

## Влияние структурированности ксерогелей $[\text{ZrYb}]\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на адсорбционную активность

А. Е. Пишулина<sup>1</sup>, Н. Е. Вахрушев<sup>2,\*</sup>, И. И. Михаленко<sup>1,†</sup>, А. А. Ильичёва<sup>2</sup>, Л. И. Подзорова<sup>2</sup>, А. А. Коновалов<sup>2</sup>, А. М. Гордиенко<sup>3,‡</sup>

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов,  
факультет физико-математических и естественных наук,  
кафедра физической и коллоидной химии,  
Россия, 119198, Москва, Миклухо-Маклая, д. 6

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН,  
лаборатория физикохимии баротермических процессов. Россия, 119334, Москва Ленинский проспект, д. 49

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,  
кафедра молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 19.05.2022; подписана в печать 03.06.2022)

В работе установлено влияние температуры золь-гель синтеза (ЗГС) на структурные, морфологические и адсорбционные свойства ксерогелей состава 65% мол.  $[\text{97\%ZrO}_2\text{-3\%Yb}_2\text{O}_3]\text{-35\%Al}_2\text{O}_3$ , полученных в присутствии полимера при 10°C (1), 25°C (2), 60°C (3) и высушенных при 180°C. Исследование рентгеноаморфных гидратированных ксерогелей комплексом методов (ТГ/ДСК, ИКС, СЭМ, РФА, МУРР, БЭТ/БДХ) показало их различия по составу поверхностных комплексов, морфологии и размерным характеристикам. У образца 3 морфология, форма и размер пор отличались от других образцов, данный образец имел наименьшую адсорбционную активность в отношении дихромат-иона. Значения удельной поверхности и объема пор ксерогелей уменьшаются в ряду образцов 1–2–3, т.е. с повышением температуры ЗГС. Получена корреляция между удельной поверхностью ксерогелей и средним объемом рассеивающих частиц, определенным методом малоуглового рентгеновского рассеивания (МУРР). Показана возможность получения при пониженной температуре ксерогелей с мономодальным распределением неоднородностей  $\sim 7$  нм и пор  $\sim 4$  нм по размерам, высокими значениями объема пор  $\sim 0.326$  см<sup>3</sup>/г и площади удельной поверхности  $\sim 427$  м<sup>2</sup>/г. Данные изучения кинетики адсорбции дихромат-ионов из водной среды указывают, что наилучшим в степени извлечения и адсорбции, отнесенной к единице массы сорбента, является образец, синтезированный при 25°C.

PACS: 68.65.-k. УДК: 53.096, 544.723.2

Ключевые слова: оксид циркония, оксид алюминия, температура золь-гель синтеза, морфология, неоднородность, адсорбция, дихромат-ион.

### ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционная технология остаётся эффективным методом удаления вредных веществ из газовых выбросов и стоков предприятий энергетики, металлургических, нефтеперерабатывающих, химических производств, поэтому разработка активных сорбентов актуальна в условиях возрастающего загрязнения окружающей среды [1]. Оксидно/гидроксидные сорбенты обладают высокой селективностью по отношению к полярным молекулам и ионам за счёт неоднородного распределения электрического потенциала поверхности [2]. Оксиды мультивалентных металлов хорошо рекомендовали себя при удалении анионов из воды, например фосфат-ионов [3]. Оксид алюминия давно используется в качестве сорбента с высоко развитой поверхностью [4], его часто используют в составе смешанного оксидного сорбционного материала [5], тогда

как оксид циркония имеет более низкие удельные поверхности, но хорошо адсорбирует из растворов фенолы и ионы [6, 7]. В связи с этим, бинарные системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , в том числе и ксерогели, как промежуточные продукты изготовления алюмоциркониевой керамики, представляют интерес для сорбционной очистки воды.

В приготовлении наноразмерных порошков оксидов алюминия и циркония (AZ) используются разные методы [8], среди которых золь-гель синтез [9] отличается экономичностью, экологичностью и простотой, поскольку он не требует специального оборудования и дорогостоящих реактивов. Варьирование условий золь-гель синтеза (ЗГС) позволяет регулировать морфологию, размер частиц и состав поверхности пористого материала. Важными условиями приготовления высокодисперсных оксидных порошков методом золь-гель являются выбор прекурсора, осадителя, их концентрации, значение pH, введение структурообразователей, способ высушивания гидрогеля и температуры прокаливания ксерогеля [10–12]. Влияние температуры ЗГС изучено в меньшей степени, хотя данный параметр важен для скорости золь-гель перехода, скорости роста

\* vakhrushev@yandex.ru

† mikhalkenko\_ii@pfur.ru

‡ alex.gor99@mail.ru

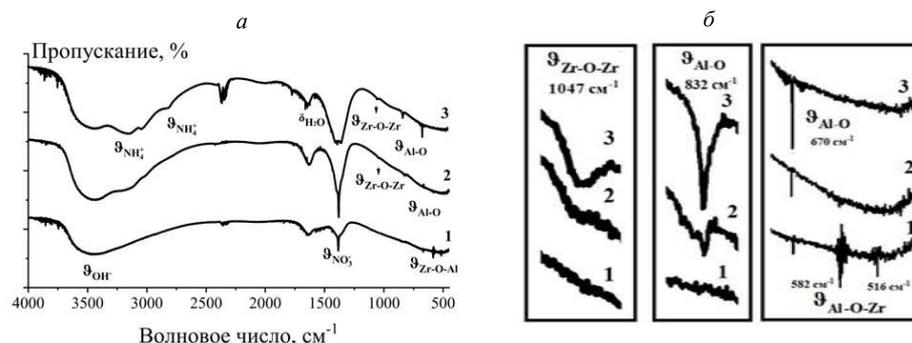


Рис. 1. Обзорные ИК спектры (а) и их детализация (б) гидратированных ксерогелей  $[ZrYb]O_2-Al_2O_3$ , синтезированных при температурах 10°C (1), 25°C (2), 60°C (3)

частиц и созревания гидрогеля [13, 14]. Так, повышение температуры ЗГС сокращает время золь–гель перехода, а уменьшение температуры ЗГС его увеличивает. Эффект варьирования температуры ЗГС сравнивают с синтезом при комнатной температуре.

Цель работы — гидролизным золь–гель методом при температурах 10, 25 и 60°C синтезировать ксерогели  $[ZrYb]O_2-Al_2O_3$  с преобладанием  $[ZrYb]O_2$ , определить структурные, морфологические, размерные характеристики и сравнить их с результатами тестирования ксерогелей по показателям динамической адсорбции дихромат-ионов.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ксерогели состава в мольных процентах 65% $[97\%ZrO_2-3\%Yb_2O_3]-35\%Al_2O_3$  (AZYb) были получены золь–гель синтезом длительностью 1 ч при температурах реакций гидролиз-конденсации 10°C (1), 25°C (2), 60°C (3) с pH  $9.75 \pm 0.05$  в варианте обратного осаждения [15, 16]. Свежеприготовленные 1М растворы солей  $Al(NO_3)_3$ ;  $ZrOCl_2$ ;  $Yb(NO_3)_3$  добавляли при постоянном перемешивании к осадителю (гидроксид аммония), который содержал структурообразователь–поливинилпирролидон 0,1% вес от рассчитанной массы оксида. Гидрогели подвергали вакуумной фильтрации с промыванием дистиллированной водой и этанолом с последующим высушиванием при температуре 180°C в течение 2 ч.

ИК спектры таблетированных с КВг ксерогелей  $[ZrYb]O_2-Al_2O_3$  регистрировали на ИК спектрометре ФСМ 1202 Инфраспек. Синхронный термический анализ выполнен на анализаторе Netzsch STA 409 PC/P. Малоугловое рентгеновское рассеивание изучено с использованием дифрактометра «АМУР-К». Микрофотографии были получены с использованием растрового электронного микроскопа SUPRA 40-30-87. Для измерения площади удельной поверхности порошков использован метод БЭТ (адсорбционно–структурный анализатор TriStar-3000). Анализ пористости методом

БДХ проведен по десорбционной ветви изотермы. Временные зависимости адсорбционного удаления из водного раствора аниона шестивалентного хрома были получены фотометрическим методом (UV1200 Ecoview, ПЭ5400ВИ) по изменению оптического поглощения дихромат ионов на аналитической длине волны 352 нм в процессе адсорбции в течение 10 мин при комнатной температуре из раствора  $K_2Cr_2O_7$ . Относительные ошибки определения степени извлечения вещества и скорости адсорбции не превышают 3–5%.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из ИК спектров гидратированных ксерогелей, полученных золь–гель синтезом (ЗГС) при температурах 10°C (1), 25°C (2), 60°C (3), представленных на рис. 1, а, видно, что для всех образцов характерны колебания  $\nu_{OH} = 3452 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{H_2O} = 1637 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{NO_3} = 1380 \text{ см}^{-1}$ . Гидроксильный покров (область  $3600-4000 \text{ см}^{-1}$ ) образцов имеет наиболее интенсивные полосы поглощения при 3853 ( $\nu_{M-OH}$ ), 3743 ( $\nu_{M-O-M}$ )  $\text{см}^{-1}$ . Из рис. 1, б следует, что с повышением температуры ЗГС наблюдается увеличение полимеризации  $ZrO_2$ : появляются валентные колебания связей  $Zr-O-Zr$  ( $1050 \text{ см}^{-1}$ ) и увеличивается интенсивность валентных колебаний связи  $Al-O$  ( $670, 832 \text{ см}^{-1}$ ). Такая же тенденция прослеживается и для поверхностных ионов аммония  $\nu_{NH_4^+} = 3150 \text{ см}^{-1}$ . У ксерогеля 1 присутствует характерное колебание  $Al-O-Zr$  ( $\nu = 518, 584 \text{ см}^{-1}$ ).

Методом термогравиметрии было установлено, что наибольшая потеря массы наблюдается у образца 3: до температуры 300°C образец теряет 53%, что выше значений, полученных для ксерогелей 1 (20%) и 2 (25%). Все ксерогели были рентгеноаморфные (данные РФА), кристаллизация твёрдого раствора  $ZrO_2$  протекает при  $\sim 900^\circ\text{C}$  независимо от температуры синтеза образца. В морфологии образцов отмечается иерархия агломератов и значительные различия у образца с температурой синтеза 60°C по сравнению с образцами 1,2 (рис. 2).

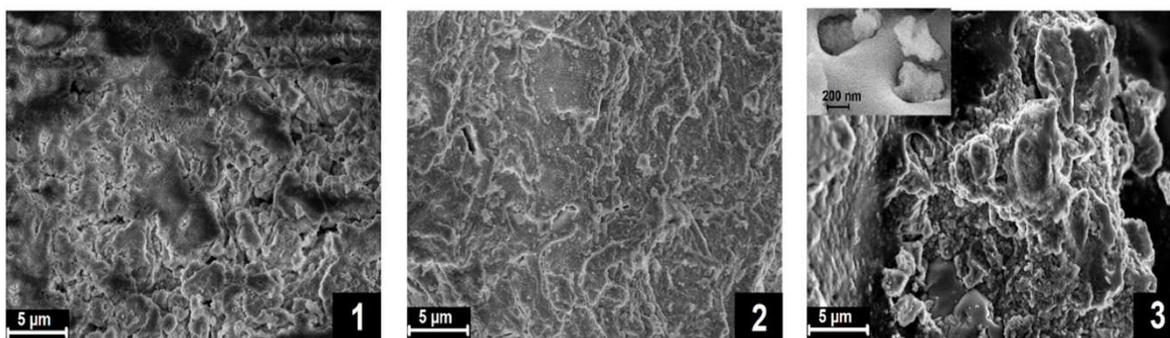


Рис. 2. Морфология гидратированных ксерогелей AZYb, синтезированных при температурах 10°C (1), 25°C (2), 60°C (3)

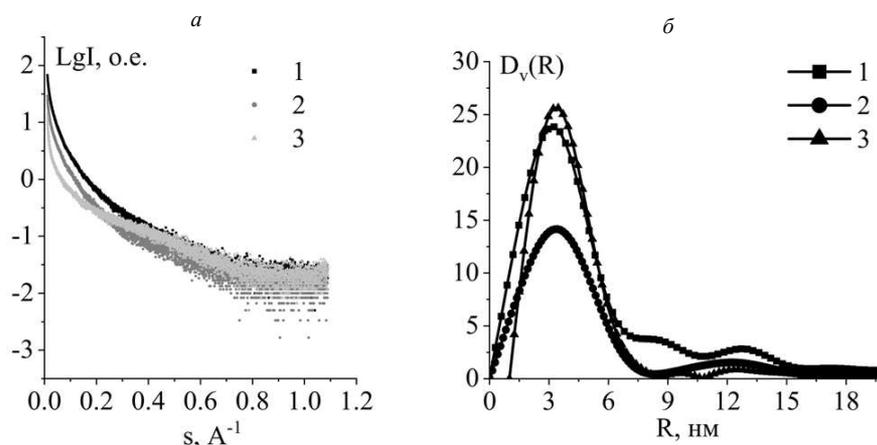


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (а) и объемное распределение по размерам неоднородностей (б) гидратированных ксерогелей  $[\text{ZrYb}]\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных при температурах 10°C (1), 25°C (2), 60°C (3)

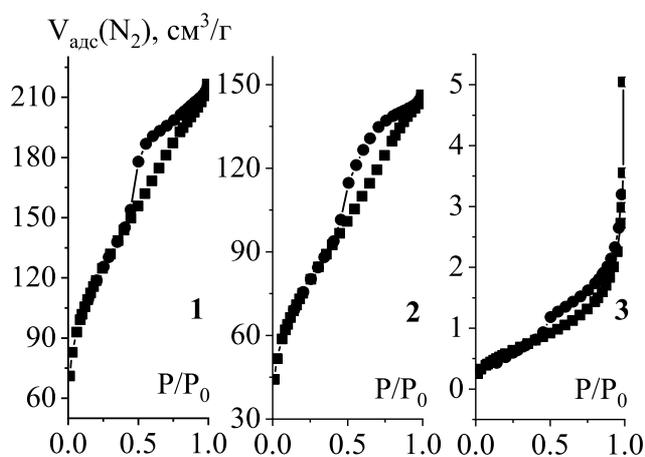


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К гидратированных ксерогелей  $[\text{ZrYb}]\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных при температурах 10°C (1), 25°C (2), 60°C (3)

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния были получены кривые рассеяния (рис. 3, а) для анализа объёмного распределения неоднородностей исследуемого материала по размерам. Функция распределения размеров неоднородностей (рис. 3, б) характеризуется мономодальным распределением с небольшим плечом около 13 нм и с основной долей около 7 нм. Это соответствует среднему размеру пор, входящих в структуру ксерогеля. Образцы с температурами синтеза 10°C и 60°C показали сходные объемные доли неоднородностей основных фракций, тогда как объемная доля образца с температурой синтеза 25°C существенно отличалась.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота при  $T = 77\text{ K}$  для ксерогелей  $[\text{ZrYb}]\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По форме петли гистерезиса можно охарактеризовать морфологию образцов. У ксерогелей с температурой синтеза  $T_{\text{ЗГС}} = 10^\circ$  и  $25^\circ\text{C}$  структура частиц корпускулярная, с неоднородным размером пор (тип Н<sub>2</sub>). Небольшой гистерезис характеризует поры ксерогелей с  $T_{\text{ЗГС}} = 60^\circ$  как щелевидные (тип Н<sub>3</sub>), порошки в основном содержат макропоры, что подтвер-

Таблица. Адсорбция дихромат-ионов ксерогелями  $[ZrYb]O_2-Al_2O_3$ : степень извлечения за 10 мин, скорости адсорбции центрами первого ( $W^0$ ) и второго ( $W$ ) типов

№	$t_{3ГС}^{\circ}, ^{\circ}C$	$\beta_{10}, \%$	$W_m, \text{мкмоль}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{г}^{-1}$		$W_0/W$	$D_v(r)$
			$W_m^0$	$W_m$		
1	$10.00\pm 0.05$	$20.1\pm 0.3$	$14.1\pm 0.1$	$0.76\pm 0.03$	$18.6\pm 0.1$	$23.6\pm 0.5$
2	<b><math>25.00\pm 0.05</math></b>	<b><math>26.9\pm 0.4</math></b>	<b><math>23.9\pm 0.2</math></b>	$0.55\pm 0.02$	<b><math>43.5\pm 0.2</math></b>	$14.2\pm 0.3$
3	$60.00\pm 0.05$	$5.2\pm 0.1$	$2.03\pm 0.05$	$0.36\pm 0.01$	$5.6\pm 0.1$	$25.6\pm 0.5$

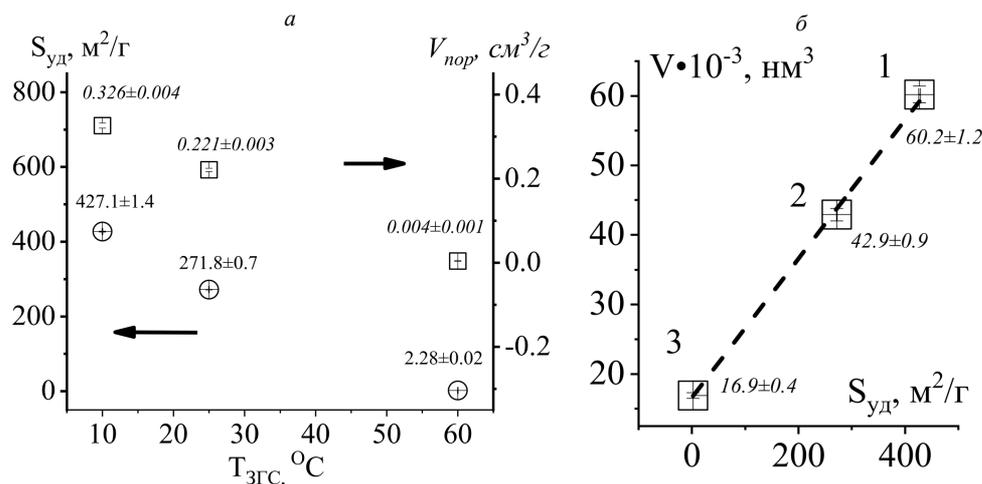


Рис. 5. Значения удельной поверхности и объёма пор (а) и корреляция (б) между удельной поверхностью и объёмом рассеивающих частиц по данным МУРР ксерогелей  $[ZrYb]O_2-Al_2O_3$ , синтезированных при температурах 10° (1), 25° (2) и 60°С (3)

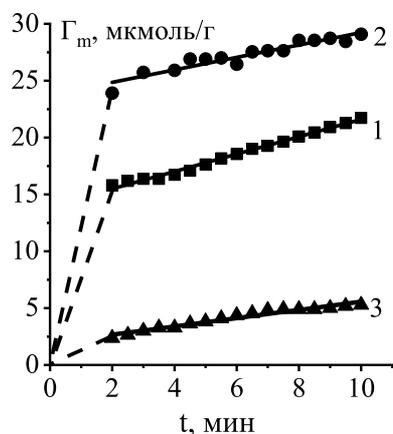


Рис. 6. Кинетика адсорбции дихромат-ионов для ксерогелей  $[ZrYb]O_2-Al_2O_3$ , синтезированных при температурах 10° (1), 25° (2) и 60°С (3)

ждается наличием резкого подъема изотермы в области  $P/P_0 \approx 1$  и изображениями РЭМ. Все ксерогели являлись мезопористыми (диаметр пор 4–7 нм). При повышении  $T_{згс}$  значения удельной поверхности

и объёма пор уменьшаются (рис. 5, а) и коррелируют со средним объёмом рассеивающих частиц, установленным методом МУРР (рис. 5, б).

Кинетические зависимости гиббсовской адсорбции дихромат-ионов, регистрируемые *in situ* в течение 10 мин, были линейными при  $t > 2$  мин (рис. 6) с регрессионными коэффициентами  $R = 0.995$  (1),  $0.948$  (2),  $0.975$  (3) зависимости  $\Gamma = at + b$ . Для сравнения адсорбционной активности ксерогелей использовали начальную или мгновенную скорость адсорбции (хемосорбции)  $W_{t \rightarrow 0}^0 = b$  на наиболее активных и доступных центрах поверхности. Скорость адсорбции на менее активных центрах  $W = a$  является тангенсом угла наклона прямых  $\Gamma - t$ . Скорости адсорбции, отнесенные к единице массы (нижний индекс  $m$ ), приведены в таблице. Наибольшее значение  $W_m^0$  показывает образец 2, у которого, согласно результатам МУРР (рис. 3, б), наименьшее значение объёмной доли неоднородностей с радиусом  $\sim 3.5$  нм. Скорости адсорбции на менее активных центрах  $W_m$  уменьшаются с повышением температуры золь-гель синтеза образцов и возрастают с увеличением удельной поверхности ксерогелей (таблица). Наименьшие значения  $W_m^0$  и  $W_m$  мы видим у образца 3, который наиболее гидратирован. У образца 3 наименьшая неоднородность цен-

тров адсорбции, т.е. минимальное значение отношения скоростей  $W_0/W$ . Очень сильно выражена неоднородность центров адсорбции образца 2 ( $W_0/W = 44$  в разы превышает  $W_0/W$  образцов 1 и 3) за счет большой начальной скорости  $W_m^0$ . Оптимальное соотношение разных центров, по-видимому, и обеспечивает высокую адсорбционную активность. На адсорбционную активность любого сорбента влияют и другие факторы. В качестве эффективного сорбента по извлечению из воды ионов опасного шестивалентного хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{HCrO}_4^-$  авторы работы [17] рекомендовали биоминеральный композит с гидратированным  $\text{ZrO}_2$ , основываясь на детальном изучении кинетики и термодинамики адсорбции при варьировании различных факторов, включая pH, присутствие других ионов, а также повторное использование сорбента.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение температуры проведения золь-гель синтеза ксерогелей состава  $65\%[97\%\text{ZrO}_2-3\%\text{Yb}_2\text{O}_3]-35\%\text{Al}_2\text{O}_3$  позволило получить сорбенты, отличающиеся структурными, морфологическими и размерными характеристиками, что изменило их адсорбционные свойства. Наилучшую хемосорбционную активность по быстрому извлечению из воды дихромат-ионов показал образец, синтезированный при  $25^\circ\text{C}$ , имеющий наименьшее значение объёмной доли неоднородностей диаметром 7 нм и наибольшую неоднородность центров адсорбции.

Установлено, что скорость адсорбции на менее активных центрах снижается с увеличением температуры золь-гель синтеза  $10 \rightarrow 25 \rightarrow 60^\circ\text{C}$ , что коррелирует с уменьшением в том же ряду температур пористости и удельной поверхности ( $427 \rightarrow 272 \rightarrow 2.3 \text{ м}^2/\text{г}$ ). При температуре синтеза  $60^\circ\text{C}$  пористая структура материала другая, щелевидные поры ксерогеля сильно гидратированы. Итак, мезопористые смешаннооксидные  $\text{AZuYb}$ -ксерогели, являясь предшественниками алюмоциркониевой керамики, можно использовать как селективные сорбенты анионов-поллютантов, что показано на примере дихромат-ионов.

Автор выражает благодарность канд. физ.-мат. наук, науч. сотруднику НИЛ Катализа и газовой электрохимии МГУ им. М. В. Ломоносова С. Ю. Купреенко за проведение анализов методом ИК-спектроскопии, учебно-методическому центру литографии и микроскопии МГУ им. М. В. Ломоносова за проведение анализа на сканирующем электронном микроскопе, а также вед. науч. сотруднику Института кристаллографии им. А. В. Шубникова (ИК РАН), ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, доктору хим. наук В. В. Волкову.

Работа выполнена в соответствии с планом НИОКР секции «Адсорбционные явления» Научного совета РАН по физической химии на 2022 г., номер темы 22-03-460-11

Статья была представлена на Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022» и рекомендована к печати.

- [1] Krasnova T., Gorelkina A., Kirsanov M. // Ecology and Industry of Russia. 2018. № 22(1). P. 44.
- [2] Носков А.С., Пай З.П. // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 1996. № 40. С. 1.
- [3] Zhu Y., Yue X., Xie F. // Adsorption Science & Technology. 2020. **38**, № 7-8. P. 254.
- [4] Hu P., Wang S., Zhuo Y. // Sep. Purif. Technol. 2021. **278**. 119520.
- [5] Sinky K. // J. Materials Science and Engineering. 2017. **A 7**(1-2). P. 37.
- [6] Akarsu M., Sayilkan S., Sener S., Sayikan F., Arpac R. // Turkish Journal of Chemistry 2003. **27**. P. 477.
- [7] Palmer D.A., Machesky M. L., Bünüzeth P., Wesolowski D.J., Anovitz L.M. // J. Solution Chem. 2009. **38**, N 7. P. 907.
- [8] Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Далбанбай А., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. // Бутлеровские сообщения. 2013. **33**, № 2. С. 119.
- [9] Bangi U.K.H., Park C., Baek S., Park H. // Powder Technology. 2013. **239**. P. 314.
- [10] Кузнецова Н.А., Шавкунова М.Ю., Синегрибова О.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2012. № 7(136).
- [11] Sorochkina K., Smotraiev R., Chepurina I. // Colloids Surf. A. 2015. **484**. P. 56.
- [12] Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Воронов В.А., Солнцев С.С. // Труды ВИАМ. 2021. № 4. С. 98.
- [13] Zambrano N.D., Gosatti M., Dufou L.M., Serrano D., Guraya M.M., Perez-Catón S. // Int. J. Chem. Biomol. Eng. 2015. **9**, N 5.
- [14] Тагандурдыева Н., Нараев В.Н., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2020. № 53(79). С. 17.
- [15] Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Титов С.А., Шворнева Л.И., Губарева В.Е., Пенкина Т.Н. // Перспективные материалы. 2017. № 2. С. 27.
- [16] Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Кутузова В.Е., Сироткин В.П., Антонова О.С., Баикин А.С., Коновалов А.А., Пенькова О.И. // Журн. неорг. химии. 2021. **66**, № 8. С. 1063.
- [17] Kumar R., Kim S.J., Kim K.H., Lee S., Park H.S., Jeon B.H. // Applied Geochem. 2018. **88**, part A. P. 113.

## Influence of structurization of $[\text{ZrYb}]\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogels on the adsorption activity

A.E. Pishchulina<sup>1</sup>, N.E. Vakhrushev<sup>2,a</sup>, I.I. Mikhailenko<sup>1,b</sup>, A.A. Il'icheva<sup>2</sup>, L.I. Podzorova<sup>2</sup>,  
A.A. Konovalov<sup>2</sup>, A.M. Gordienko<sup>3,c</sup>

<sup>1</sup>RUDN-University, Moscow, 117198, Russia

<sup>2</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334, Russia

<sup>3</sup>Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

E-mail: <sup>a</sup>vakhrushev@yandex.ru, <sup>b</sup>mikhailenko\_ii@pfur.ru, <sup>c</sup>alex.gor99@mail.ru

The effect of sol-gel synthesis (SGS) temperature on the structural, morphological and adsorption properties of 65%mol.  $[\text{97}\% \text{ZrO}_2\text{-3}\% \text{Yb}_2\text{O}_3]\text{-35}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  xerogels obtained in the presence of polymer at 10°C (1), 25°C (2), 60°C (3) and dried at 180°C was established in this work. The study of the X-ray amorphous hydrated xerogels by a complex of methods (TG/DSC, FTIR, SEM, XRD, SAXS, BET/BJH) showed their differences in the composition of surface complexes, morphology and size characteristics. Sample 3 had a different morphology, shape and size of pores from the other samples, this sample had the lowest activity in adsorption of dichromate ion from aqueous solution. The values of specific surface area and pore volume of xerogels decreased in the consequence of samples 1–2–3. A correlation between the specific surface of xerogels and the average volume of scattering particles determined by small-angle X-ray scattering (SAXS) was obtained also. The possibility of obtaining xerogels with monomodal distribution of heterogeneities  $\sim 7$  nm and pores  $\sim 4$  nm in radius, high values of pore volume  $\sim 0.326$  cm<sup>3</sup>/g and specific surface area  $\sim 427$  m<sup>2</sup>/g at  $T_{\text{SGS}} = 10^\circ\text{C}$  was shown. The sample synthesized at 25°C was the best in quick removal of anionic Cr(VI) pollutant and adsorption per unit mass of the multi-oxide sorbent.

*Keywords:* zirconium oxide, aluminum oxide, sol-gel synthesis temperature, morphology, heterogeneity, adsorption, dichromate ion.

PACS: 68.65.-k.

### Сведения об авторах

1. Пищулина Александра Евгеньевна — студент; e-mail: pischulinaal@mail.ru.
2. Вахрушев Николай Евгеньевич — студент; e-mail: vakhrushev@yandex.ru.
3. Михаленко Ирина Ивановна — доктор хим. наук, профессор; e-mail: mikhailenko\_ii@pfur.ru.
4. Ильичёва Алла Александровна — ст. науч. сотрудник; e-mail: alla.ilicheva@inbox.ru.
5. Подзорова Людмила Ивановна — канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: ludpodzorova@gmail.com.
6. Коновалов Анатолий Анатольевич — канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: ak357@rambler.ru.
7. Гордиенко Александр Максимович — студент; e-mail: alex.gor99@mail.ru.