhanh Y., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. – 2004. – Vol.306, Is.5696. – P.666-669.
- 2 Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene // *Reviews of Modern Physic.* – 2009. – Vol.81. – P.109-162.
- 3 Li D., Kaner R.B. Graphene-based materials // *Science*. – 2008. – Vol.320, Is.5880. – P.1170-1171.
- 4 Kong D.S., Dang W.H., Cha J.J., Li H., Meister S., Peng H.L., Liu Z.F., Cui Y. Few-layer nanoplates of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ with highly tunable chemical potential // *Nano Letters*. – 2010. – Vol.10. – P.2245-2250.
- 5 Zhang H.J., Liu C.X., Qi X.L., Dai X., Fang Z., Zhang S.C. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface // *Nature Physics*. – 2009. – Vol.5, Is.6. – P.438-442.
- 6 Mishra S.K., Satpathy S., Jepsen O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – Vol.9, Is.2. – P.461.
- 7 Xia Y., Qian D., Hsieh D., Wray L., Pal A., et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface // *Nature Physics*. – 2009. – Vol.5. – P.398-402.
- 8 Zhang Y., Chang C.Z., Song C.L., Wang L.L., et al. Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi₂Se₃ to the two-dimensional limit // *Nature Physics*. – 2010. – Vol.6. – P.584-588.
- 9 Kou X.F., He L., Xiu F.X., Lang M.R., Liao Z.M., et al. Epitaxial growth of high mobility Bi₂Se₃ thin films on CdS // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol.98. – P.242102.
- 10 Peng H.L., Lai K., Kong D.S., et al. Aharonov-Bohm interference in topological insulator nanoribbons // *Nature Materials*. – 2010. – Vol.9, Is.3. – P.225-229.
- 11 Zhang Y., He K., Chang C.Z., Song C.L., Wang L.L., et al. Crossover of three-dimensional topological insulator of Bi₂Se₃ to the two-dimensional limit // *From arXiv.org, e-Print Archive, Condensed Matter*. – 2009. – Vol.1-17, arXiv:0911.3706v1.
- 12 Li Y.Y., Wang G., Zhu X.G., Liu M.H., Ye C., et al. Growth dynamics and thickness-dependent electronic structure of topological insulator Bi₂Te₃ thin films on Si // *From arXiv.org, e-Print Archive, Condensed Matter*. – 2009. – arXiv:0912.5054v1.
- 13 Teweldebrhan D., Goyal V., Balandin A.A. Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals // *Nano Letters*. – 2010. – Vol.10, Is.4. – P.1209-1218.
- 14 Wang D., Yu D., Mo M., Liu X., Qian Y. Preparation and characterization of wire-like Sb₂Se₃ and flake-like Bi₂Se₃ nanocrystals // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol.253, Is.1-4. – P.445-451.
- 15 Zhang G., Wang W., Lu X., Li X. Solvothermal synthesis of V-VI binary and ternary hexagonal platelets: the oriented attachment mechanism // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – Vol.9, Is.1. – P.145-150.
- 16 Kong D.S., Randel J.C., Peng H.L., et al. Topological insulator nanowires and nanoribbons // *Nano Letters*. – 2010. – Vol.10, Is.1. – P.329-333.
- 17 Meister S., Peng H.L., McIlwrath K., et al. Synthesis and characterization of phase-change nanowires // *Nano Letters*. – 2006. – Vol.6, Is.7. – P.1514-1517.
- 18 Cha J.J., Williams J.R., Kong D.S., et al. Magnetic doping and Kondo effect in Bi₂Se₃ nanoribbons // *Nano Letters*. – 2010. – Vol.10, Is.3. – P.1076-1081.
- 19 Guo Y., Aisijiang M., Zhang K., et al. Selective-area Van der Waals epitaxy of topological insulator grid nanostructures for broadband transparent flexible electrodes // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol.25, Is.41. – P.5959-5964.

References

- 1 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang Y, Zhanh Y, et al (2004) *Science* 306:666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- 2 Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK (2009) *Rev Mod Phys* 81:109-162. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>

- 3 Li D, Kaner RB (2008) *Science* 320:1170-1171. <https://doi.org/10.1126/science.1158180>
- 4 Kong DS, Dang WH, Cha JJ, Li H, Meister S, Peng HL, Liu ZF, Cui Y (2010) *Nano Lett* 10:2245-2250. <https://doi.org/10.1021/nl101260j>
- 5 Zhang HJ, Liu CX, Qi XL, Dai X, Fang Z, Zhang SC (2009) *Nat Phys* 5:438-442. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>
- 6 Mishra SK, Satpathy S, Jepsen O (1997) *J Phys-Condens Mat* 9:461. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/014>
- 7 Xia Y, Qian D, Hsieh D, Wray L, Pal A, et al (2009) *Nat Phys* 5:398-402. <https://doi.org/10.1038/nphys1274>
- 8 Zhang Y, He K., Chang CZ, Song CL, Wang LL, et al (2010) *Nat Phys* 6:584-588. <https://doi.org/10.1038/nphys1689>
- 9 Kou XF, He L, Xiu FX, LLang MR, Liao ZM, et al (2011) *Appl Phys Lett* 98:242102. <https://doi.org/10.1063/1.3599540>
- 10 Peng HL, Lai K, Kong DS, et al (2010) *Nat Mater* 9:225-229. <https://doi.org/10.1038/nmat2609>
- 11 Zhang Y, He K, Chang CZ, Song CL, Wang LL, et al (2009) From arXiv.org, e-Print Archive, Condensed Matter arXiv:0911.3706v1.
- 12 Li YY, Wang G, Zhu XG, Liu MH, Ye C, et al (2009) From arXiv.org, e-Print Archive, Condensed Matter arXiv:0912.5054v1.
- 13 Teweldebrhan D, Goyal V, Balandin AA (2010) *Nano Lett* 10:1209-1218. <https://doi.org/10.1021/nl903590b>
- 14 Wang D, Yu D, Mo M, Liu X, Qian Y (2003) *J Cryst Growth* 253:445-451. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(03\)01019-4](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(03)01019-4)
- 15 Zhang G, Wang W, Lu X, Li X (2008) *Cryst Growth Des* 9:145-150. <https://doi.org/10.1021/cg7012528>
- 16 Kong DS, Randel JC, Peng HL, et al (2010) *Nano Lett* 10:329-333. <https://doi.org/10.1021/nl903663a>
- 17 Meister S, Peng HL, McIlwrath K, et al (2006) *Nano Lett* 6:1514-1517. <https://doi.org/10.1021/nl061102b>
- 18 Cha JJ, Williams JR, Kong DS, et al (2010) *Nano Lett* 10:1076-1081. <https://doi.org/10.1021/nl100146n>
- 19 Guo Y, Aisijiang M, Zhang K, et al (2013) *Adv Mater* 25:5959-5964. <https://doi.org/10.1002/adma.201302661>

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

<i>Y.N. Panova, Y.O. Abzhan, A.K. Zhussupova</i> The effect of anionic impurities on the sorption extraction of molybdenum from leaching solutions.....	4-9
<i>Ж.К. Оразов, А.К. Болатов, Н.Г. Кононова, В.С. Шевченко, К.А. Кох, Б.М. Уралбеков, А.Б. Кузнецов, А.Е. Кох</i> Получение люминесцентного материала на основе $\text{NaVaY}(\text{VO}_3)_2$, легированного ионами тербия и европия.....	10-15
<i>Г.К. Абилова, Д.Н. Махаева, Г.С. Ирмухаметова, В.В. Хуторянский</i> Гидрогели на основе хитозана и их применение в медицине.....	16-28
<i>А.Б. Турлығазиева, Г.С. Рахымбай, Е.Ф. Бахытжан, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева</i> Поли(анилин-о-анизидиннің) электрхимиялық полимерленуі мен антикоррозиялық қасиеті	30-36
<i>М. Есжан Ұлы, Б. Бектурған Қызы, Д.Х. Қамысбаев, Б.А. Серікбаев, Ә.Қ. Қоқанбаев</i> Висмут селенидінің екі өлшемді атомдық кристалының үлкейтілген көлемдегі наноқабыршығын жасау.....	38-45

CONTENTS

<i>Y.N. Panova, Y.O. Abzhan, A.K. Zhussupova</i> The effect of anionic impurities on the sorption extraction of molybdenum from leaching solutions.....	4-9
<i>Zh.K. Orazov, A.K. Bolatov, N.G. Kononova, V.S. Shevchenko, K.A. Kokh, B.M. Uralbekov, A.B. Kuznetsov, A.E. Kokh</i> Obtaining of luminescent material based on NaBaY(BO ₃) ₂ doped with terbium and europium ions	10-15
<i>G.K. Abilova, D.N. Makhayeva, G.S. Irmukhametova, V.V. Khutoryanskiy</i> Chitosan based hydrogels and their use in medicine	16-28
<i>A.B. Turlygazyeva, G.S. Rakhymbay, E.G. Bakhytzhana, A.M. Argimbayeva, B.D. Burkitbayeva</i> Electrochemical polymerization of poly(aniline-o-anisidine) and its anticorrosion properties.....	30-36
<i>M. Esjan, B. Bekturgan, D.H. Kamysbayev, B.A. Serikbaev, A.K. Kokanbaev</i> Preparation of two-dimensional atomic crystal nanofilm of bismuth selenide of a large area	38-45