
НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ МАРГАНЦА

© 2021 г. О. А. Пшенко^{1, *}, М. Ю. Арсентьев¹, Л. Н. Куриленко¹, Т. В. Антропова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: Zubanova_OA@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Разработана методика и на основе высококремнеземных нанопористых стекол, синтезированы новые композиционные материалы, содержащие оксиды марганца Mn_xO_y ($x = 1, 2, 3; y = 2, 3, 4$). Синтез проведен путем последовательных пропиток пластин пористых стекол в водных растворах хлорида марганца ($MnCl_2$) и шавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) с последующей тепловой обработкой образцов в атмосфере аргона для разложения продукта взаимодействия (MnC_2O_4). Исследованы химический состав и фазовый состав полученных композитов.

Ключевые слова: пористое стекло, оксиды марганца, композиты, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0132665121050127

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес вызывают нанодиспергированные и наноструктурированные системы, которые чрезвычайно перспективны в практическом отношении благодаря уникальным физическим свойствам, обусловленным влиянием размерного эффекта [1]. К ним относятся порошки и пленки оксидов переходных металлов, в частности оксидов марганца. Марганец образует с кислородом несколько оксидов с общей формулой Mn_xO_y , включая их полиморфные модификации, которые различаются по физическим и химическим свойствам, вследствие чего находят широкое применение как в объемном, так и в нанодисперсном состоянии. Среди них особое место занимают оксиды марганца в степени окисления 2^+ , 4^+ (MnO , MnO_2) и смешанный оксид Mn_3O_4 (марганец в степени окисления 2^+ , 3^+) в связи с возможностью их успешного использования при изготовлении суперконденсаторов [2, 3], электродных материалов для аккумуляторов [4, 5], при создании функциональных элементов в органической электронике [6], в качестве абсорбентов токсичных металлов [7], ионных и молекулярных сит [8] и др. Наноструктурированные магнетики MnO и MnO_2 применяют при создании элементов энергонезависимой резистивной памяти типа MRAM (Magnetoresistive Random-Access Memory), ReRAM (Resistive Random-Access Memory) [9–11]. Судя по литературным данным, указанные оксиды марганца являются наиболее предпочтительными благодаря своим характеристикам, таким, например, как каталитическая и фотокаталитическая активность, электрохромные свойства,

значительная величина удельной емкости и магнитосопротивления, нетоксичность при относительно невысокой стоимости [3, 9, 10, 12–16].

Одним из способов получения вещества в нанодисперсном состоянии является его внедрение в поровое пространство наноразмерных пористых матриц [17–20] либо формирование допанта внутри пор за счет химических превращений [21, 22]. Таким способом получают наноструктурированные композиционные материалы (НКМ), свойства которых зависят от свойств матрицы; от морфологии пор, размер и форма которых может определять количество и характер расположения частиц внедренного допанта; от уникальных свойств допанта вследствие проявления размерного эффекта [1].

Известно, что НКМ, содержащие оксид марганца, можно получить на основе силикатных матриц МСМ-41 и SBA, которые имеют гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок 0.6–0.8 нм и калиброванным размером пор в виде ориентированных каналов со средним размером ~2.0–3.7 и 4.7–8.7 нм соответственно [23, 24], или на основе матриц из пористого стекла Vycor (нерегулярная сеть пор размером ≥ 7 нм) [25, 26]. Показано, что в зависимости от морфологии пористой матрицы в НКМ формируются разные по размерам и форме наночастицы MnO [23–25] с разным количественным соотношением закристаллизованного и аморфного вещества [24, 25]. Их содержание, расположение внутри пор и форма зависят от свойств поверхности (смачиваемости, адсорбции) матрицы [23, 24]; а электрофизические и магнитные свойства допанта претерпевают существенные изменения по сравнению с объемным MnO вследствие проявления размерного эффекта [23, 25, 26].

В литературе, посвященной исследованию структуры и физических свойств НКМ с оксидами марганца, сообщается об использовании нанопористых матриц, в основном, в виде порошка и о синтезе оксидов марганца внутри пор методом химического осаждения из раствора (осаждение в химической ванне – chemical bath deposition (CBD)), который, главным образом, применяется для синтеза (последовательного выращивания) тонких пленок и предполагает погружение субстрата в раствор, содержащий прекурсоры, и последующую обработку в токе водорода. Детальное описание процедуры синтеза отсутствует практически во всех известных публикациях. Сведения, которые приводятся, крайне ограничены. В [26] упоминается синтез MnO в пористом стекле из раствора нитрата марганца методом CBD без описания условий синтеза. Однако известно, что, помимо качественного состава реагентов, на формирование определенной фазы допанта, и, следовательно, на свойства НКМ, оказывают влияние такие факторы, как длительность обработки в растворе, температура, концентрация и pH раствора, среда и температура последующей обработки композита. Сведения о формировании кристаллических фаз (наночастиц) MnO₂ и Mn₃O₄ в порах силикатных нанопористых стекол в известной литературе не обнаружены.

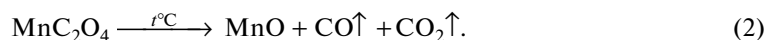
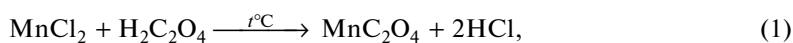
С учетом вышесказанного, интерес представляет разработка альтернативной (в случае MnO) либо ранее не использованной физико-химической методики получения наноструктурированных композиционных материалов (НКМ) путем формирования оксидов марганца в поровом пространстве высококремнеземных нанопористых стекол (НПС), чему и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения марганец-содержащих НКМ базируется на разработанных ранее подходах к получению композитов на основе пористых стекол путем внедрения допантов из водно-солевых растворов с последующей термообработкой по специальным температурно-временным режимам [21, 22].

Для изготовления НКМ в данной работе использованы НПС-матрицы (в виде пластин размером $20 \times 15 \times 2$ мм³) из пористого стекла 8В-НТ МИП/120 состава (по анализу, мас. %): $0.42\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.07\text{K}_2\text{O} \cdot 2.29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 97.11\text{SiO}_2 \cdot 0.11\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные в результате сквозного выщелачивания двухфазного стекла состава (по анализу, мас. %): $6.74\text{Na}_2\text{O} \cdot 20.52\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 72.59\text{SiO}_2$ [21] и последующей сушки при 120°C, обладающие пористостью 29%, удельной поверхностью пор 164 м²/г, средним диаметром пор 3 нм.

Для синтеза оксидов марганца были приготовлены концентрированные водные растворы реактивов марки “ч”: хлорида марганца четырехводного ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), насыщенный при комнатной температуре (раствор № 1), и щавелевой кислоты двухводной ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), насыщенный при 60°C (раствор № 2), которые использовали для проведения химической реакции (уравнение (1)) с последующим формированием оксидов марганца в макрообъеме (а) и в поровом пространстве НПС-матриц (б) в результате термического разложения оксалата марганца, например, до получения MnO (уравнение (2)):



Для получения объемного образца оксидов марганца, растворы были нагреты до 60°C на водяной бане LOIP LB-162 (Россия) и смешаны в пропорции 1 : 1. Смесь нагревали при 60°C, затем на водоструйном насосе отфильтровывали осадок при комнатной температуре $T_{\text{комн}}$. Осадок промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе при $T_{\text{комн}}$, затем при 50°C в сушильном шкафу с принудительной воздушной конвекцией SNOL 58/350 (Литва). После сушки проводили термообработку осадка в атмосфере аргона высокой чистоты марки 5.5 (ТУ 20.11.11-006-45905715-2017) при $T = 400^\circ\text{C}$ в трубчатой электропечи ПТК-1.3-20 (Россия) для разложения MnC_2O_4 . По такому же режиму проводили термообработку готового промышленного оксалата марганца(II) 2-водного марки “ч”.

Для получения НКМ, НПС-матрицы пропитывали последовательно в растворах № 1 и № 2 при 60°C на водяной бане с промежуточными сушками на воздухе при $T_{\text{комн}}$ и окончательно при $T = 50^\circ\text{C}$. Трехстадийную пропитку образцов НПС проводили в растворе № 1 для введения и накопления хлорида марганца в порах. После сушки образцы пропитывали в растворе № 2 для образования оксалата марганца в поровом пространстве ПС в соответствии с уравнением (1) с последующей сушкой при 50°C. Тепловую обработку допированных НПС проводили по тому же температурно-временному режиму в инертной атмосфере, что и при обработке объемных порошков MnC_2O_4 .

Содержание компонентов НКМ (в пересчете на оксиды) определяли с помощью стандартных химико-аналитических методов: Na_2O и MnO – пламенно-фотометрическим методом с использованием атомно-абсорбционного спектрометра iCE3300; B_2O_3 и SiO_2 – методом потенциометрического титрования борно-маннитного комплекса и гравиметрическим методом в виде хиолинкремнемолибденового комплекса соответственно.

Рентгенофазовые исследования образцов были выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance, Bruker (CuK_α -излучение, рабочее напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Съемку образцов производили в интервале 2θ от 10° – 50° или до 80° с шагом 0.0225. Фазовый состав НПС-матриц и образцов НКМ определяли с использо-

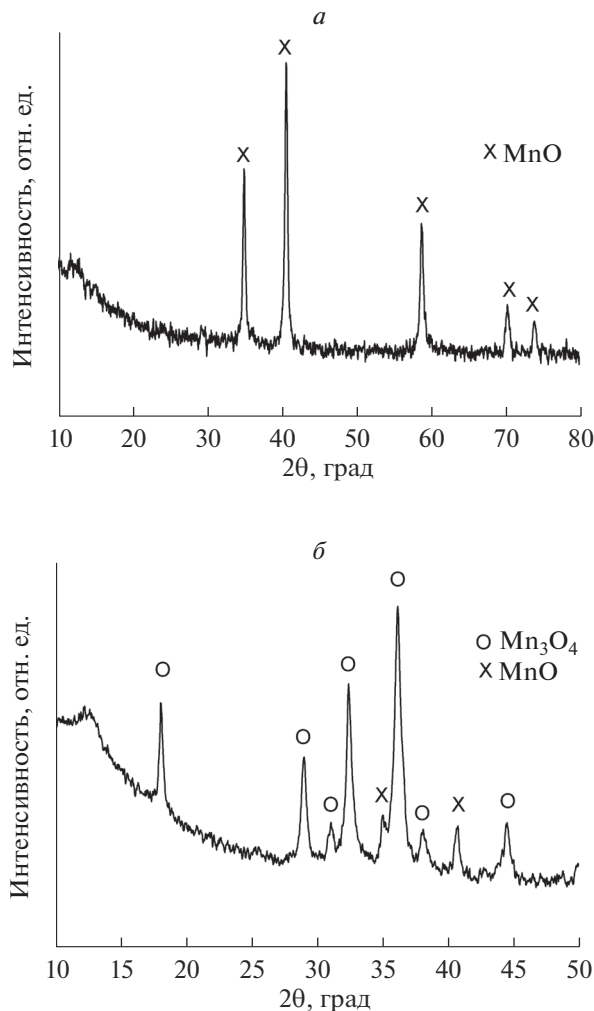


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов разложения при 400°C в атмосфере аргона промышленного оксалата марганца(II) 2-водного марки “ч.” (а) и вещества, синтезированного в макрообъеме в результате смешения растворов $MnCl_2$ и $H_2C_2O_4$ (б).

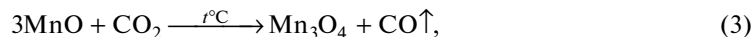
ванием международной базы данных ICDD-2006 [27]. Сглаживание профилей дифрактограмм осуществлено в программе Origin Pro 9.1 32-bit методом Adjacent-Averaging.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

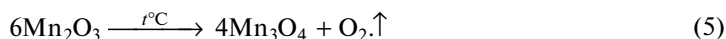
На рис. 1а представлена дифрактограмма продукта разложения промышленного оксалата марганца(II) 2-водного марки “ч.”. Кристаллическая фаза представлена кубической модификацией монооксида марганца с параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 4.42400 \text{ \AA}$, что соответствует уравнению (2).

На дифрактограмме вещества, синтезированного в макрообъеме в результате смешения растворов $MnCl_2$ и $H_2C_2O_4$ и последующего разложения продукта взаимодей-

ствия (уравнение (1)) при 400°C в инертной среде (рис. 1б), присутствуют фазы MnO (кубическая модификация с параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 4.43137 \text{ \AA}$) и тетрагональная модификация смешанного оксида $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$ ($a = b = 5.76075 \text{ \AA}$, $c = 9.42330 \text{ \AA}$) типа гаусманита. Образование Mn_3O_4 по-видимому связано с сильными восстановительными свойствами оксида марганца(II), который при повышенной температуре может вступать в реакцию с CO_2 (уравнение (3)):



либо окислением MnO с образованием Mn_2O_3 (уравнение (4)) с последующим его разложением при нагревании выше 300°C (уравнение (5)):



На рис. 2 представлены результаты РФА исходной НПС-матрицы (рис. 2а) и образца НКМ, синтезированного на ее основе (рис. 2б, в). По данным химического анализа в синтезированных НКМ содержится (мас. %): $\sim 0.2\text{Na}_2\text{O}$, $\sim 3.3\text{B}_2\text{O}_3$, $\sim 95\text{SiO}_2$, $\sim 0.3\text{MnO}$.

Данные рис. 2а свидетельствуют о том, что исходная НПС-матрица рентгеноаморфна.

Анализ результатов РФА синтезированных композитов показывает, что при исследовании образцов с поверхности (рис. 2б), пики, присущие закристаллизованным оксидам марганца, практически отсутствуют, за исключением одиночного слабо выраженного пика, который предположительно относится к Mn_2O_3 . На дифрактограмме растертого в порошок образца (то есть при исследовании объема образца) (рис. 2в), были обнаружены пики, характерные для кристаллических модификаций MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Следует отметить, что качественно аналогичные результаты наблюдались нами при рентгенофазовом исследовании поверхностного слоя и объема образцов НКМ, имеющих в составе бинарную смесь $\text{KNO}_3\text{--AgNO}_3$, на основе НПС-матриц с разными параметрами пор в зависимости от содержания вторичного кремнезема [28].

Такие результаты косвенно могут свидетельствовать о малом количестве кристаллической фазы допанта, особенно в поверхностном слое образца, синтезированного на основе пористого стекла с малыми размерами пор. Это согласуется с результатами [25], согласно которым, при уменьшении размера пор матрицы доля закристаллизованного оксида марганца уменьшается, а доля его аморфной фазы увеличивается. Необходимо учитывать и то обстоятельство, что для оксидов марганца, в частности MnO [24], с течением времени характерен переход из кристаллического в аморфное состояние.

В работе получено экспериментальное подтверждение возможности создания НКМ, содержащих оксиды марганца, на основе матриц из нанопористого стекла с порами малого размера (3 нм). Это позволяет нам в дальнейшем использовать разработанную методику для создания легированных оксидами марганца наноструктурированных композиционных материалов со свойствами бимагнетиков [29] на основе матриц из железосодержащих ферромагнитных нанопористых стекол [30].

С учетом результатов [28] и данной работы можно заключить, что для оптимизации разработанной методики следует варьировать размер пор НПС-матриц (в том числе путем удаления вторичного кремнезема из пор), а также соотношение реагентов в пропитывающем растворе и длительность пропитки.

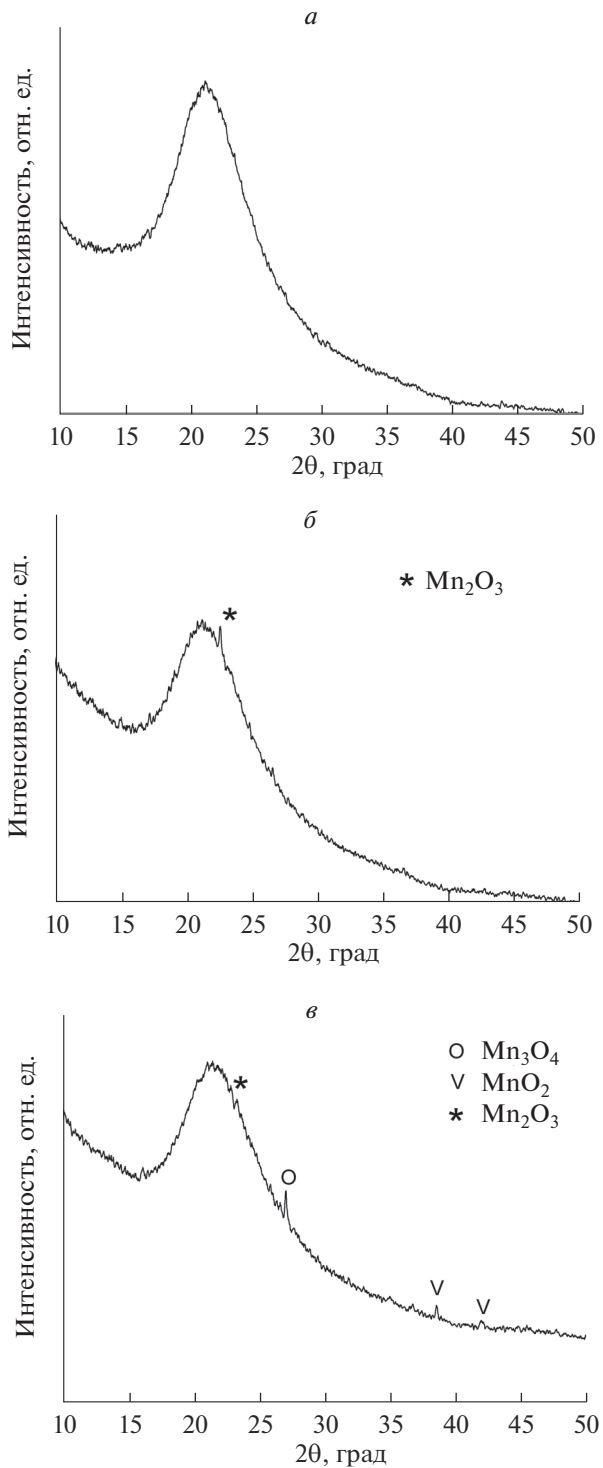


Рис. 2. Дифрактограммы исходного пористого стекла (*a*) и синтезированного нанокompозита (*б, в*). Съемка с поверхности образца (*б*), из объема образца (*в*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены объемные порошки, содержащие кристаллические фазы оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4) по методике, включающей химические превращения, происходящие при взаимодействии MnCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в водном растворе и при последующей тепловой обработке продукта взаимодействия.

Продемонстрирована применимость разработанной методики синтеза для получения лабораторных образцов наноструктурированных композиционных материалов (в виде пластин толщиной 2 мм) на основе стеклообразных матриц из высококремнеземного пористого стекла со сквозными порами нанометрового диапазона (3 нм), в которых сформированы оксиды марганца, в том числе микрокристаллические фазы MnO_2 , Mn_2O_3 (следы) и смешанного оксида $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ (Mn_3O_4), что подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

Высказано предположение о возможных путях оптимизации разработанной методики формирования закристаллизованных оксидов марганца в пористом стекле.

Разработка методики и синтез новых композиционных материалов, содержащих оксиды марганца, выполнены в рамках проекта СП-2728.2021.1, поддержанного стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2021–2023 гг.). Часть работы, касающаяся синтеза двухфазных и пористых стекол, а также химического и фазового анализа синтезированных композитов, выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

Авторы благодарят И.Н. Анфимову за синтез пористого стекла, Т.Г. Костыреву и Л.Ф. Дикую за помощь при определении химического состава объектов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867–888.
2. Huang M., Li F., Dong F., Zhang Y.X., Zhang L.L. MnO_2 -based nanostructures for high performance supercapacitors // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 43. P. 21380–23423.
3. Sahoo R.K., Das A., Singh S., Lee D., Singh S.K., Mane R.S., Yun J.M., Kim K.H. Synthesis of the 3D porous carbon-manganese oxide (3D-C@MnO) nanocomposite and its supercapacitor behavior study // Progress in Nat. Sci.: Mat. Int. 2019. V. 29. № 4. P. 410–415.
4. Julien C.M., Mauger A. Nanostructured MnO_2 as Electrode Materials for Energy Storage // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 11. P. 396–1–396–42.
5. Biswal A., Tripathy B.C., Sanjay K., Subbaiah T., Minakshi M. Electrolytic manganese dioxide (EMD): A perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 58255–58283.
6. Vigil J.A., Lambert T.N., Kelly M., Aidun R. Hybrid PEDOT/ MnO_x nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction // Mater. Chem. Front. 2017. V. 1. P. 1668–1675.
7. Zhang Q.-X., Peng D., Huang X.-J. Effect of morphology of α - MnO_2 nanocrystals on electrochemical detection of toxic metal ions // Electrochemistry Communications. 2013. V. 34. P. 270–273.
8. Suib S.L. Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 4. P. 479–487.
9. Пергамент А.Л., Малиненко В.П., Алёшина Л.А., Колчигин В.В. Фазовый переход металл-изолятор и электрическое переключение в диоксиде марганца // Физика твердого тела. 2012. № 12. С. 2354–2358.
10. Shaik D.P.M.D., Rosaian P., Hussain O.M. Fabrication of the Mn_3O_4 thin film electrodes by electron beam evaporation for supercapacitor applications // J. Electroanalytical Chemistry. 2019. V. 851. P. 113409(1)–113409(10).
11. Akerman J. Applied physics: Toward a Universal Memory // Science. V. 308. № 5721. P. 508–510.

12. *Qu D., Feng X., Wei X., Guo L., Cai H., Tang H., Xie Z.* Synthesis of MnO nano-particle @Flourine doped carbon and its application in hybrid supercapacitor // *Applied Surface Science*. 2017. V. 413. P. 344–350.
13. *Громадский Д.Г.* Гидротермальный экспресс-синтез УНТ/MnO₂ – композита для ассиметричного суперконденсатора // *Электронная обработка материалов*. 2016. Т. 53. № 3. С. 58–68.
14. *Гайтко О.М., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.* Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического MnO₂ в присутствии гексаметилентетрамина // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. № 2. С. 56–63. [*Gaytko O.M., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* Microwave-hydrothermal hexamethylenetetramine-mediated synthesis of nanocrystalline MnO₂ // *Fine Chemical Technologies*. 2018. V. 13. № 2. P. 56–63].
15. *Mane V.J., Malavekar D.B., Ubale S.B., Lokhande V.C., Lokhande C.D.* Manganese dioxide thin films deposited by chemical bath and successive ionic layer adsorption and reaction deposition methods and their supercapacitive performance // *Inorganic Chemistry Communications*. 2020. V. 115. P. 107853(1)–107853(17).
16. *Regulski M., Przeniosło R., Sosnowska I., Hohlwain D., Schneider R.* Neutron diffraction study of the magnetic structure of α -Mn₂O₃ // *J. Alloys and Compounds*. 2004. V. 362. P. 236–240.
17. *Shuang Xi, Yinlong Zhu, Yufu Yang, Ying Liu.* Direct synthesis of MnO₂ nanorods on carbon cloth as flexible supercapacitor electrode // *J. Nanomaterials*. 2017. V. 2017. P. 7340961(1)–7340961(8).
18. *Барышников С.В., Чарная Е.В., Милютинский А.Ю., Шацкая Ю.А., Michel D.* Диэлектрические и калориметрические исследования KNO₃ в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. № 3. С. 594–599.
19. *Mishina E.D., Sherstyuk N.E., Stadnichuk V.I., Vorotilov K.A., Vasil'ev V.A., Sigov A.S., Zhigalina O.M., Ohta N., Nakabayashi S.* Ferroelectrics templated in nanoporous silicon membranes // *Ferroelectrics*. 2003. V. 286. P. 205–211.
20. *Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Drozdova I., Polyakova I., Antropova T.* Synthesis, structure and properties of mixed KNO₃-NaNO₃ embedded into nanoporous silica glass // *J. Composites B*. 2016. V. 91. P. 291–295.
21. *Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A.* Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 193. P. 29–33.
22. Патент RU 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцовидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / *Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.*; Заявитель и патентообладатель – Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; заявл. 12.05.15; опублик. 10.12.2016, Бюл. № 34.
23. *Golosovsky I.V., Mirebeau I., Fauth F., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A.* Low-temperature phase transition in nanostructured MnO embedded within the channels of MCM-41-type matrices // *Physical Rev. B*. 2006. V. 74. № 5. P. 054433(1)–054433(5).
24. *Golosovsky I.V., Mirebeau I., Elkaim E., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A.* Structure of MnO nanoparticles embedded into channel-type matrices // *Eur. Phys. J. B*. 2005. V. 47. P. 55–62.
25. *Golosovsky I.V., Arcon D., Jaglicic Z., Cevc P., Sakhnenko V.P., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A.* ESR studies of MnO embedded into silica nanoporous matrices with different topology // *Physical Rev. B*. 2005. V. 72. № 14. P. 144410(1)–144410(6).
26. *Golosovsky I.V., Mirebeau I., Andre G., Kurdyukov D. A., Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B.* Magnetic Ordering and Phase Transition in MnO Embedded in a Porous Glass // *Physical Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 25. P. 5783–5786.
27. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php>.
28. *Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Cizman A., Pshenko O., Polyakova I.* New Insight into Phase Transitions of Porous Glass-Based Ferroelectric Nanocomposites // *Materials*. 2020. V. 13. № 17. P. 3698/1–3698/10.
29. *Vázquez M., ElKammouni R., Kurlyandskaya G.V., Rodionova V., Kraus L.* Bimagnetic microwires, magnetic properties, and high-frequency behavior // *Springer Series in Materials Science*. Springer Verlag. 2016. V. 231. P. 279–310.
30. Патент RU 2540754. Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами / *Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.* Заявитель и патентообладатель – Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; заявл. 05.12.2013; опублик. 10.02.2015, Бюл. № 4.