

Журнал основан в 1918 г.

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАВРИЧЕСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО
УНИВЕРСИТЕТА им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

*Посвящается 150-летию
со дня рождения В.И. Вернадского*

Научный журнал

Серия “Биология, химия”

Том 24 (63). № 3

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского
Симферополь, 2011

Редакционный совет журнала

«Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского»:

1. Багров Н.В. – д.г.н., проф., академик НАН Украины, (главный редактор)
2. Шульгин В.Ф. – д.хим.н., проф. (зам. главного редактора)
3. Дзедолик И.В. – д.ф.-м.н., доц. (отв. секретарь)

Члены Совета (редакторы серий и разделов серий):

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1. Бержанский В.Н. – д.ф.-м.н., проф. | 7. Копачевский Н.Д. – д.ф.-м.н. проф. |
| 2. Богданович Г.Ю. – д.филол.н., проф. | 8. Подсолонко В. А. – д.э.н. проф. |
| 3. Вахрушев Б.А. – д.г.н., проф. | 9. Рогань В.Г. – д.ю.н., проф. |
| 4. Гришковец В.И. – д.х.н., проф. | 10. Темуриянц Н.А. – д.б.н., проф. |
| 5. Казарин В.П. – д.филол.н., проф. | 11. Шоркин А.Д. – д.филос.н., проф. |
| 6. Климчук С.В. – д.э.н., доц. | 12. Юрченко С.В. – д.полит.н., проф. |

Редакционная коллегия серии «Биология, химия»:

Раздел «Биология»:

Ивашов А.В. – д.б.н, проф.
Коношенко С.В. – д.б.н, проф.
Коренюк И. И. – д.б.н, проф.
Котов С.Ф. – к.б.н., доц.
Павленко В.Б. – д.б.н, проф.
Темуриянц Н.А. – д.б.н., проф., (редактор
серии, редактор раздела «Биология»),
(timur328@gmail.com)
Чуян Е.Н. – д.б.н, проф.
Юрахно М. В. – д.б.н, проф.

Раздел «Химия»:

Гришковец В.И. – д.х.н., проф., (редактор
раздела «Химия»), (physchem@crimea.edu)
Земляков А. Е. – д.х.н., проф.
Першина Е.Д. – к.х.н., доц.
Федоренко А. М. – д.х.н., проф.
Чирва В. Я. – д.х.н., проф.
Шульгин В.Ф. – д.х.н., проф.

**Печатается по решению Ученого Совета Таврического национального университета
им. В.И. Вернадского, протокол № 8 от 31.08.2011 г.**

Подписано в печать 21.09.2011 формат 70x100/16
19,99 усл. п. л. 14,95 уч.-изд. л. Тираж 500. Заказ № 17/а.
Отпечатано в информационно-издательском отделе ТНУ,
пр. Вернадского 4, г. Симферополь, 95007

«Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського»

Науковий журнал. Том 24 (63), №3, Біологія, хімія.
Сімферополь, Таврійський національний університет ім. В.І.Вернадського, 2011
Журнал заснований у 1918 р.
Адреса редакції: пр. Вернадського, 4, м. Сімферополь, 95007
Надруковано у інформаційно-видавничьому відділі Таврійського національного університету
ім. В.І. Вернадського, пр. Вернадського, 4, м. Сімферополь, 95007
http://science.crimea.edu/zapiski/zapis_god.html

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Знания, а не материальные ресурсы, не деньги, не вода, а именно знания определяют будущее мира. Если хотите заглянуть в будущее – не ходите на биржи, ходите в лаборатории.

Шимон Перес

На рубеже XX и XXI столетий уровень знаний в области химических наук достиг такой величины, что возникла необходимость детального исследования возможностей их применения на практике. Следствием этого стало возрастание интереса к прикладным аспектам химии, в том числе и физической, который с годами не угасает, а интенсивно расширяется и является одним из условий устойчивого развития национальной экономики.

Первая конференция «Прикладная физическая химия» прошла в Алуште (АР Крым, Украина) в 2002 году и была посвящена фундаментальным и прикладным аспектам физической химии. Нынешняя конференция носит название "Прикладная физико-неорганическая химия" и посвящена актуальным теоретическим и прикладным проблемам современной физико-неорганической химии, а также проблемам теоретической и прикладной электрохимии, нанохимии и экологической или так называемой "зеленой химии".

Участники конференции получают возможность для обмена новыми идеями, смогут представить и апробировать последние данные о физико-химических процессах, протекающих в природных экосистемах, а также особенностях строения и свойствах и природных и синтетических наноразмерных объектов. Целью конференции является содействие возникновению и укреплению устойчивых связей между специалистами, работающими в разных областях современной физической, неорганической, координационной и экологической химии, а также в других областях современной химической науки.

Конференция организована Институтом общей и неорганической химии имени В.И. Вернадского НАН Украины и Таврическим национальным университетом имени В.И. Вернадского совместно с Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины и Национальной академии наук Украины при поддержке научных советов по проблемам «Неорганическая химия» и «Электрохимия».

Конференция проводится в рамках международного года химии ООН и приурочена к 150-летию со дня рождения Владимира Ивановича Вернадского.

UDC 547.918:547.52:543.42

MOLECULAR COMPLEXATION OF IVY AND LICORICE SAPONINS WITH SOME DRUGS OF AROMATIC NATURE

Yakovishin L.A.¹, Grishkovets V.I.², Belash D.Yu.¹, Yarovoy I.R.¹

¹*Sevastopol National Technical University, Sevastopol, Ukraine*

²*V.I. Vernadsky Taurida National University, Simferopol, Ukraine*

E-mail: chemsevtu@rambler.ru

The molecular complexation of monoammonium glycyrrhizate (glycyrram) with sildenafil citrate, and hederagenin 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-arabinopyranoside (α -hederin) and its 28-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-glucopyranosyl ester (hederasaponin C) with sildenafil citrate and caffeine was described. The questions of determination of complexes composition, their biological activity, and intermolecular interactions at complexation are discussed.

Keywords: triterpene glycosides, α -hederin, hederasaponin C, monoammonium glycyrrhizate (glycyrram), sildenafil citrate, caffeine, supramolecular complex, biological activity.

Today the molecular complexation of saponins and different biologically active molecules is widely studied. The great interest to these supramolecular products is first and foremost caused by the possibility of new drugs composition by means of drug dose reduction, bioavailability and decomposition resistance increasement, the action prolongation, and expansion of biological activity spectrum of pharmacones [1, 2].

Triterpene glycosides are the most promising natural compounds for molecular encapsulation of drugs. This approach has been examined mainly for glycyrrhizic acid (3-*O*- β -*D*-glucuronopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- β -*D*-glucuronopyranoside of glycyrrhetic acid), the main triterpene glycoside of the licorice roots. Molecular complexes of glycyrrhizic acid with pyrimidine derivatives, nonsteroid anti-inflammatory drugs, prostaglandins, cardioactive and psychotropic drugs were prepared. Besides, the complexes of acanthophylloside B isolated from *Acanthophyllum gypsophyloides* roots were prepared with prostaglandins [1, 2].

Recently, triterpene glycosides α -hederin (glycoside **1**) and hederasaponin C (glycoside **2**) have been suggested as prospective molecular carrier of biologically active substances and medicines (Fig. 1) [3]. Glycoside **1** is 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-arabinopyranoside of hederagenin, and **2** is 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-arabinopyranosyl-28-*O*- α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-glucopyranoside of hederagenin. Glycosides **1** and **2** are one of the most widespread saponins of the plants from family Araliaceae Juss. They were discovered in different species of genus *Hedera* and *Kalopanax*, in *Aralia elata* and *Acanthopanax*

sieboldianus [4–6]. Glycoside **1** is also discovered in *Polyscias dichroostachya* [4], and **2** – in *Schefflera octophylla* [7]. Glycoside **2** is converted into **1** by esterases.

Triterpene glycosides **1** and **2** are the components of the cough medicines hedelix [8, 9], prospan [4, 8, 10], pektolvan *Hedera helix* [11], hederin [12] and others. These medicines contain extract of *Hedera helix* L. leaves. *Hedera helix* leaves have been used as cough medicine European ethnoscience for several centuries [4].

Monoammonium glycyrrhizate (glycyrram, compound **3**, Fig. 1) is used as anti-inflammatory and antiallergenic drug [13] and solubilized some drugs [14]. Molecular complexes of **3** with sulfanilamides, gossypol, salsolidine, β -cyclodextrin, and other compounds were recently prepared [15, 16].

In this paper the molecular complexes of **1–3** with some aromatic compounds are described.

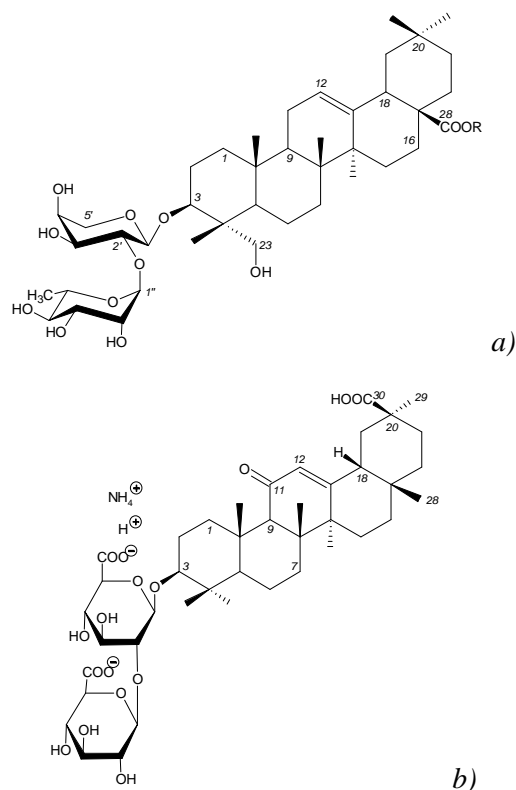


Fig. 1. Chemical structures of ivy saponins (a) (**1**: R=H; **2**: R= $\leftarrow\beta$ Glc_p-(6 \leftarrow 1)- β Glc_p-(4 \leftarrow 1)- α Rha_p) and monoammonium glycyrrhizate (glycyrram) (b).

Complexes with caffeine

Caffeine (1,3,7-trimethylxanthine) is one of the most important alkaloids. It is found in coffee beans, cocoa beans, cola nuts, guarana and bottle tree seeds, tea leaves, and Paraguay tea [17–20]. The caffeine content of tea can reach 5 %, and in the seeds of guarana, more

than 6 %. It stimulates the central nervous system, reduces the effects of sleeping pills and drugs, has diuretic properties, and enhances cardiac function [13, 17]. Herbicidal [21], antifungal [22, 23], and molluscicidal properties have also been found [24–26].

Recently, hetero association of caffeine with various substances has been extensively studied [27]. The molecular complexes of caffeine were obtained with glycosides **1** [28] and **2** [29]. UV spectroscopy confirmed that intermolecular interactions exist between glycosides and caffeine. As the glycosides **1** and **2** concentration increases at constant caffeine concentration ($0.50 \cdot 10^{-4}$ M), the optical density of their solutions increases (hyperchromic effect). The absorption maximum of the solutions decreases insignificantly (hypsochromic shift) from 272 to 265 nm for glycoside **1** [28], and from 272 to 270 nm for glycoside **2** [29].

The complexes composition was defined by the method of isomolar series and of molar ratios (saturation method) [30]. It was established that glycosides **1** and **2** form complexes with caffeine in a 2:1 molar ratio. The same ratio was found for molecular complexes of glycyrrhizic acid and some drugs [1, 2].

It was supposed that the complexation leads to disruption the self-association of caffeine. Clathrate complex between glycosides and caffeine formed by hydrophobic interactions of the glycosides aglycon (hederagenin) with the heterocyclic system and methyls of caffeine. The formation of intermolecular *H*-bonds involving the pyrimidine C=O and the imidazole *N*-atom of caffeine and the OH groups of the glycosides monosaccharide units was also possible.

It was shown by electrospray-ionization mass spectrometry that trimers and hexamers of caffeine can not occupy the space formed by two molecules of glycosides **1** and **2**, and complexation does not occur in this case [31].

The spectral data indicating that intermolecular interactions occurred between caffeine and the glycoside in aqueous solution were also confirmed by studying the biological activity. The toxicity of glycoside **1**, caffeine, and their complex for mollusks *Planorbis corneus* (Planorbidae) and of glycoside **2**, caffeine, and their complex for fish *Poecilia reticulata* (Poeciliidae) was studied [28, 29]. The complex of glycoside **1** turned to be less toxic with the pure glycoside and more toxic than caffeine. The biological activity of caffeine complexed with glycoside **2** was reduced.

The effect of triterpene glycosides **1** and **2** in their complexes with caffeine on the electrical activity of the grape snail visceral ganglion non-identified neurons was studied [32]. The complexes activated electrophysiological neurons rate, and they had an opposite kinetics of entering and outgoing currents. Thus, while glycoside **1** complex activity the entering currents were increasing and the outgoing ones decreased, and while using glycoside **2** complex both entering and outgoing transmembranous ionic currents decreased. Previously it was found that bidesmosidic triterpene glycosides do not effect on the neurons background activity [33, 34]. Thus, complexation with caffeine activates neurotropic effect of bidesmosidic glycoside **2**.

Complexes with sildenafil

Today sildenafil citrate (fig. 2) is one of the most widespread drugs for treating erectile-dysfunction (viagra, intagra ic, novagra, erectile, etc.) [35] and pulmonary

hypertension (revatio) [36]. sildenafil citrate is an inhibitor of phosphodiesterase-5 (pde-5) [35].

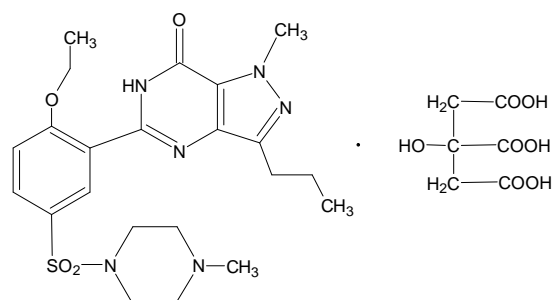


Fig. 2. Chemical structure of sildenafil citrate.

Molecular complex of glycoside **1** with sildenafil (in the basic form) was prepared [37]. The result of intermolecular interaction in the IR spectrum of complex is the shift of absorption line of glycoside **1** and sildenafil CO-group. In the complex spectrum analysis the decrement of valence oscillations frequencies of OH- and NH-groups, the increasement of amide line II frequency and change of $\nu_{as}(\text{SO})$ and $\nu_s(\text{SO})$ absorption frequencies were observed. This indicates the possible association of molecules at the expense of intermolecular *H*-bonds formation occurring through glycoside OH-groups, and sildenafil NH- and SO-groups as well.

Using a method UV-spectroscopy, the molecular complexation of sildenafil citrate with glycosides **1** and **2** in aqueous [38] and aqueous-alcoholic solutions was investigated [39]. It was found that the glycosides form complexes with sildenafil citrate in the 1:1 molar ratio. Intermolecular interaction has been accompanied by a hyperchromic effect. IR-spectroscopy confirmed that intermolecular interactions exist between saponins and sildenafil citrate [38].

The ichthyotoxic activity of the supramolecular complexes **1** and **2** with sildenafil citrate was investigated on *Poecilia reticulata* (Poeciliidae) [38]. Comparative study of influence of glycosides and complexes on seeds germination *Avena sativa* L. has been made [39].

With the help of intracellular diversion the effect of sildenafil citrate and its complexes with glycosides **1** and **2** on electrical activity non-identified neurons of *Helix albescens* Rossm. visceral ganglion was examined [40]. Opposite neurotropic effects of sildenafil citrate and its complexes were demonstrated. Sildenafil citrate application resulted in neurons activation, while glycoside complex on neurons soma provoked their activity depression.

Previously it was shown that bidesmosidic triterpene glycosides did not effect on neurons electrical potentials [33, 34]. However, it is proved that sildenafil citrate binding to bidesmosidic glycoside **2** results in development of neurotropic effects manifesting in changes of neurons electrophysiological rate. This effect is not characteristic for the use of pure sildenafil citrate and glycoside **2** [40].

Using UV- and IR-spectroscopy, the molecular complexation of **3** with sildenafil citrate was investigated [41]. If concentration of **3** increases at constant sildenafil citrate concentration (10^{-4} M), the increase of solutions optical density is observed (hyperchromic effect). The composition of the complex was determined by the method of isomolar series at absorption maximums of the **3** (258 nm) and sildenafil citrate (291 nm) [17]. This method gave a molar ratio ≈ 0.81 and ≈ 0.80 , which corresponded to a 1:1 complex.

IR-spectroscopy indicates the possible association of molecules at the expense of intermolecular *H*-bonds formation occurring through compound **3** COOH and OH-groups, and sildenafil SO-groups as well. Compound **3** and sildenafil citrate are the salts, therefore between them ionic interactions are observed. As a result, the absorption frequency of CO in the communications group at the COO⁻ of **3** increases by 7 cm^{-1} and the sildenafil citrate – to 18 cm^{-1} .

CONCLUSIONS

1. The molecular complexes of **3** with sildenafil citrate, and triterpene glycosides **1** and **2** with sildenafil citrate and caffeine were prepared.
2. The composition of the complexes was determined by the method of isomolar series. The complexation is confirmed by UV- and IR-spectroscopy.
3. Influence of molecular complexes on parameters of the electrical activity of neurons, seeds germination, mollusks and fish was described.

References

1. Licorice: biodiversity, chemistry and application in medicine / [G.A. Tolstikov, L.A. Baltina, V.P. Grankina et al.]. – Novosibirsk: Geo, 2007. – 311 p.
2. Tolstikova T.G. On the way to low-dose drugs / T.G. Tolstikova, A.G. Tolstikov, G.A. Tolstikov // Vestn. Ross. Acad. Nauk. – 2007. – Vol. 77, № 10. – P. 867–874.
3. Molecular complexation of ivy saponins with some drugs and biologically active substances / L.A. Yakovishin, V.I. Grishkovets, G. Schroeder, N.I. Borisenko // Functionalized molecules – synthesis, properties and application; ed. V.I. Rybachenko. – Donetsk: Schidnyj vydavnyczyj dim, 2010. – Chapter 4. – P. 85–103.
4. Hostettmann K. Saponins / K. Hostettmann, A. Marston. – Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – 548 p.
5. Dekanosidze G.E. Biological role, distribution, and chemical structure of triterpene glycosides / Dekanosidze G.E., Chirva V.Ya., Sergienko T.V. – Tbilisi: Metsniereba, 1984. – 349 p.
6. Triterpene glycosides of Araliaceae: the structures of isolated triterpene glycosides / V.I. Grishkovets, V.Ya. Chirva, V.V. Kachala, A.S. Shashkov // Tr. Nikit. Bot. Sada. – 2007. – Vol. 128. – P. 90–102.
7. Oleanane and ursane glycosides from Shefflera octophylla / C. Maeda, K. Ohtani, R. Kasai [et al.] // Phytochemistry. – 1994. – Vol. 37, № 4. – P. 1131–1137.
8. Zuzuk B.M. Ivy creeping Hedera helix L. / B.M. Zuzuk, R.V. Kutsik, L.I. Zuzuk // Provizor. – 2003. – № 12. – P. 13–14.
9. Yakovishin L.A. Triterpene glycosides of the medicinal preparation Hedelix® / L.A. Yakovishin, V.I. Grishkovets // Chem. Nat. Comp. – 2003. – Vol. 39, № 5. – P. 508–509.
10. Yakovishin L.A. Study of triterpene glycosides of the drug “prospan®” / L.A. Yakovishin, M.A. Vozhzhova, A.L. Kuznetsova, V.I. Grishkovets // J. Org. Pharm. Chem. – 2005. – Vol. 3, № 1 (9). – P. 57–59.
11. Yakovishin L.A. Triterpene glycosides of the medicinal preparation “Pectolvan Hedera helix” / L.A. Yakovishin, V.I. Grishkovets, E.N. Korzh // Pharm. J. – 2010. – № 3. – P. 56–60.

12. Yakovishin L.A. Triterpene glycosides of the medicinal preparation "Hederin" / L.A. Yakovishin, V.I. Grishkovets, I.A. Zholid // *Methods & Objects Chem. Anal.* – 2011. – Vol. 6, № 2. – P. 119–123.
13. Mashkovsky M.D. Medicines / Mashkovsky M.D. – Kharkov: Torsing, 1997. – Vol. 1. – 560 p.
14. Soltesz G. Solubilisierende wirkung des monoammoniumglycyrrhizinats auf antibiotika und einige andere stoffe / G. Soltesz, G. Uri // *Naturwissenschaften.* – 1963. – Vol. 50 – P. 691.
15. Dalimov D.N. Molecular complexes of ammonium glycyrrhizate with certain medicinal agents and their interferon-inducing activity / D.N. Dalimov, Yu.T. Isaev, A.M. Saitkulov // *Chem. Nat. Comp.* – 2001. – Vol. 37, № 2. – P. 151–153.
16. Study of the interaction between monoammonium glycyrrhizinate and bovine serum albumin / Y.-J. Hu, Y. Liu, J.-B. Wang [et al.] // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2004. – Vol. 36. – P. 915–919.
17. Orekhov A.P. Alkaloid chemistry / A.P. Orekhov. – Moscow: Izd-vo Acad. Nauk SSSR, 1955. – 860 p.
18. The potential of African plants as a source of drugs / K. Hostettmann, A. Marston, K. Ndjoko, J.-L. Wolfender // *Cur. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 4. – P. 973–1010.
19. Chemical analysis of medicinal plants / eds. N.I. Grinkevich, L.N. Safronich. – Moscow: Vysch. Shkol., 1983. – 176 p.
20. Ashihara H. Caffeine and related purine alkaloids: Biosynthesis, catabolism, function and genetic engineering / H. Ashihara, H. Sano, A. Crozier // *Phytochemistry.* – 2008. – Vol. 69, № 4. – P. 841–856.
21. 1,3,7-Trimethylxanthine, an allelochemical from seeds of *Coffea arabica* some aspects of its mode of action as a natural herbicide / S.J.H. Rizvi, V. Rizvi, D. Mukerjee, S.N. Mathur // *Plant Soil.* – 1987. – Vol. 98. – P. 81–91.
22. 1,3,7-Trimethylxanthine (caffeine); a new natural fish fungicide / S.K. Prabhuji, G.C. Srivastava, S.J.H. Rizvi, S.N. Mathur // *Cell. Mol. Life Sci. (CMLS).* – 1983. – Vol. 39, № 2. – P. 177–179.
23. Antifungal properties of 1,3,7-trimethylxanthine, isolated from *Coffea arabica* / S.J.H. Rizvi, V. Jaiswal, D. Mukerji, S.N. Mathur // *Naturwissenschaften.* – 1980. – B. 67. – P. 459–460.
24. Hollingsworth R.G. Caffeine as a repellent for slugs and snails / R.G. Hollingsworth, J.W. Armstrong, E. Campbell // *Nature.* – 2002. – Vol. 417. – P. 915–916.
25. Simms L. Caffeine – bad for slugs, good for the environment? / L. Simms, M. Wilson // *Pesticide Outlook.* – 2002. – Vol. 13, № 6. – P. 270–271.
26. Souza H.E. Molluscicidal and fagoinhibitory activity of caffeine and thymol on three species of terrestrial gastropod mollusks in laboratory conditions / H.E. Souza, G.L.G. Soares, E.C.A. Bessa // *Rev. bras. Zoociencias Juiz de fora.* – 2003. – Vol. 5, № 2. – P.291–292.
27. Heteroassociation of caffeine and aromatic drugs and their competitive binding with a DNA oligomer / D.B. Davies, D.A. Veselkov, L.N. Djimant, A.N. Veselkov // *Eur. Biophys. J.* – 2001. – Vol. 30. – P. 354–366.
28. Yakovishin L.A. Molecular complex's formation of the triterpene glycoside α -hederin with caffeine in aqueous solution / L.A. Yakovishin // *Ukr. Bioorg. Acta.* 2010. – Vol. 8, № 1. – P. 42–46.
29. Yakovishin L.A. Molecular complexation of the triterpene glycoside hederasaponin C and caffeine in aqueous solution / L.A. Yakovishin // *Chem. Nat. Comp.* – 2010. – Vol. 46, № 5. – P. 746–749.
30. Bulatov M.I. Practical handbook of photometric analytical methods / M.I. Bulatov, I.P. Kalinkin. – Leningrad: Khimiya, 1986. – 432 p.
31. Mass-spectrometry research of self-association of caffeine and possibility of it complex's formation with triterpene glycosides / L.A. Yakovishin, N.I. Borisenko, E.V. Vetrova [et al.] // *Chem. Plant Raw Material.* – 2010. – № 3. – P. 67–70.
32. Influence of molecular complex triterpence glycosides with caffeine on parameters of the electrical activity of neurons *Helix albescens* / O.I. Kolotilova, L.A. Yakovishin, I.I. Koreniuk [et al.] // *Sci. Not. V.I. Vernadsky Taurida Nat. Univ., ser. Biol. Chem.* – 2010. – Vol. 23, № 1. – P. 32–39.
33. The effect of triterpene glycosides on electrical activity changes of identified mollusk neurons / O.V. Kostyuchenko, V.I. Grishkovets, E.A. Sobolev, I.I. Korenyuk // *Chem. Nat. Comp.* – 2001. – Vol. 37, № 1. – P. 43–46.
34. Kostyuchenko O.V. The effect of the plant saponins on the mollusk neurons / O.V. Kostyuchenko, V.I. Grishkovets, I.I. Korenyuk // *Fiziol. Zh.* – 2001. – Vol. 47, № 4. – P. 42–48.
35. Drewes S.E. Recent findings on natural products with erectile-dysfunction activity / S.E. Drewes, J. George, F. Khan // *Phytochemistry.* – 2003. – Vol. 62. – P. 1019–1025.

36. Guidelines for the diagnosis and treatment of pulmonary hypertension. The task force for the diagnosis and treatment of pulmonary hypertension of the european society of cardiology (ESC) and the european respiratory society (ERS), endorsed by the international society of heart and lung transplantation (ISHLT) / N. Galie, M.M. Hoeper, M. Humbert [et al.] // Eur. Heart J. – 2009. – Vol. 30. – P. 2493–2537.
37. Molecule complex of triterpene glycoside α -hederine and sildenafil (viagra) / L.A. Yakovishin, M.A. Rubinson, A.L. Kuznetsova [et al.] // Sci. Not. V.I. Vernadsky Taurida Nat. Univ., ser. Biol. Chem. – 2006. – Vol. 19, № 1. – P. 179–182.
38. Abstr. of Intern. conf. «Renewable wood and plant resources: chemistry, technology, pharmacology, medicine», 21–24 June 2011, Saint-Petersburg. – Saint-Petersburg: Saint-Petersburg Branch of Mendeleev RCS. – 2011. – P. 248.
39. Supramolecular complexes of the triterpene glycosides with sildenafil citrate: formation in aqueous-alcoholic solutions and biological activity / L.A. Yakovishin, V.I. Grishkovets, D.Yu. Belash, I.R. Yarovoy // Sci. Not. V.I. Vernadsky Taurida Nat. Univ., ser. Biol. Chem. – 2011. – Vol. 24 (63), № 2. – P. 408–414.
40. Influence of viagra and complex triterpene glycosides with viagra on parameters of the electrical activity of neurons *Helix albescens* / O.I. Kolotilova, L.A. Yakovishin, I.I. Koreniuk [et al.] // Sci. Not. V.I. Vernadsky Taurida Nat. Univ., ser. Biol. Chem. – 2010. – Vol. 23, № 2. – P. 96–103.
41. The molecular complex of monoammonium glycyrrhizate (glycyrram) with sildenafil citrate / L.A. Yakovishin, D.Yu. Belash, I.R. Yarovoy, V.I. Grishkovets // J. Org. Pharm. Chem. – 2011. – Vol. 9, № 3 (35). – P. 60–63.

Яковішин Л.А. Молекулярне комплексобразование сапонінів плюща і солодки с некоторыми лекарственными веществами ароматической природы / Л.А. Яковішин, В.І. Гришковец, Д.Ю. Білаш, І.Р. Яровий // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С.4-10

Описано молекулярне комплексобразование моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) с цитратом силденафила, а также 3-*O*- α -*L*-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-арабинопиранозида хедерагенина (α -хедерина) и его 28-*O*- α -*L*-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-глюкопиранозил-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-глюкопиранозилового эфира (хедерасопонина С) с цитратом силденафила и кофеином. Обсуждены вопросы определения состава комплексов, их биологической активности и межмолекулярных взаимодействий при комплексобразовании.

Ключевые слова: тритерпеновые гликозиды, α -хедерин, хедерасопонин С, моноаммонийная соль глицирризиновой кислоты (глицирам), цитрат силденафила, кофеин, супрамолекулярный комплекс, биологическая активность.

Яковішин Л.О. Молекулярне комплексобразование сапонінів плюща і солодко з деякими лікарськими речовинами ароматичної природи / Л.О. Яковішин, В.І. Гришковец, Д.Ю. Білаш, І.Р. Яровий // Вчені записки Таврійського національного університету ім.В.І.Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 4-10.

Описано молекулярне комплексобразование моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицираму) з цитратом силденафілу, а також 3-*O*- α -*L*-рамнопіранозил-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-арабінопіранозиду хедерагенину (α -хедерину) та його 28-*O*- α -*L*-рамнопіранозил-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-глюкопіранозил-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-глюкопіранозилового естеру (хедерасопоніну С) з цитратом силденафілу і кофеїном. Обговорено питання встановлення складу комплексів, їх біологічної активності та міжмолекулярних взаємодій під час комплексобразования.

Ключові слова: тритерпенові глікозиди, α -хедерин, хедерасопонін С, моноамонійна сіль гліцирризинової кислоти (гліцирам), цитрат силденафілу, кофеїн, супрамолекулярний комплекс, біологічна активність.

Поступила в редакцію 19.09.2011 г.

УДК 544.541.148

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ВОДА–БЕНТОНИТ–ФОСФАТ-ИОН

Коханенко Е.В.¹, Першина Е.Д.¹, Коханенко В.В.², Каздобин К.А.²

¹Таврический национальный университет имени В.И.Вернадского, Симферополь, Украина

²Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: katherinepersh@gmail.com

Продемонстрировано влияние воды на увеличение количества носителей заряда в разбавленных суспензиях модифицированного фосфат-ионами бентонита. Экспериментально установлено наличие высокого редокс потенциала в подобных системах. Показано различие в окислительно-восстановительных свойствах суспензий природного и модифицированного бентонита. Кинетическими исследованиями установлено стабилизирующее влияние протона на активные формы кислорода в условиях наличия гидратированных межфазных границ.

Ключевые слова: вода, бентонит, фосфат-ион, проводимость, протон, активные кислород, окисление.

ВВЕДЕНИЕ

Природные алюмосиликаты относятся к классу слоистых или канальных ионообменных материалов, характеризующихся заметным уменьшением энергии активации проводимости с повышением температуры. Плотность поверхностного заряд таких соединений в пересчете на массу может достигать 200 Кл/г [1]. В присутствии воды они формируют “глобулярные гидраты”, которые стабилизируются протонами H^+ и OH^- группами, что также повышает вероятность образования протонных дефектов (H_3O^+ или OH^-) в слоистой структуре, и обуславливает достаточно высокую протонную проводимость, величина которой может достигать $10^{-1} \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [2]. Особый интерес представляют фосфат-ионные модификаты слоистых алюмосиликатов, содержащих ионы металлов переменной валентности в межпакетном пространстве, в котором локализуются молекулы воды, количество которых достигает от 7 до 12 на формульную единицу [2]. Молекулы воды удерживаются на поверхности за счет координационных и водородных связей, что резко повышает их лабильность и способствует формированию раствора состава $yH^+ \cdot nH_2O$ [1, 2]. Создающийся раствор обуславливает высокую протонную проводимость и является аналогом заряженного дефектного слоя вблизи поверхности оксидной фазы. В связи с этим представляет интерес более детализированное рассмотрение особенностей физико-химических и каталитических свойств модифицированных фосфат-ионами природных алюмосиликатов.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния фосфат-ионов на формирование основных физико-химических свойств (проводимости, фотохимической и каталитической активности) алюмосиликатов в водных средах, влияющих на окислительно-восстановительную активность образующихся суспензионных систем.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования служили: природные бентониты Дашуковского месторождения состава $Al_2O_3/CaO/MgO/FeO/Fe_2O_3(OH)_2$ и анионзамещенные композиты на их основе состава: $Al_2O_3/CaO/MgO/FeO/Fe_2O_3(PO)_4$.

Изучение фотохимической окислительной активности природных минералов и композитов на их основе осуществлялось следующими методами: – газовольметрическим [3], фотоколориметрическим на фотоколориметре КФК-4 в кювете с длиной 5 мм с использованием зеленого светофильтра для 0,5% и 1% водных суспензиях природного и фосфатированного алюмосиликатов в 3% водном растворе перекиси водорода при УФ-облучении (длина волны 390 нм) и в режиме полного отсутствия света. Суммарное время экспозиции при УФ-облучении варьировалось от 3 до 35 мин. Отбор проб для кинетического контроля осуществлялся через каждые 5 мин. Индикатором реакции окисления служил 1% раствор красителя малахитового зеленого в 0,5% и 1% водные суспензии исходных и модифицированных образцов. В качестве эталонных систем использовались водные растворы красителя малахитового зеленого и суспензии материалов, не содержащие перекиси водорода, в режиме отсутствия света.

Потенциометрические измерения проводили на иономере И-160.1МП, с использованием стеклянного и платинового рабочего электрода с хлорсеребряным электродом сравнения. Ошибка измерения фотоколориметрического анализа составила $\pm 0,5\%$, потенциометрии: $\pm 0,02\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано [4–6], что при появлении воды в составе материала (увлажнении) увеличивается количество носителей заряда в результате гидролитических процессов. Введение в состав минерала фосфат-ионов, подтвердило возможность объемного распределения заряда с участием воды на межфазных границах.

Для доказательства участия воды в проводимости сняты политермы спектров импеданса устойчивых суспензий (1% и 0,5%), в условиях отсутствия электрокинетического потенциала. С повышением температуры наблюдается снижение значений сопротивления (рис. 1, 2). Подобное поведение наблюдалось и в условиях разбавления. В образцах с высоким содержанием H_2O (рис. 2) в широком температурном интервале (18–35 $^{\circ}C$) значение сопротивления оставалось неизменным, что указывает на высокую вероятность реализации проводимости металлического типа. В условиях отсутствия в системе классических электролитов носителем подобного рода проводимости может выступать протон.

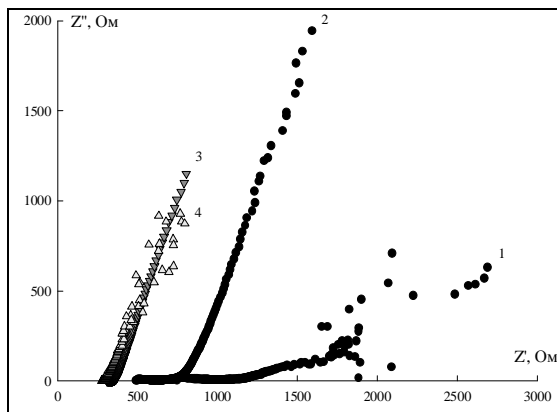


Рис.1. Комплексное сопротивление 1% суспензии бентонита, модифицированного фосфат –ионами в присутствии кислорода при температурах: 1 –2°C; 2 –8°C; 3 –18 °C; 4 – 35°C.

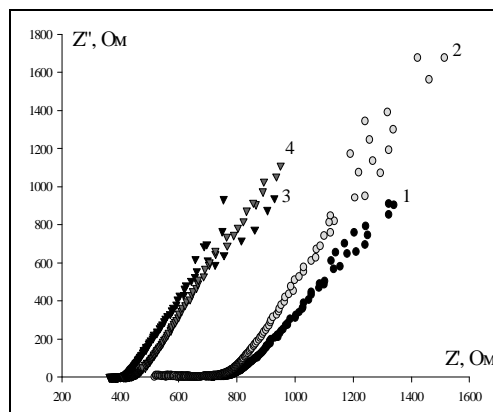


Рис. 2. Комплексное сопротивление 0,5% суспензии бентонита, модифицированного фосфат –ионами в присутствии кислорода при температурах: 1 –2°C; 2 –8°C; 3 –18 °C; 4 – 35°C.

Результаты измерения кинетики окислительно- восстановительного потенциала (Eh) и водородного показателя (рН) в водных суспензиях природного и фосфатированного бентонита подтвердили факт влияния протона на окислительно-восстановительные свойства суспензий (рис. 3, 4). С повышением концентрации протонов окислительные свойства суспензий возрастают (окислительно-восстановительный потенциал снижается от 350 мВ до 90 мВ). Модифицированный фосфат- ионами бентонит обладает более высоким окислительным потенциалом относительно природного бентонита (рис. 4). Повышение концентрации воды в суспензиях природного бентонита не приводит к изменению значений Eh потенциала, но снижает значение рН на 0,5 единиц без изменения времени наступления динамического равновесия, что подтверждает образование протонов на льюисовских (силикатных) центрах бентонита в избытке воды. Разбавление суспензии модифицированного образца в 2 раза изменяет редокс-потенциал на 50 мВ, и увеличивает время наступления динамического равновесия в 5 раз (с 2 мин. до 10 мин.) не изменяя значений рН, следовательно, в этом случае основным источником окислителей будет являться вода.

Полученные результаты совпадают с данными кинетики распада водных растворов пероксида водорода в присутствии природного и фосфатированного бентонита при УФ-облучении и в темновой фазе (рис. 5). Экспериментально обнаружено значительное снижение скорости распада пероксида водорода в присутствии фосфатированного алюмосиликата, что связано в первую очередь с избыточной концентрации протонов (рН раствора 2,4), которые могут участвовать в стабилизации активных форм молекулярного адсорбированного и растворенного кислорода. Их образование обусловлено стабилизацией молекул O₂ на координационно-ненасыщенных катионах в

степенях окисления более низких, чем основное их значение на поверхности или в объеме раствора. Процесс стабилизации сопровождается в этом случае переносом электрона от центра с избыточной электронной плотностью на молекулу кислорода. Эти формы неустойчивы и легко разрушаются, окисляя поверхность минерала, а в присутствии воды генерируют собственные окислители, что и вызывает некоторую задержку распада пероксида водорода.

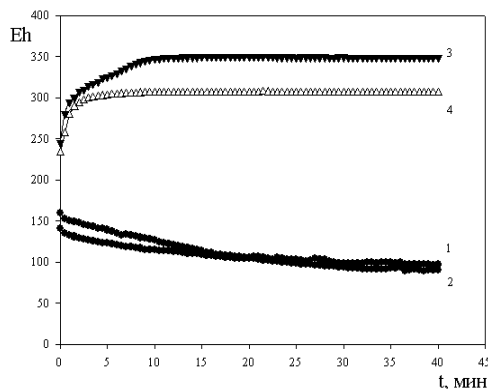


Рис. 3. Кинетика изменения Eh потенциала во времени для: 1 - 0,5% суспензии природного бентонита; 2 - 1% суспензии природного бентонита; 3 - 0,5% суспензия фосфатированного природного бентонита; 4 - 1% суспензия фосфатированного природного бентонита.

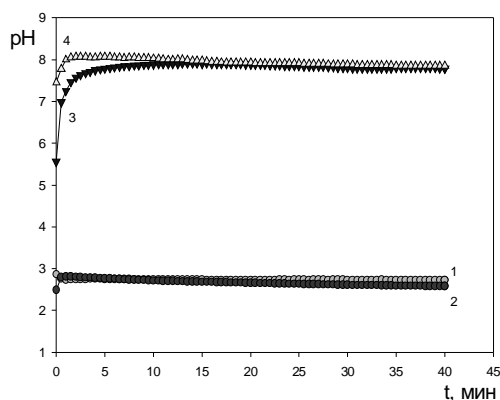


Рис. 4. Кинетика изменения pH потенциала во времени: 1 - 0,5% суспензия фосфатированного природного бентонита; 2 - 1% суспензия фосфатированного природного бентонита; 3 - 0,5% суспензии природного бентонита; 4 - 1% суспензии природного бентонита.

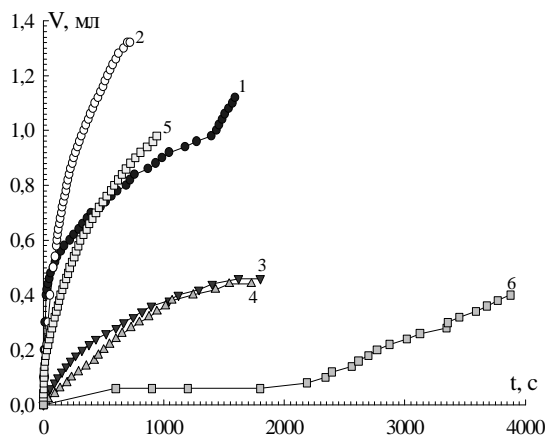


Рис. 5. Разложение 3% раствора H₂O₂ под действием УФ лучей: 1 – природный алюмосиликат C=0,5%; 2 – природный алюмосиликат C = 1%; 3 – фосфатированный алюмосиликат C=0,5%; 4 – фосфатированный алюмосиликат C=1%; 5 – разложение H₂O₂ под действием УФ лучей; 6- разложение H₂O₂ без доступа УФ лучей.

Эффективность окислительного действия природного и модифицированного бентонита была испытана на обесцвечивании модельных растворов красителя малахитового зеленого (рис. 6) – синтетического диаминотрифенилметанового красителя.

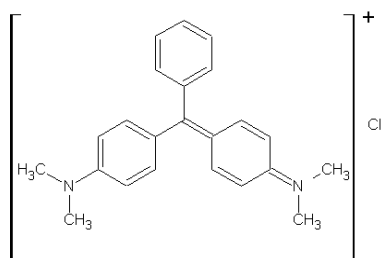


Рис.6. Структурная формула диаминотрифенилметанового красителя

Эксперимент показал, что несмотря на низкий окислительный потенциал (95 мВ), наиболее эффективно обесцвечивали краситель суспензии природного бентонита. Между УФ фазой и темновой, значения отличаются в пределах ошибки эксперимента (рис. 7). А в суспензиях модифицированного бентонита в присутствии пероксида водорода интенсивность окраски увеличивалась. Такое поведение связано с собственным редокс-потенциалом малахитового зеленого, который составляет 0,68 мВ [7]. Увеличение разности редокс-потенциалов суспензии и красителя, увеличивает степень обесцвечивания. На 10 минуте происходит полный распад пероксида водорода в этой системе, что соответствует времени возрастанию оптической плотности красителя. Малая чувствительность к УФ излучению связана с образованием гидроксоформ, образующих водородные связи, интенсивно поглощающие УФ – излучение.

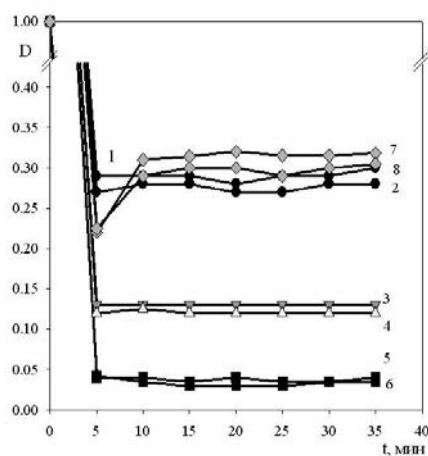


Рис. 7. Кинетика фотокаталитического разложения малахитового зеленого. Где: 1 – фосфатированный бентонит (УФ), 2 – фосфатированный бентонит (темновая фаза), 3 – фосфатированный бентонит (УФ с H₂O₂), 4 – фосфатированный бентонит (темновая фаза с H₂O₂), 5 – бентонит (УФ), 6 – бентонит (темновая фаза), 7 – бентонит (УФ с H₂O₂), 8 – бентонит (темновая фаза с H₂O₂).

ВЫВОДЫ

1. Подтверждено влияние воды на увеличение количества носителей заряда в разбавленных суспензиях модифицированного фосфат- ионами бентонита.
2. Экспериментально установлено наличие высокого редокс потенциала в подобных системах.
3. Показано различие в окислительно-восстановительных свойствах суспензий природного и модифицированного бентонита.
4. Кинетическими исследованиями установлено стабилизирующее влияние протона на активные формы кислорода в условиях наличия гидратированных межфазных границ.

Список литературы

1. Investigation of activated Al – pillared clay efficiency in vegetable oil purification / G.A. Lomić, E.E. Kiš, E.B. Dimić [et al] // APTEFF – 2004. – № 35. – P. 31–36.
2. Shakir R.R. Behavior of compacted clay – concrete interface / R.R. Shakir, J.Zhu // Front. Archit. Civ. – 2009. – Vol. 1, № 3. – P. 85–92.
3. Патент на винахід № 39623 Україна, МКИ G01F 22/00. Установка для виміру обсягу газу, що виділився. / Костик С.В., Алексахкін І.В., Першина К.Д., Ярошенко М.А.; заявитель и патентообладатель Таврический нац. ун. им. В. И. Вернадского. – № 2000116399; заявл. 13.11.2000; опубл. 15.06.2001, Бюл. № 5.
4. Kazdobin K.A. Electrochemical behavior of the oxygen-bearing diluted aqueous electrolytes at superposition of mechanical affects / K.A. Kazdobin, K.D. Pershina, E.V. Kokhanenko, V.Yu. Duma // J. Water Chem. & Tech. – 2009. – № 3 – P. 337–349.
5. Коханенко Е.В. Окислительно – восстановительные и электропроводящие свойства природного алумосиликата, модифицированного фосфат – ионами / Е.В. Коханенко, В.В. Коханенко, Е.Д. Першина, Н.А. Карпушин, К.А. Каздобин // Ученые записки ТНУ – 2010 – Т. 23(62), № 1, – С. 177–187.
6. Pershina K.D. Aluminosilicate Conductivity at the Presence of Water / K.D. Pershina, N.A. Karpushin, K.A. Kazdobin. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2010. – Vol. 46, No. 4, P. 339–347.
7. Робертс Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс, М. Касерио // . – М.: Мир, 1988. – 888 с.

Коханенко Е.В. Фізико-хімічні і каталітичні властивості систем вода - бентоніт - фосфат - іон / Е.В. Коханенко, К.Д. Першина, В.В. Коханенко, К.А. Каздобин // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 11-16.

Продемонстровано вплив води на збільшення кількості носіїв заряду в розбавлених суспензіях модифікованого фосфат-іонами бентоніту. Експериментально встановлено наявність високого редокс потенціалу в подібних системах. Показано відмінність в окислювально-відновних властивостях суспензій природного і модифікованого бентоніту. Кінетичними дослідженнями встановлено стабілізуючий вплив протона на активні форми кисню в умовах наявності гідратованих міжфазних кордонів.

Ключові слова: вода, бентоніт, фосфат-іон, провідність, протон, активні кисень, окислення.

Kokhanenko E.V. Physico-chemical and catalytic properties of the systems water - bentonite - phosphate - an ion / E.V. Kokhanenko, E.D. Pershin, V.V. Kokhanenko, K.A. Kazdobin // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 11-16.

Demonstrate the influence of water to increase the number of charge carriers in dilute suspensions of modified phosphate ions of bentonite. Experimentally established the existence of a high redox potential in such systems. Shows the difference in the redox properties of suspensions of natural and modified bentonite. Kinetic studies have established the stabilizing effect of the proton at the active forms of oxygen in the presence of hydrated interfaces.

Keywords: water, bentonite, phosphate ion, conductivity, proton, active oxygen, oxidation.

Поступила в редакцію 11.09.2011 г.

УДК 547.455.623'233.1

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ГЛЮКОЗАМИНИДОВ С ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ АГЛИКОНАМИ

Курьянов В.О.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: vladimir@tnu.crimea.ua*

В обзоре обобщены результаты исследования гликозилирования гетероциклических соединений, склонных к тиол-тионной, либо амидо-имидольной таутомерии, α -D-глюкозаминилхлоридом в условиях межфазного катализа. Обсуждены подходы к установлению строения синтезированных соединений. Показано, что тиолсодержащие оксадиазолы, триазолы, тиadiaзолы образуют смесь S- и N-региоизомеров. Бензанелированные 2-меркаптооксазолы, тиазолы, имидазолы и меркаптохиназолин реагируют с образованием исключительно S- β -глюкозаминидов. Триазол-3-оны, бензоксазол- и бензтиазол-2-оны, а также индолин-2-оны трансформируются в соответствующие N- β -глюкозаминиды. **Ключевые слова:** глюкозаминиды, межфазный катализ, тиол-тионные таутомеры, амидо-имидольные таутомеры, рентгеноструктурный анализ.

Молекулярный дизайн аналогов нуклеозидов как потенциальных противовирусных, противоопухолевых средств, выявление особенностей построения гликозидной связи в реакциях различных гликозил-доноров с азотсодержащими гетероциклами, вопросы управления регио- и стереоселективностью, много лет привлекают пристальное внимание исследователей, работающих как в области химии углеводов, так и химии гетероциклических соединений [1, 2].

В работах [3-26] проведено детальное изучение процессов гликозилирования ртутных и серебряных солей, в первую очередь, амидо-имидольных (лактим-лактаминных) и ряда тиол-тионных таутомеров, а также условий O/N- и S/N-перегликозидирования. Показано, что в условиях реакции Кенигса-Кнорра амидо-имидольные таутомеры, например, придин-2-оны, пиридазин-3,6-дионы, 4-хлор- и 4-фенил-(2H)фалазин-1-оны, птерины и их аналоги реагируют в имидольной форме, образуя O-гликозиды, в то время как при гликозилировании по Земплуну-Гельфериху эти же гликозил-акцепторы реагируют в амидной форме с получением N-гликозидов. Высокая N-региоселективность достигнута при гликозилировании различных азотистых нуклеофилов в присутствии оснований [27-30], либо в катализируемых кислотами Льюиса реакциях O-триметилсилильных производных амидо-имидольных таутомеров с 1-O-ацетатами сахаров или гликозилгалогенозами [31-35].

Успешное применение катализируемой краун-эффирами (КЭ) межфазной (МФ) реакции α -D-глюкозаминилхлорида с различными O-нуклеофилами, наряду с

многочисленными примерами успешного применения МФК систем в синтезе гликозидов гетероароматических соединений [36-39], побудили нас к исследованию возможности применения обсуждаемого процесса гликозаминилирования в синтезе гликозаминидов с гетероароматическими агликонами. Учитывая высокую β -стереоселективность *O*-гликозамидирования в разработанной нами МФК системе, основной проблемой была реализация возможности региоселективного введения остатка *N*-ацетилглюкозамина в молекулы различных гетероциклических систем.

Близкие структурные аналоги выбранных нами объектов гликозилирования – соединений **2-30**, склонных к тиол-тионной или амидо-имидольной таутомерии (рис. 1), ранее неоднократно исследовались в реакциях гликозилирования [40-51] в качестве гликозил-акцепторов. Показано, что в случае тиол-тионных таутомеров [28, 42, 43, 45-51] в качестве продуктов гликозилирования образуется либо смесь региоизомеров, либо только *S*-гликозид. Использование гликозил-акцепторов, несущих соучаствующие группы у C2 обеспечивало строгую стереоселективность процесса. Таким образом, совершенно очевидно, что наряду с условиями гликозилирования, структура гетероциклических гликозил-доноров ожидается оказывает существенное, а иногда и решающее, влияние на региоспецифичность процессов образования соответствующих гликозидов.

1. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ α -D-ГЛЮКОЗАМИНИЛХЛОРИДА С ПЯТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ, СКЛОННЫМИ К ТИОЛ-ТИОННОЙ ТАУТОМЕРИИ

Нами [52-56] последовательно изучен состав продуктов МФ реакции α -D-глюкозаминилхлорида **1** с тиол-тионными – **2-7**, **14-18**, и амидо-имидольными (лактим-лактамами) – **8-13**, **19-30**, таутомерами (рис. 1), и однозначно доказано строение образующихся гликозаминидов.

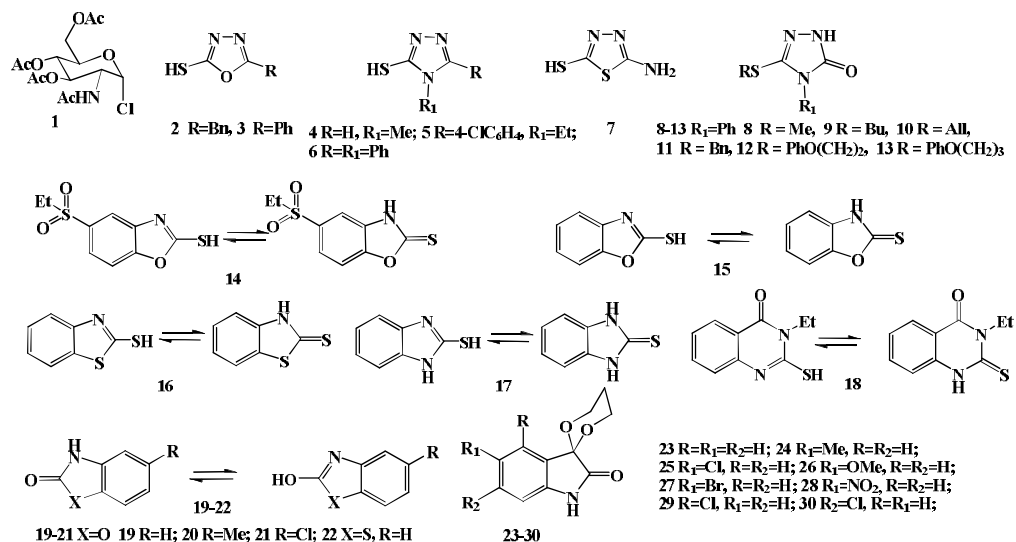


Рис. 1.

В случае тиол-тионных таутомеров 2-7 в реакционных смесях ожидаемо наблюдалось образование двух продуктов – *S*- и *N*-гликозаминидов, в то время как в реакциях с гликозил-акцепторами 14-18 хлорид 1, в каждом случае, конвертировал в единственный целевой продукт. Подобные результаты вполне логичны. Как было сказано выше [40, 41, 47-51], таутомеры такой природы, образуют либо смесь *S*- и *N*-гликозидов, либо только *S*-региоизомер. Гликозилирование (рис. 2, 3) шло строго стереоселективно. Целевые продукты имели 1,2-*транс*-диаксиальное расположение протонов у C1 и C2 гликозидного остатка: КССВ для гликозаминидов 32, 34, 36, 38, 40, 42 – 9,6-9,9 Гц, для 31, 33, 35, 37, 39, 41 – 10,5-10,8 Гц.

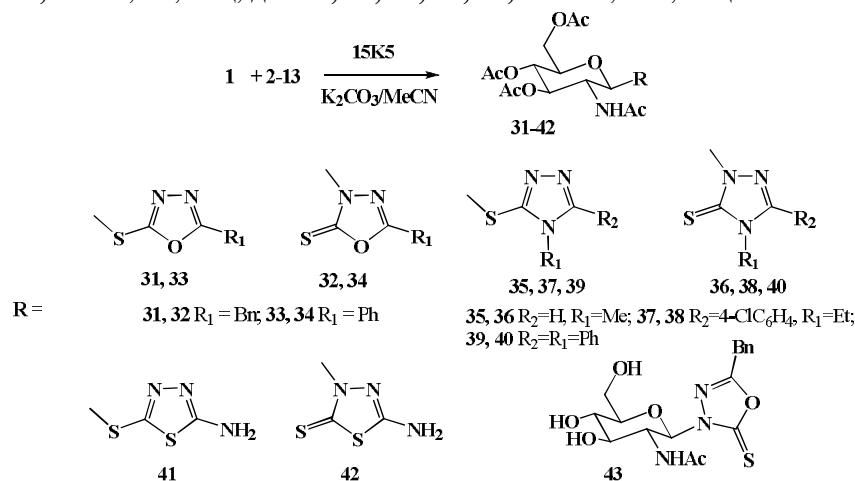


Рис. 2.

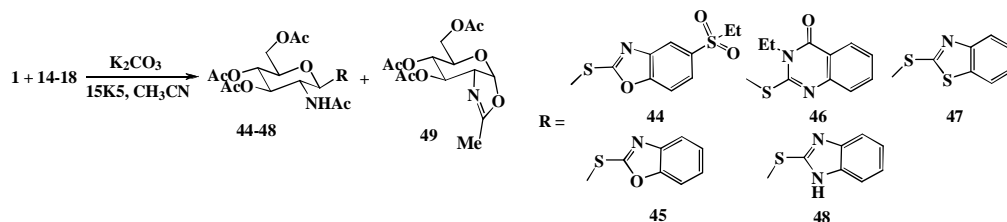


Рис. 3.

Значение КССВ в спектрах гликозаминидов 31, 33, 35, 37, 39, 41, 44-47, совпадает с таковыми для *S*-β-бензоксазолил- [40] и арилгликозидов [57]. В спектрах ¹H-ЯМР соединений 32, 34, 36, 38, 40 и 42 дублет аномерного протона существенно смещен в сторону слабого поля – 5,95-6,30 м.д, сравнительно с ХС дублетов Н-1 в региоизомерах 31, 33, 35, 37, 39, 41 – 5,11-5,44 м.д. Отметим также однотипное расположение сигналов в спектрах региоизомеров в области скелетных протонов, существенно отличающееся у изомерных соединений 32, 34, 36, 38, 40 и 42, и 31, 33, 35, 37, 39, 41. В частности, ХС сигнала протона у C2 в спектрах гликозидов 31, 33, 35, 37, 39, 41 находится в области 3,92-4,11 м.д., в то время как в спектрах изомерных производных 32, 34, 36, 38, 40 и 42 он заметно смещается в область слабого поля – 4,27-4,62 м.д. Эти факты, наряду с данными ¹³C-ЯМР-

спектроскопии соединений **31** и **32** – различия в ХС сигналов аномерного атома углерода (δ 85,03 м.д. у **32** по сравнению с δ 84,09 м.д. у гликозида **31**) и C2' агликона (δ 167,44 м.д. у гликозида **32**, и δ 178,70 м.д. у гликозида **31**), не позволили, однако, однозначно приписать структуры *S*- или *N*- β -гликозаминидов соединениям **31**, **33**, **35**, **37**, **39**, **41** и **32**, **34**, **36**, **38**, **40** и **42** (рис. 2), а также предполагаемым *S*- β -гликозаминидам **44-47** (ХС сигнала Н-1 – 5,54-5,85 м.д, КССВ – 10,5-10,8 Гц) (рис. 3) [52, 54].

Известно [4, 8, 13-23], что под действием солей ртути(II) в среде кипящих инертных растворителей – бензола, толуола, ксилола, происходит *S*→*N*-перегликозидирование разнообразных *S*-гликозидов гетероциклических тиол-тионных таутомеров нейтральных сахаров. Во многих случаях, авторы считают такую перегруппировку убедительным доказательством природы гликозидной связи в соответствующих соединениях.

Под действием бромида ртути(II) [28] гликозиды **31**, **33**, **35**, **37**, **39**, **41** изомеризовали в соединения, совпадающие по хроматографическому поведению (ТСХ), физико-химическим константам и данным ^1H ЯМР, с гликозидами **32**, **34**, **36**, **38**, **40**, **42**, что позволяет идентифицировать их как *N*-гликозиды. Также, реакцией гликозилгалогенозы **1** с ртутной солью **50**, по известной для нейтральных сахаров методике [28], мы получили *N*- β -гликозид **51**, изомерный соединению **47**. В реакции ожидаемо наблюдалось образование двух продуктов гликозилирования – **47**, **51** (рис. 4), выделенных колоночной хроматографией с выходами 12 и 28%, соответственно. Сопоставление ^1H -ЯМР-спектров и физико-химических характеристик гликозида **47** и образца, полученного в межфазных условиях (рис. 3), показало их полную идентичность. Основные различия в ^1H -ЯМР-спектрах изомерных соединений **51** и **47** наблюдались в области сигналов скелетных протонов. Так, дублет аномерного протона в спектре гликозида **51** сдвинут в слабое поле (δ 6,72 м.д.), сравнительно с аналогичным сигналом его изомера **47** (δ 5,54 м.д.), а величины КССВ составляли 9,9 и 10,5 Гц, соответственно, что позволило идентифицировать соединение **51** как *N*- β -гликозид. Данное предположение подтверждалось и изомеризацией гликозида **47** в соединение **51**, которую проводили в кипящем ксилоле, в присутствии HgBr_2 , аналогично описанному в [4, 8, 13-23, 28].

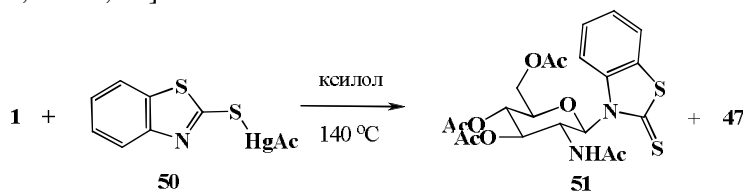


Рис. 4.

Окончательно природа гликозидной связи в синтезированных соединениях **31-42**, **44-48**, **50**, **51** установлена с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) производного **43** (рис. 5), подтвердившего его структуру, как *N*- β -гликозида, и гликозида **46** (рис. 6) [52, 54].

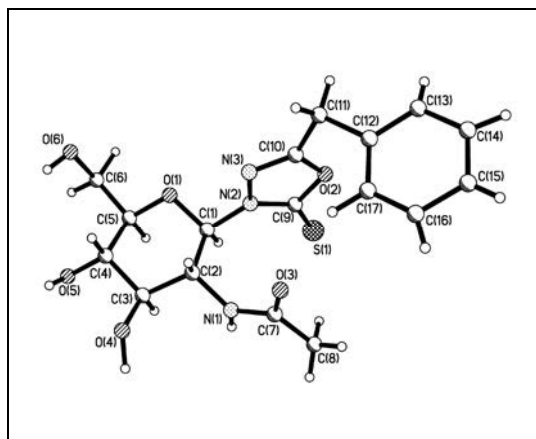


Рис. 5. Молекулярная структура *N*-β-гликозида **43**

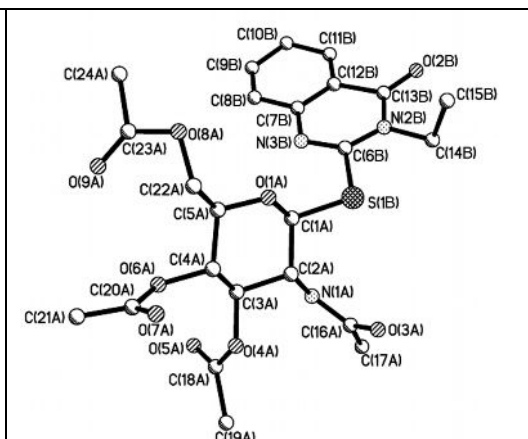


Рис. 6. Молекулярная структура гликозида **46**

Сравнение ^1H -ЯМР-спектра ацетата **32** со спектрами глюкозаминидов **31**, **33-42**, а также сопоставление ^1H -ЯМР-спектров соединений **44**, **45**, **47**, **48** с таковым у продукта **46**, позволило однозначно идентифицировать их как соответствующие *S*-β-D- (**31**, **33**, **35**, **37**, **39**, **41**, **44-48**) и *N*-β-D- (**32**, **34**, **36**, **38**, **40**, **42**, **51**) глюкозаминиды [52, 54].

2. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ α-D-ГЛЮКОЗАМИНИЛХЛОРИДА С ГЕТЕРОЦИКЛАМИ, СКЛОННЫМИ К АМИДОИМИДОЛЬНОЙ ТАУТОМЕРИИ

Как было сказано выше [3-5, 9-12, 15, 16, 25], лактим-лактамные (амидоимидольные) таутомеры, в зависимости от условий реакции с гликозилгалогенозами нейтральных сахаров, могут образовывать как *O*-, так и *N*-гликозиды. Причем в основных условиях такие соединения, как правило, реагируют в амидной (лактамной) форме. Поскольку регионаправленность реакций гликозилирования подобных гликозил-акцепторов в условиях МФК не исследовалась, вопрос об образовании *N*-β- или *O*-β-глюкозаминидов, либо смеси региоизомеров требовал экспериментального изучения.

В качестве объектов гликозилирования нами выбраны 2-оксипроизводные бензолов **19-22**, спиросочлененные индолин-2-оны **23-30** и триазолин-3-оны **8-13** (рис. 1). В реакциях эквимольных количеств субстрата **1** с реагентами **19-22**, **24**, в присутствии эквимольного количества K_2CO_3 , в среде безводного ацетонитрила при температуре 20-22 °С, наблюдалось образование единственного продукта реакции, а также оксазолина **49** и 2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-1,2-дидезокси-*D*-арабиногекс-1-енопиранозы. Аналогично, но в присутствии 4,5-кратного мольного избытка K_2CO_3 реагировали и индолин-2-оны **48**, **25-30** (рис. 7) [53, 55].

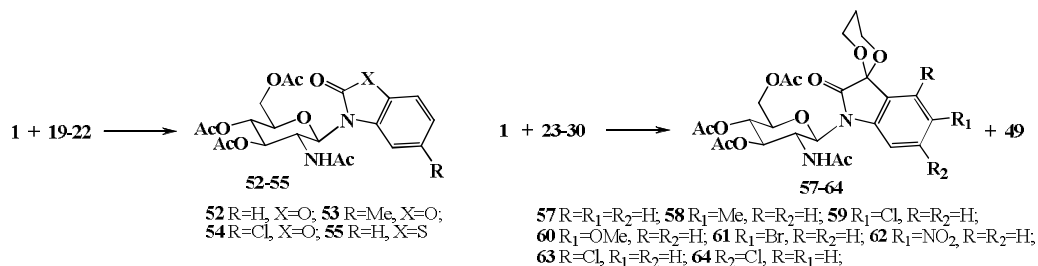


Рис. 7.

Известные из работ Вагнера с сотр. [11, 12, 16] подходы к O→N-переглицозидированию в обсуждаемых случаях не дали положительных результатов. При продолжительном (10-12 ч) кипячении соединений **52-55**, **58** в среде ксилола в присутствии HgBr₂ никаких изменений не происходило, что свидетельствовало либо об образовании N-гликозаминидов (рис. 7), либо о невозможности протекания реакции переглицозидирования, что также отмечалось Вагнером с соавт. [12].

Строение синтезированных соединений доказывали ¹H-ЯМР-спектроскопией и РСА. Тот факт, что в ¹H-ЯМР-спектрах выделенных индивидуальных соединений **52-55**, **57-64**, величины ХС скелетных протонов и КССВ аномерного протона ($J_{1,2}$ 8,8-10,4 Гц), близки к определенным нами для N-гликозидов **32**, **34**, **36**, **38**, **40** и **42**, позволил предположить образование именно N-β-D-гликозаминидов, но не соответствующих O-гликозидов. Тем не менее, подобный вывод требовал однозначного доказательства. С этой целью было проведено рентгеноструктурное исследование соединений **52** и **59** (рис. 8, 9), оказавшихся N-β-D-гликозаминидами [53, 55].

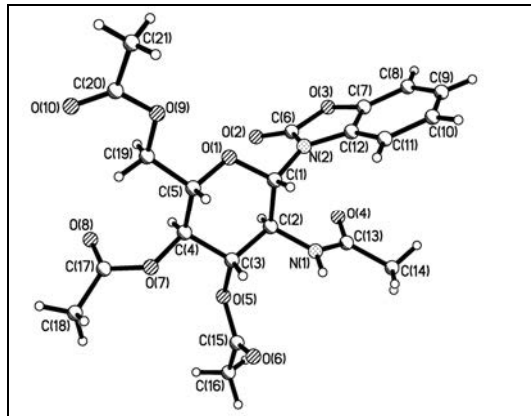


Рис. 8. Молекулярная структура N-β-гликозида **52**

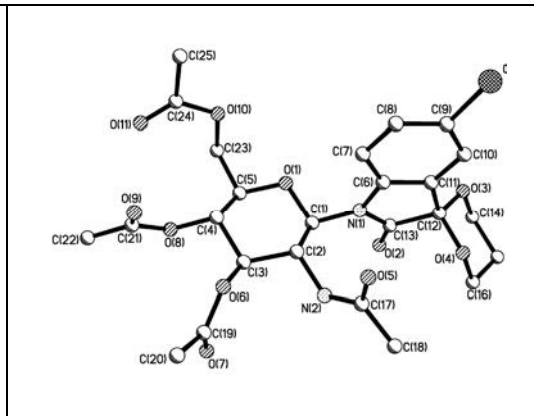


Рис. 9. Молекулярная структура N-β-гликозида **59**

Сопоставление ¹H ЯМР спектров гликозидов **53-55**, **57**, **58**, **60-64** со спектрами соединений **52** и **59** доказанного строения показало, что они также являются N-β-

гликозаминамидами. Строение гликозаминаидов **65-70** – основных продуктов реакции гликозилирования триазолонов **8-13** как *N*-β-гликозаминаидов доказано сравнением их ¹H-ЯМР-спектров с ¹H-ЯМР-спектрами гликозидов **52-64** доказанного строения. Очевидна близость ХС сигналов скелетных протонов в соединениях **65-70** таковым в производных **52-64** и величин КССВ дублета аномерного протона в этих же соединениях (9,3-10,0 Гц.), что позволило идентифицировать их как *N*-1,2-транс-гликозиды [56].

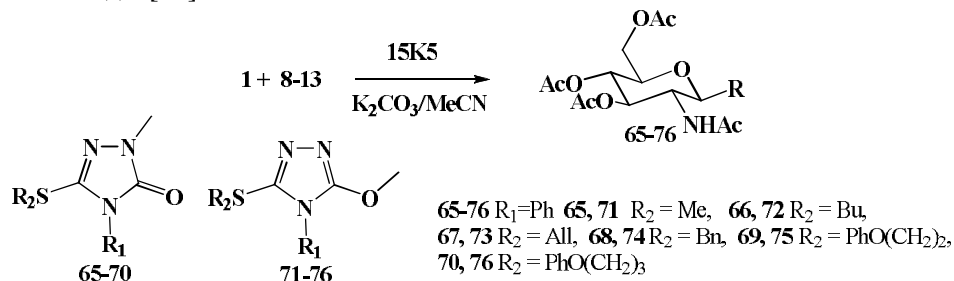


Рис. 10.

Этот вывод хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопических исследований соединений **65-70**. Наряду с характеристическими частотами колебаний сложноэфирных ацетильных защитных групп, «амид I» и «амид II» ацетамидной функции остатка *N*-ацетилгликозамина, нами идентифицированы полосы поглощения групп СН ароматического ядра (726-732 см⁻¹), групп С=NH (1598-1600 см⁻¹) и экзоциклической связи С-S гетероцикла (692-696 см⁻¹). Наличие в обсуждаемых спектрах полос поглощения в области 1716-1724 см⁻¹, наряду с данными ¹H-ЯМР-спектроскопии, является убедительным доказательством образования именно *N*-гликозидной связи, поскольку свидетельствует о сохранении в условиях реакции преимущественно амидной формы гликозил-акцепторов **8-13**, в ИК-спектрах которых присутствует интенсивная полоса в области 1700-1714 см⁻¹, соответствующая колебаниям связи группы С=О гетероциклов [466-468].

ВЫВОДЫ

1. Пятичленные гетероциклы **2-7**, способные к тиол-тионной таутомерии, в условиях стехиометрического межфазного гликозилирования реагируют с образованием смеси региоизомеров – *S*-β- и *N*-β-гликозаминаидов, а меркаптобензазолы **14-17** и хиназолин-4-он **18** – только *S*-β-гликозаминаидов, что находится в полном соответствии с литературными данными о маршрутах гликозилирования подобных тиол-тионных таутомеров в основных.
2. Гликозаминалирование азолов **8-13**, **19-30** в условиях межфазной каталитической реакции региоселективно приводит к соответствующим *N*-β-гликозидам.

Список литературы

1. Тимошук В.А. Синтез и трансформации нуклеозидов уроновых кислот / В.А. Тимошук // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, №8. – С. 730-746.
2. Purine and deazapurine nucleosides: synthetic approaches, molecular modelling and biological activity / G. Cristalli, S. Costanzi, C. Lambertucci [и др.] // *Il Farmaco* – 2003. – Vol. 58, N 3 – P. 193-204.
3. Wagner G. Glucoside von Hydroxypyridinen. 1. Mitteilung über „Glycoside von Heterocyclen“ / G. Wagner, H. Pischel // *Arch. Pharmazie.* – 1962. – B. 295/67, N 5. – S. 373-383.
4. Wagner G. N-Glucoside von Pyridazonen-(3) und Thiopyridazonen-(3) / G. Wagner, D. Heller // *Z. Chem.* – 1962. – B. 2, N 10. – S. 306-308.
5. Wagner G. Über die Anomerisierung acetylierter O-β-D-Glucoside substituierter 2-Hydroxypyridine mit Hilfe von Quicksilber(II)-bromid / G. Wagner, E. Fickweiler, H. Pischel // *Naturwissenschaften.* – 1963. – B. 50, N 12. – S. 441-442.
6. Wagner G. Glucoside von Mercaptopyridinen und deren Oxydationsprodukte. 3. Mitteilung über „Glycoside von Heterocyclen“ / G. Wagner, H. Pischel // *Arch. Pharmazie.* – 1963. – B. 296/68, № 9. – S. 576-590.
7. Wagner G. Über die Umsetzung von 3-Mercaptopyridazinen und 1-Mercaptophthalazinen mit α-Acetobrogucose / G. Wagner, D. Heller // *Z. Chem.* – 1964. – B. 4, N 1. – S. 28.
8. Nuhn P. Über Glucoside von Imidazol-, Oxazol- und Thiazolthionen-(2). 30. Mitt. über „Glykoside von Heterocyclen“ / P. Nuhn, G. Wagner // *Arch. Pharmaz. und Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* – 1968. – B. 301, N 3. – S. 186-200.
9. Wagner G. Über eine O→N-Umglykosylierung mit Hilfe von Quicksilber(II)-bromid / G. Wagner, H. Pischel // *Naturwissenschaften.* – 1961. – B. 48, N 12. – S. 454-455.
10. Wagner G. Zur O-N-Umglykosylierung und Anomerisierung von 2-Glycosyloxy-pyridinen und -picolinen 4. / G. Wagner, H. Pischel // *Arch. Pharmazie.* – 1963. – B. 296/68, N 10. – S. 699-713.
11. Wagner G. Zur O→N-Umglykosylierung acetylierter O-Glucoside von 3-Hydroxypyridazinen / G. Wagner, D. Heller // *Naturwissenschaften.* – 1963. – B. 50, N 14. – S. 497-498.
12. Wagner G. Über O→N Umglykosylierung und O→N Anomerisierung von Tetraacetyl-β-D-glucopyranosiden substituierter 2-Hydroxypyridine / G. Wagner, E. Fickweiler // *Naturwissenschaften.* – 1964. – B. 51, N 12. – S. 288.
13. Wagner G. Über eine durch Quicksilber(II)-bromid katalysierte S→N-Umglykosylierung / G. Wagner, D. Heller // *Z. Chem.* – 1964. – B. 4, N 2. – S. 71-72.
14. Wagner G. Über „Glykoside von Heterocyclen“. 12. Mitt. Über Glucoside von 3-Mercaptopyridazinen/Thiopyridazonen-(3) / G. Wagner, D. Heller // *Arch. Pharmaz. und Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* – 1966. – B. 299, N 6. – S. 481-492.
15. Wagner G. „Glykoside von Heterocyclen“. 16. Mitt. Über Glucoside von 1-Hydroxy- und 1-Mercaptophthalazinen / G. Wagner, D. Heller // *Arch. Pharmaz. und Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* – 1966. – B. 299, N 9. – S. 768-777.
16. Wagner G. Isomerisierung von acylierten O- und S-Glycosiden von Hydroxy- und Mercaptoheteroaromaten mittels Quecksilber(II)-bromid (O→N- und S→N-Umglykosylierung, O-Anomerisierung) / G. Wagner // *Z. chem.* – 1966. – B. 6, N 10. – S. 367-375.
17. Wagner G. Über die durch HgBr₂ katalysierte und die thermische S→N-Umglykosylierung toluylierter S-2'-Desoxyribofuranoside von 3-Mercaptopyridazinen / G. Wagner, D. Heller // *Z. Chem.* – 1970. – B. 10, N 3. – S. 114-115.
18. Wagner G. Darstellung von Nucleosidanaloga durch Umglykosylierung / G. Wagner // *Pharmazie.* – 1970. – B. 25, N 11. – S. 675-687.
19. Wagner G. Synthese von Glucosiden von 1,3,4-Thiazolidindithionen-(2,5) / G. Wagner, B. Dietzsch // *J. prakt. Chem.* – 1973. – B. 315, № 5. – S. 915-928.
20. Wagner G. Glucoside des 1-[4-Hydroxyphenyl]- und des 1-[4-Methoxyphenyl]-5-mercaptotetrazols. 50. Mitt. Über Glykoside von Heterocyclen / G. Wagner, B. Dietzsch, G. Fischer // *Pharmazie.* – 1974. – B. 29, N 2. – S. 95-99.
21. Wagner G. Glucoside und Xyloside von 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol und 3-Methyl-4-Phenyl-5-mercapto-1,2,4-triazol. 49. Mitt. Über Glykoside von Heterocyclen / G. Wagner, G. Valz, B. Dietzsch, G. Fischer // *Pharmazie.* – 1974. – B. 29, N 2. – S. 90-95

22. Wagner G. Gluco- und Xylopiranoside von 3-Phenyl-4-methyl-1,2,4-triazolinthion-(5) und 3-Phenyl-1,3,4-thiadiazolinthion-(5). 55. Mitt. Über Glykoside von Heterocyclen / G. Wagner, B. Dietzsch, U. Krake // Pharmazie. – 1975. – B. 30, N 11. – S. 694-698.
23. Wagner G. Synthese von Glucosiden des 2-Phenyl-1,3,4-oxadiazolinthions-(5). 56. Mitt. Über Glykoside von Heterocyclen / G. Wagner, B. Dietzsch // Pharmazie. – 1976. – B. 31, N 3. – S. 153-154.
24. Synthesis of some glycosides of pyridinone derivatives / H. A. Saad, M. N. Mokbil, A. M. El-Gendy, A. Z. Haikal // Synth. Comm. – 2002. – Vol. 32, N 8. – P. 1189-1195.
25. Haikal A.Z. Synthesis and structural characterization of 1-(D-glycosyloxy)phthalazines / A.Z.Haikal, E.S.H. El Ashry, J. Banoub // Carbohydr. Res. – 2003. – Vol. 338. – P. 2291-2299.
26. Pfadler W. Nucleosides. Part LXVI.1 Syntheses and properties of pterin ribonucleosides / W. Pfadler, W. Pfeleiderer // ARKIVOC – 2009. – Vol. III. – P. 95-114.
27. Bräuniger H. Benzazolglycoside. IV. Darstellung von 1-β-D Glucosaminopyranosyl-benzazolen / H.Bräuniger, A.Koine // Arch. Pharmaz. und Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. – 1965. – B.298, №9. – S.768-777.
28. Zinner H. Benzazole. XIX. Glycoside des Benzthiazolthions / H. Zinner, K. Peseke // Chem. Ber. – 1965. – B. 98, № 11. – S. 3508-3514.
29. 3,7-Dideazapurine nucleosides. Synthesis and antitumor activity of 1-deazatubercidin and 2-chloro-2'-deoxy-3,7-dideazaadenosine / G. Cristalli, P. Franchetti, M. Grifantini [и др.] // J. Med. Chem. – 1989. – Vol. 32. – P. 1463-1466.
30. Synthesis of NB-506, a new anticancer agent / M. Ohkubo, H. Kawamoto, T. Ohno [и др.] // Tetrahedron. – 1997. – Vol. 53. – P. 585-592.
31. Niedballa U.A general synthesis of N-glycosides. I. Synthesis of pyrimidine nucleosides / U. Niedballa, H. Vorbruggen // J. Org. Chem. – 1974. – Vol. 39, N 25. – P. 3654-3660.
32. Niedballa U.A general synthesis of N-glycosides. II. Synthesis of 6-methyluridines / U. Niedballa, H. Vorbruggen // J. Org. Chem. – 1974. – Vol. 39, N 25. – P. 3660-3663.
33. Niedballa U.A general synthesis of N-glycosides. III. A simple synthesis of pyrimidine disaccharide nucleosides / U. Niedballa, H. Vorbruggen // J. Org. Chem. – 1974. – Vol. 39, N 25. – P. 3664-3667.
34. Niedballa U.A general synthesis of N-glycosides. IV. Synthesis of nucleosides of hydroxy and mercapto N-heterocycles / U. Niedballa, H. Vorbruggen // J. Org. Chem. – 1974. – Vol. 39, N 25. – P. 3668-3671.
35. Niedballa U.A general synthesis of N-glycosides. V. Synthesis of 5-azacytidines / U. Niedballa, H. Vorbruggen // J. Org. Chem. – 1974. – Vol. 39, N 25. – P. 3672-3674.
36. Winkeler H.D. 4-Amino-7-(β-D-Arabinofuranosyl)Pyrrolo[2,3-d]Pyrimidin – die Synthesen von Aratubercidin durch Phasentransferkatalyse / H.D. Winkeler, F. Seela // Chem. Ber. – 1980. – B. 113, N 6. – S. 2069-2080.
37. Seela F. Synthesis of 6-substituted 7-carbapurine 2',3'-dideoxynucleosides: solid-liquid phase-transfer glycosylation of 4-chloropyrrolo[2,3-d]pyrimidine and deoxygenation of its 2'-deoxyribofuranoside / F. Seela, H.-P. Muth, U. Bindig // Synthesis. – 1988. – № 9. – P. 670-674.
38. Seela F. 7-Deazapurine Oligodeoxyribonucleotides: The Effects of 7-Deaza-8-methylguanine on DNA Structure and Stability / F. Seela Y. Chen, C. Mittelbach // Helvetica Chimica Acta. – 1998. – Vol. 81. – P. 570-583.
39. Synthesis of 9-Halogenated 9-Deazaguanine N7-(2'-Deoxyribonucleosides) / F. Seela, Kh. I. Shaikh, T. Wiglenda, P. Leonard. // Helvetica Chimica Acta. – 2004. – Vol. 87. – P. 2507-2516.
40. Bongat A.F.G. Chemoselective synthesis of oligosaccharides of 2-deoxy-2-aminosugars / A.F.G. Bongat, M.N. Kamat, A.V. Demchenko // J. Org. Chem. – 2007. – Vol. 72. – P. 1480-1483.
41. Bogusiak J. An efficient synthesis of benzothiazole derivatives of thiosugars under phase-transfer conditions / J. Bogusiak, W. Szeja // Chem. Lett. – 1988. – N 12. – P. 1975-1976.
42. Khalil N.S. Efficient synthesis, structure, and antimicrobial activity of some novel N- and S-beta-D-glucosides of 5-pyridin-3-yl-1,2,4-triazoles / N.S. Khalil // Carbohydr. Res. – 2006. – Vol. 341, N 13. – P. 2187-2199.
43. Khalil N.S. Novel simple efficient synthetic approach toward 6-substituted-2H-[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazole-3-thiones and first synthesis and biological evaluation of N- and S-beta-D-glucosides of the [1,2,4]triazolo [3,4-b][1,3,4]thiadiazole ring system / N.S. Khalil // Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids. – 2007. – Vol. 26, N 4. – P. 347-359.

44. Khalil N.S. A facile synthesis, structure, and antimicrobial evaluation of novel 4-arylhydrazono-5-trifluoromethyl-2,4-dihydropyrazol-3-ones, their N- and N,O-bis-beta-D-glucosides / N.S. Khalil // Carbohydr. Res. – 2009. – Vol. 344, N 13. – P. 1654-1659.
45. Abbas A.A. Synthesis of some new 1,3- / or 1,4-bis(glucopyranosyl-1,2,4-triazol-5-ylthio)propanes/ or butanes as potential antimicrobial agents / A.A. Abbas, N.S. Khalil // Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids. – 2005. – Vol. 24, N 9. – P. 1353-1372.
46. Khalil N.S. N- and S- α -L-arabinopyranosyl[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazoles. First synthesis and biological evaluation / N.S. Khalil // Eur. J. Med. Chem. – 2007. – Vol. 42. – P. 1193-1199.
47. Wagner G. Synthese von Glucosiden von 1,3,4-Thiazolidindithionen-(2,5) / G. Wagner, B. Dietzsch // J. prakt. Chem. – 1973. – B. 315, N 5. – S. 915-928.
48. Glucoside und Xyloside von 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol und 3-Methyl-4-Phenyl-5-mercapto-1,2,4-triazol. 49. Mitt. Über Glykoside von Heterocyclen / G. Wagner, G. Valz, B. Dietzsch, G. Fischer // Pharmazie. – 1974. – B. 29, N 2. – S. 90-95.
49. Wagner G. Gluco- und Xylopiranoside von 3-Phenyl-4-methyl-1,2,4-triazolinthion-(5) und 3-Phenyl-1,3,4-thiadiazolinthion-(5). 55. Mitt. Über Glykoside von Heterocyclen / G. Wagner, B. Dietzsch, U. Krake // Pharmazie. – 1975. – B. 30, N 11. – S. 694-698.
50. Wagner G. Synthese von Glucosiden des 2-Phenyl-1,3,4-oxadiazolinthions-(5). 56. Mitt. Über Glykoside von Heterocyclen / G. Wagner, B. Dietzsch // Pharmazie. – 1976. – B. 31, N 3. – S. 153-154.
51. Rothermel J. Phase-transfer-catalysed synthesis of N-acetylneuraminic acid α -thioketosides and inhibitor studies with Clostridium perfringens sialidase /, H. Faillard // Biol. Chem./Hoppe-Seyler. – 1989. – Vol. 370, N 10. – P. 1077-1084.
52. Синтез гетероароматических S- и N- β -гликозидов N-ацетилглюкозамина в межфазных условиях / В.О. Курьянов, Т.А. Чупахина, А.Е. Земляков [и др.] // Биоорг. химия. – 2005. – Т. 31, № 5. – С. 511-518.
53. Синтез гетероароматических N- β -гликозидов N-ацетилглюкозамина в условиях межфазного катализа. I. Глюкозаминиды 2-оксобензозолов / В.О. Курьянов, Т.А. Чупахина, А.Е. Земляков [и др.] // Биоорг. химия. – 2006. – Т. 32, № 6. – С. 615-620.
54. Региоселективный синтез гетероароматических S- β -глюкозаминидов в условиях межфазного катализа / В.О. Курьянов, Т.А. Чупахина, А.Е. Земляков [и др.] // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2006. – Т. 4, вип. 2 (14). – С. 37-41.
55. Синтез гетероароматических N- β -гликозидов N-ацетилглюкозамина в условиях межфазного катализа. II. Глюкозаминиды индолин-2-онов / В.О. Курьянов, Т.А. Чупахина, О.АВ. Шишкин [и др.] // Биоорг. химия. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 813-821.
56. Синтез гетероароматических N- β -гликозидов N-ацетилглюкозамина в условиях межфазного катализа. III. Глюкозаминиды 1,2,4-триазолин-3-онов / В.О. Курьянов, М.К. Токарев, Т.А. Чупахина, В.Я. Чирва // Биоорг. химия. – 2011. – Т.37, № 5. – С. 672-678.
57. Синтез и биологическая активность S- β -арилгликозидов 1-тио-N-ацетилмурамоил-L-аланил-D-изоглутамина / А.Е. Земляков, В.Н. Цикалова, Л.Р. Азизова [и др.] // Биоорг. химия – 2008. – Т. 34, № 2. – С. 245-251.

Кур'янов В.О. Синтез і структура глюкозамінідів з гетероароматичними агліконами / В.О. Кур'янов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 17-27.

У огляді узагальнені результати дослідження гликозилювання гетероциклічних сполук, схильних до тиол-тионної, або амідо-імідольної таутомерії, α -D-глюкозамінілхлоридом в умовах міжфазного каталізу. Обговорені підходи до встановлення будови синтезованих сполук. Показано, що тиолвмісні оксадіазоли, триазоли, тіадіазоли утворюють суміш S - і N -регіоізомерів. Бензаннелювані 2-меркаптооксазоли, тиазоли, імідазоли і меркаптохіназолін реагують з утворенням виключно S- β -глюкозамінідів. Триазол-3-они, бензоксазол- і бензтіазол-2-они, а також індолін-2-они трансформуються у відповідні N- β -глюкозамініди.

Ключові слова: глюкозамініди, міжфазний катализ, тиол-тионні таутомери, амідо-імідольні таутомери, рентгеноструктурний аналіз.

Kuryanov V.O. Synthesis and structure of heteroaromatic glucosaminides / V.O. Kuryanov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 17-27.

The results of investigation of glycosylation reaction of heterocycles apt to thiol-thione, or amido-imidole tautomerism with α -D-glucosaminyl chloride under phase transfer conditions, are generalized in a review. The approaches to determination of structure of the synthesized compounds was discussed. It was shown that oxadiazol-, triazol-, and thiadiazol thioles forms mixture of S- and N-regioisomers. Glycosylation of benzannalated 2-mercaptooxazoles, thiazoles, imidazole and mercaptoquinazoline leads exceptionally to S- β -glucosaminides. Triazol-3-ones, bezoxazol- and benzthiazol-2-ones, and indolin-2-ones were transformed in corresponding N- β - glucosaminides.

Keywords: glucosaminides, phase transfer catalysis, thiol-thione tautomers, amido-imidole tautomers, X-ray analysis.

Поступила в редакцию 09.09.2011 г.

УДК 544.653.2

**ФОТОТОК И ФОТОПОТЕНЦИАЛ В ОКСИДАХ МЕДИ,
АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА МЕДИ И МЕДНО-ЗОЛОТЫХ СПЛАВАХ**

Введенский А.В., Грушевская С.Н., Ганжа С.В.

*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: sg@chem.vsu.ru*

Методами вольтамперометрии, хроноамперометрии с одновременной регистрацией фототока, хронопотенциометрии с одновременной регистрацией фотопотенциала в режиме открытой цепи, а также сканирующей электронной микроскопии исследовано анодное формирование оксидов Cu(I) и Cu(II) на поликристаллической меди и медно-золотых сплавах (4 и 15 ат.% Au) в деаэрированном растворе 0.1 М КОН. Показано, что оксиды Cu(I) и Cu(II) являются полупроводниками р-типа. На сплавах формируются оксиды с меньшим отклонением от стехиометрического состава, чем на меди. Оксид Cu(I) характеризуется шириной запрещенной зоны 2,2 эВ для непрямых оптических переходов независимо от содержания золота в сплаве.

Ключевые слова: медь, сплав, оксидообразование, фототок, фотопотенциал.

Оксиды меди вызывают неослабевающий интерес исследователей-электрохимиков не только как основные продукты коррозии меди, но и как перспективные материалы для использования в электрохимических источниках тока, солнечных батареях, топливных элементах и электрокатализе. Применимость оксидных систем в той или иной сфере определяется их структурными свойствами, к которым относятся характер проводимости, концентрация преобладающих дефектов кристаллической решетки, степень отклонения от стехиометрического состава, ширина запрещенной зоны и потенциал плоских зон. Перечисленные характеристики могут зависеть не только от состава раствора, потенциала формирования оксида и его толщины, но и от химического состава электрода. Анодное оксидообразование, в отличие от термического окисления или электроосаждения, позволяет получить оксид с контролируемыми структурными свойствами. Одним из немногих *in situ* исследований, позволяющих осуществить такой контроль, является измерение фотопотенциала E_{ph} и фототока i_{ph} .

Цель работы – определить характер влияния сплавообразования на фотоэлектрохимические свойства оксидов меди, анодно сформированных на меди и медно-золотых сплавах с содержанием золота $X_{Au} = 4; 15$ ат.% в деаэрированном 0,1 М КОН.

Обнаружено, что независимо от маршрута формирования и химического состава подложки в оксидах Cu(I) и Cu(II) генерируется отрицательный (катодный) фототок, амплитуда фототока заметно уменьшаются с ростом концентрации золота

в сплаве. Сам факт появления катодного фототока свидетельствует о преобладании акцепторных дефектов в структуре оксида и р-типе проводимости.

Потенциостатическая поляризация Cu-электрода при потенциалах, отвечающих образованию оксида Cu(I), приводит к появлению отрицательного фототока почти сразу после включения поляризации (рис. 1а). Амплитуда i_{ph} увеличивается по мере накопления заряда и утолщения анодной пленки. На сплаве Cu4Au только в узком интервале потенциалов (-0,19 ÷ -0,17 В) регистрируется отрицательный фототок с очень низкой амплитудой. На сплаве Cu15Au фототок зафиксировать не удается.

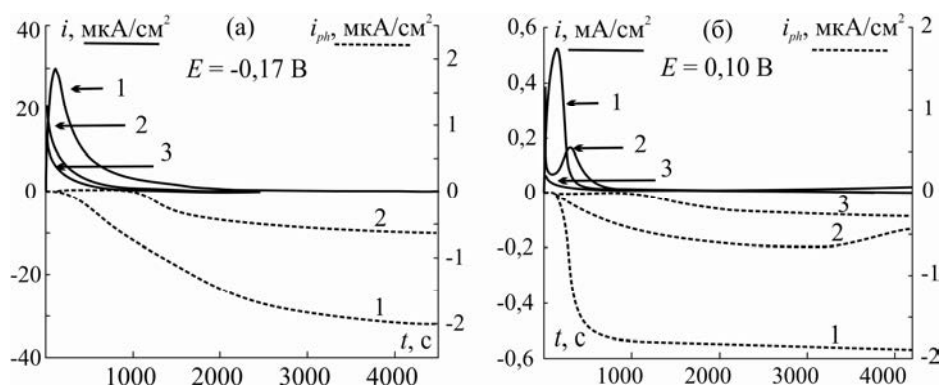


Рис. 1. Хроноамперограммы Cu (1), Cu4Au (2) и Cu15Au (3) при формировании Cu₂O (а) и CuO (б) с одновременной регистрацией фототока; $\lambda = 400$ нм.

В области потенциалов формирования оксида Cu(II) отрицательный фототок появляется после нуклеационного максимума на хроноамперограмме и довольно быстро возрастает (рис. 1б). На сплаве Cu15Au по сравнению с Cu4Au амплитуда нуклеационного пика гораздо ниже, а сам пик смещен в область больших времен. Соответственно фототок возникает позже и имеет гораздо меньшую амплитуду.

Аналогичная ситуация наблюдается и для положительного фотопотенциала, регистрируемого после отключения потенциостатической поляризации. Несмотря на равенство толщин оксидных пленок, сформированных на меди и сплавах, амплитуда фотопотенциала снижается с ростом концентрации золота, что может свидетельствовать о снижении степени отклонения состава оксидов от стехиометрического. Положительные значения фотопотенциала подтверждают р-тип проводимости в анодно сформированных оксидах Cu(I) и Cu(II).

Спектральная зависимость фототока при потенциалах формирования Cu₂O на Cu и Cu4Au (рис. 2), показывает, что преимущественными являются не прямые оптические переходы, ширина запрещенной зоны составляет 2,2 эВ.

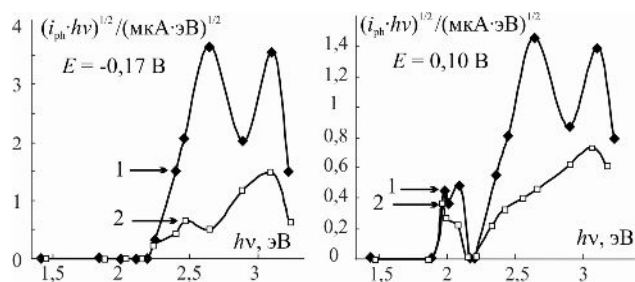


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока в оксидах Cu(I) и Cu(II) на Cu (1) и Cu₄Au сплаве (2) при $E = -0,17$ (а) и $E = 0,10$ В (б) в координатах, критериальных для непрямых оптических переходов.

Исследования поддержаны грантом РФФИ №09-03-00554а.

ВЫВОДЫ

1. На сплавах меди с золотом (4 и 15 ат.% золота) значения анодных токов образования оксидов заметно ниже по сравнению с медью. Амплитуда фототока и фотопотенциала, а значит, степень отклонения от стехиометрии, в оксидах Cu(I) и Cu(II) снижается при переходе от медной подложки к сплавам и с ростом концентрации золота в сплаве.
2. Оксиды меди Cu₂O и CuO, возникающие на меди и Cu-Au сплавах в деаэрированном щелочном растворе, являются полупроводниками р-типа. Оксид Cu(I), анодно сформированный на меди и сплаве Cu₄Au, характеризуется шириной запрещенной зоны 2,2 эВ с преобладанием непрямых оптических переходов.

Введенський А.В. Фотоструму і фотопотенціал у оксид міді, анодно сформований на міді і мідно-золоті сплави / А.В. Введенський, С.М. Грушевська, С.В. Ганжа // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24(63), № 1. – С. 28-30. Методами вольтамперометрії, хроноамперометрії з одночасною реєстрацією фотоструму, хронопотенціометрії з одночасною реєстрацією фотопотенціала в режимі відкритої ланцюга, а також скануючої електронної мікроскопії досліджено анодна формування оксидів Cu (I) і Cu (II) на полікристалічній міді та мідно-золотих сплавах (4 і 15 ат. % Au) в деаерірованній розчині 0.1 М КОН. Показано, що оксиди Cu (I) і Cu (II) є напівпровідниками р-типу. На сплавах формуються оксиди з меншим відхиленням від стехіометричного складу, ніж на міді міді. Оксид Cu (I) характеризується шириною забороненої зони 2,2 еВ для непрямих оптичних переходів незалежно від вмісту золота в сплаві.

Ключові слова: мідь, сплав, оксидообразование, фотострум, фотопотенціал.

Vvedenskii A.V. Photocurrent and photopotential in the oxides anodically formed on copper and copper-gold alloys / A.V. Vvedenskii, S.N. Grushevskaya, S.V. Ganzha // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 28-30.

The anodic formation of Cu(I) and Cu(II) oxides on polycrystalline copper and copper-gold alloys (4 and 15 at.% of gold) in deoxygenated 0.1 M KOH was investigated by voltammetry, chronoammetry with synchronous photocurrent measurement, chronopotentiometry of open circuit with synchronous photopotential measurement and scanning electronic microscopy. It was shown that Cu(I) and Cu(II) oxides are p-type semiconductors. The extent of non-stoichiometry of oxides decreases at transition from copper to copper-gold alloys. Band gap of Cu(I) oxide is 2.2 eV for indirect transitions independent from gold content.

Keywords: copper, alloy, oxide formation, photocurrent, photopotential.

Поступила в редакцію 17.09.2011 г.

УДК 541.138

НАВОДОРОЖИВАНИЕ И ИОНИЗАЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КОМПАКТНЫХ Cu,Pd-ЭЛЕКТРОДАХ

Введенский А.В., Морозова Н.Б., Максименко А.А., Золоторева И.П.

*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
E-mail: mnb@chem.vsu.ru*

Рассмотрены процессы наводороживания и ионизации атомарного водорода на компактных сплавных электродах из меди и палладия в широком интервале составов. Установлено, что с увеличением содержания меди в сплаве скорость ионизации атомарного водорода снижается, а на сплаве Cu₄Pd и чистой меди пик ионизации вообще не наблюдается. Определена константа K_D , характеризующая водородную диффузионную проницаемость.

Ключевые слова: ионизация атомарного водорода, наводороживание, диффузия, медь, палладий.

ВВЕДЕНИЕ

Проникновение водорода в металлические материалы изменяет их коррозионно-электрохимические характеристики, вызывает серьезные проблемы при выборе конструкционных материалов для атомной энергетики, авиации, судостроения и других отраслей промышленности [1]. Имеющиеся методы изучения процесса наводороживания (внедрение/термоэкстракция, использование водородопроницаемой мембраны) достаточно трудоемки, не экспрессны и относительно мало чувствительны к оценке роли структурного состояния металла, что особенно важно в случае тонких пленок. Альтернативным является электрохимический метод оценки степени наводороживания [2]. Данный метод, будучи *in situ*, совмещает процессы катодного наводороживания металла, обычно при постоянном контролируемом потенциале, с анодным растворением атомарного водорода Н из тонкого поверхностного слоя, представляющего диффузионную зону по внедренному Н. Цель работы – определение параметров внедрения и эмиссии атомарного водорода на компактных электродах из Cu, Pd и их сплавов в широком интервале составов.

Наводороживание образцов проводили при потенциале выделения водорода $E_k = -0,08$ В меняя время наводороживания τ_H в широких пределах. Изучение ионизации Н, внедренного в металл проводили методами вольтамперометрии и хроноамперометрии с привлечением потенциостата ИРС-Сонтраст с компьютерным управлением. Исследования выполнены в водном деаэрированном аргоне (х.ч.) 0,1М H₂SO₄ (ос.ч) при 298 К. Потенциалы даны относительно с.в.э.

На анодной ветви циклических вольтамперограмм Pd и Cu,Pd-сплавов с содержанием палладия $X_{Pd} \geq 15$ ат.% наблюдается характерный пик тока (i_n),

связанный с ионизацией атомарного водорода с поверхности электрода (рис. 1). При переходе от Pd к сплавам Cu-Pd обнаружено смещение пика ионизации в более положительную область потенциалов. Наибольшая скорость ионизации водорода характерна для палладия. При увеличении содержания меди в сплаве высота пика i_p снижается. На сплаве Cu4Pd и чистой меди пик ионизации водорода вообще не наблюдается даже при увеличении времени τ_H до 3900 с, а при потенциале 0,4 В для них характерно образование оксидов меди.

Для электродов с достаточно высоким содержанием палладия наблюдается монотонное возрастание i_p с увеличением скорости сканирования потенциала v . Опытные зависимости $i_p \cdot v^{1/2}$ имеют четкую линейную форму (рис. 2), что говорит о наличии твердофазных диффузионных затруднений процесса $H_{\text{адс}} \rightarrow H_{\text{пов}}$. Зависимость пика ионизации E_p от v указывает на необратимый характер электрохимической стадии $H_{\text{пов}} \rightarrow H^+$

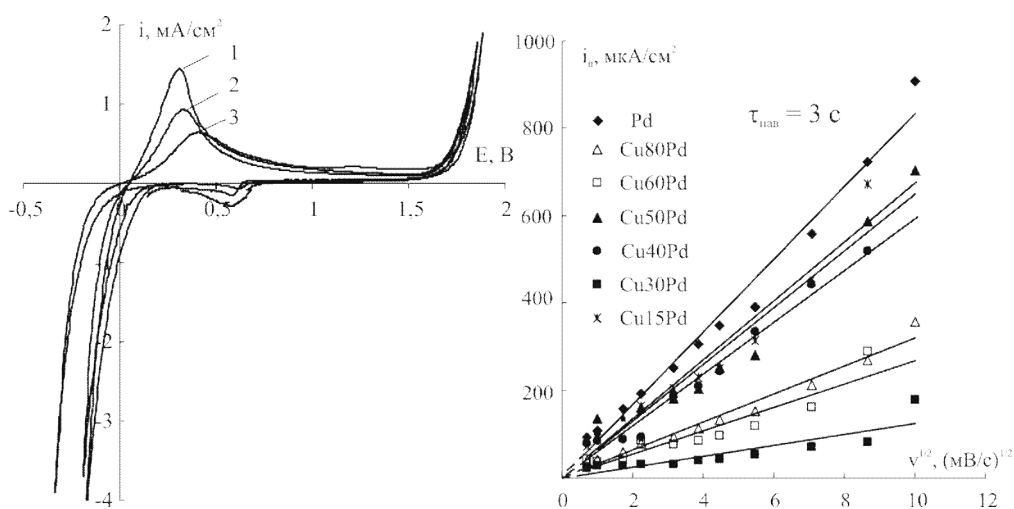


Рис. 1. Вольтамперограммы для Pd (1), Cu80Pd (2) и Cu60Pd (3), полученные в 0,1M H₂SO₄ со скоростью развертки 5 мВ/с.

Рис. 2. Зависимость $i_p \cdot v^{1/2}$ для Pd и Cu,Pd-сплавов в растворе 0,1M H₂SO₄.

Катодные и анодные потенциостатические зависимости тока от времени получены соответственно как при E_k (при разных временах наводороживания), так и при потенциале E_p , отвечающего максимуму пика на анодной вольтамперограмме (рис. 3). По катодным и анодным спадам тока рассчитаны заряды, пошедшие на накопление водорода Q_k , и его ионизацию Q_a . По этим данным рассчитана диффузионная константа процесса $K_D = D_H^{1/2} \cdot C_H$, где D_H - коэффициент диффузии H в металле, C_H - концентрация атомарного водорода (табл.). Видно, что с увеличением содержания меди в сплаве K_D уменьшается.

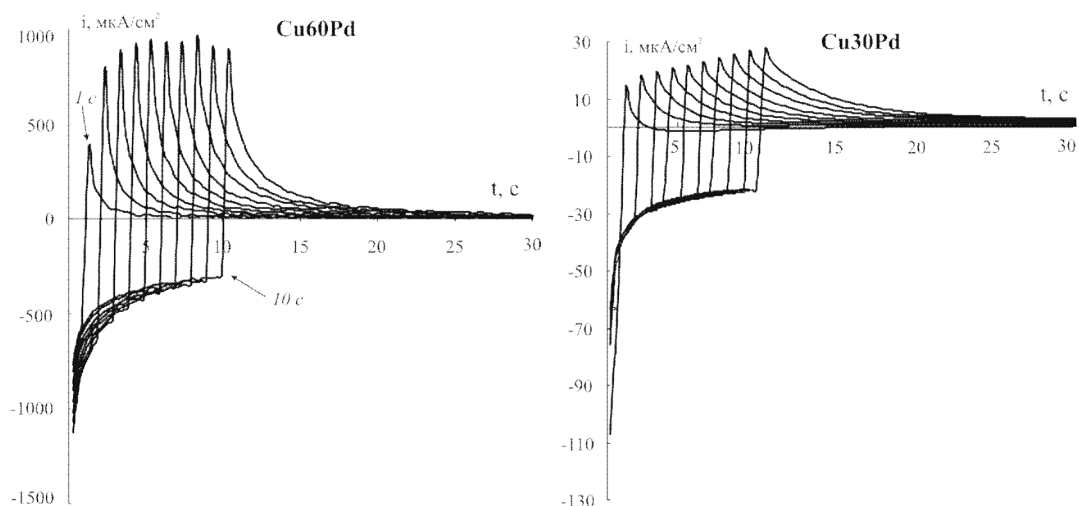


Рис. 3. Хроноамперограммы процессов наводороживания и ионизации для сплавов Cu60Pd и Cu30Pd при времени наводороживания $\tau_{\text{нав}} = 1-10$ с.

Таблица 1

Значения константы диффузии для Cu,Pd-электродов

X_{Pd} , ат.%	100	80	60	50	40	30
$K_D \cdot 10^9$, моль/см ² с ^{1/2}	11,4	12,4	1,94	1,70	0,96	0,43

ВЫВОДЫ

1. Наводороживание (при катодной поляризации) и экстракция водорода (при анодной) лимитируется твердофазной диффузией H в металлической фазе. При этом стадия разряда/ионизации $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$ не является равновесной, а протекает с конечной скоростью.
2. Введение Cu в Pd приводит к заметному торможению как электрохимической стадии, так и диффузионной. Снижение диффузионной проницаемости, проявляющееся в спаде K_D может быть связано с уменьшением D_{H} , либо, что гораздо более вероятно, со снижением концентрации абсорбированного водорода.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракт № П2572).

Список литературы

1. Водород в металлах: В 2 т. / Под ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль; Пер. с англ. – М.: Мир. Т.2 : Прикладные аспекты. – 1981. – 430 с.
2. Pound B.G. A potentiostatic double-step method for measuring hydrogen atom diffusion and trapping in metal electrodes. II. Experimental / B.G. Pound, G.A. Wright, R.M. Sharp // Acta metall. – 1987. – Vol. 35, No. 1. – P. 263–270.

Введенський А.В. Накопичення водню та іонізація атомарного водню на компактних Cu, Pd-Електродах / А.В. Введенський, Н.Б. Морозова, А.А. Максименко, І.П. Золоторьова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 31-34.

Розглянуто процеси накопичення водню та іонізація атомарного водню на компактних сплавних електродах з міді і паладію в широкому інтервалі складів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту міді в сплаві швидкість іонізації атомарного водню знижується, а на сплаві Cu₄Pd та чистій міді пік іонізації взагалі не спостерігається. Визначено константа K_D , що характеризує водневу дифузійну проникність.

Ключові слова: іонізація атомарного водню, накопичення водню, дифузія, мідь, паладій.

Vvednskii A.V. Hydrogenation and ionization of atomic hydrogen on compact Cu,Pd-electrodes / A.V. Vvednskii, N.B. Morozova, A.A. Maximenko, I.P. Zolotoreva // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 31-34.

The processes of hydrogenation and ionization of atomic hydrogen on compact electrodes from copper-palladium alloys in a wide region of concentration are considered. It was established that the rate of ionization of atomic hydrogen decrease with the growth of copper concentration in the alloy. On copper and Cu₄Pd alloy the ionization peak is not revealed. It was determined the constant K_D , characterizing the hydrogen diffusion penetrability.

Keywords: ionization of atomic hydrogen, hydrogenation, diffusion, copper, palladium.

Поступила в редакцію 17.09.2011 г.

УДК 546. 65' 56' 431

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Gd/Ln НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd)

Войтенко Т.А., Недилько С.А., Левицкая Е.Е., Зенькович Е.Г., Зеленько Н.А.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
E-mail: voitana@ukr.net*

Золь-гель методом синтезированы керамические материалы состава $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La $0 \leq x \leq 0,6$, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,5$). Исследована область гомогенности, изменение типа симметрии кристаллической решетки и кислородная стехиометрия систем $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) от степени замещения x. Установлено, что твердые растворы $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) с $x=0$ и $x=0,05$ в интервале температур 77–300 К проявляют сверхпроводящие свойства. Показано, что область гомогенности увеличивается от Gd^{3+} $0 \leq x \leq 0,3$ к La^{3+} $0 \leq x \leq 0,5$.

Ключевые слова: высокотемпературные сверхпроводящие соединения, лантаноиды, кислородная стехиометрия, золь-гель метод.

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные сверхпроводящие соединения уже нашли применение в микроэлектронике, медицине, при создании эффективных систем производства, накопления и передачи энергии.

ВТСП соединения состава $YBa_2Cu_3O_{7\pm \delta}$ (Y123) с критической температурой $T_c \approx 92$ К в виде пленок используются при изготовлении сквидов, балотометров и разнообразных приемных СВЧ устройств [1]. На основе Y123 создана сверхпроводящая пена, которая может стать основой для практически идеальных ограничителей опасных токов в электроэнергетике [2].

Некоторые твердые растворы типа $Ln_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$, являющиеся структурными аналогами Y123, могут иметь большие значения критического тока, чем $YBa_2Cu_3O_{7\pm z}$. Установлено, что такое замещение возможно для La, Nd, Sm, Eu, Gd. Однако детально изучены только системы $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ и $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ [3–7]. В работе [8] изучено замещение Ba^{2+} на Gd^{3+} , и показано, что область гомогенности составляет $0 \leq x \leq 0,25$.

Целью настоящей работы является синтез и изучение структурных и электрофизических свойств систем $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La $0 \leq x \leq 0,6$, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,5$).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы синтезированы золь-гель методом [9]. В качестве исходных веществ использовали оксиды РЗЭ, карбонат бария, которые растворяли в уксусной кислоте и ацетат меди (II). Все исходные вещества были квалификации не ниже "х. ч.". Содержание редкоземельных элементов и меди определяли методом прямого трилонометрического титрования [10], содержание Ва определяли весовым методом [11]. В качестве гелеобразователя использовали раствор цитрата аммония. Полученную смесь упаривали до образования геля, который разлагали при постепенном нагревании до 800⁰С.

Полученную керамику перетирали и прокаливали на воздухе при 820–840⁰С в течение 72 часов, потом снова перетирали и прессовали таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. Процесс разложения шихты дополнительно контролировали ИК-спектральным методом. ИК-спектры поглощения продуктов прокаливания записывали на спектрофотометре UR-10 в области 1200–1800 см⁻¹, используя методику прессования таблеток с KBr.

На следующем этапе таблетки спекали в течение 4 часов при 900⁰С, а затем выдерживали в течение 24 часов при 450⁰С в атмосфере кислорода с последующим медленным охлаждением в токе кислорода.

Содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования [12].

Фазовый состав и параметры кристаллических ячеек определяли рентгенографически (ДРОН-3М; Cu_{Kα} излучение с Ni-фильтром). Дифрактограммы записывали со скоростью 1 град./мин.

При расчете параметров всегда использовали один набор рефлексов (7 для тетрагональной и 11 для орторомбической).

Резистивные измерения проводили в интервале температур 78–300 К стандартным четырехконтактным зондовым методом с использованием индий-галлиевой эвтектики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические исследования показали, что в системе GdLn_xBa_{2-x}Cu₃O_{7±z} (Ln – La 0 ≤ x ≤ 0,6, Ln - Nd, Sm, Eu, Gd 0 ≤ x ≤ 0,5) с увеличением степени замещения x параметры a и c уменьшаются (табл.). Вследствие этого происходит и уменьшение объема элементарной ячейки ΔV. Это связано с меньшими значениями ионных радиусов La³⁺ (r=1,160 нм), Nd³⁺ (r=1,109 нм), Sm³⁺ (r=1,079 нм), Eu³⁺ (r=1,066 нм), Gd³⁺ (r=1,053 нм) по сравнению с ионным радиусом Ba²⁺ (r=1,42 нм).

Показано, что область гомогенности для систем GdLn_xBa_{2-x}Cu₃O_{7±z}, в случае Ln – La составляет 0 ≤ x ≤ 0,5, для Ln-Nd - 0 ≤ x ≤ 0,45, для Ln-Sm - 0 ≤ x ≤ 0,4, для Ln – Eu - 0 ≤ x ≤ 0,35, для Ln – Gd - 0 ≤ x ≤ 0,3. С увеличением значения x в образцах наряду с фазой Ln123, где Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd, наблюдаются примеси фазы BaCuO₂ и CuO, при этом происходит изменение параметров элементарной ячейки в сравнение с чистой Ln123 фазой. Таким образом, для твердых растворов в системе GdLn_xBa_{2-x}Cu₃O_{7±z} (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) границы гомогенности увеличиваются

от Gd^{3+} к La^{3+} , что объясняется увеличением ионных радиусов катионов РЗЭ в этом же направлении.

Установлено, что во всех исследуемых системах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ ($Ln - La, Nd, Sm, Eu, Gd$) увеличение степени замещения x приводит к уменьшению орторомбической деформации кристаллической решетки и стабилизации тетрагональной фазы. Мы предполагаем, что это связано с тем, что при гетеровалентном замещении x атомов бария на x атомов редкоземельных элементов увеличивается заряд в плоскости Ba^{2+} . Избыточный кислород занимает вакансии в позиции O(2) на оси a в плоскости Cu(1). Таким образом, при увеличении степени замещения x происходит перераспределение вакансий между O(1) и O(2), снятие орторомбического искажения решетки и стабилизация тетрагональной фазы при $x \geq 0,05$.

Кроме того, при увеличении степени замещения x растет заряд слоя ($Ba^{2+}_{1-x/2}Gd^{3+}_{x/2}$), который компенсируется вхождением дополнительных атомов кислорода в позиции O(2) на оси a . Наличие этих дополнительных атомов кислорода увеличивает координационное число атомов меди Cu(1) до 5 или даже до 6. Изменение орторомбической симметрии на тетрагональную при степени замещения $x \geq 0,05$ также может быть следствием образования устойчивых полиэдров $Cu(1)O_5$ и $Cu(1)O_6$.

Для подтверждения результатов рентгенографического исследования было проведено определение содержания кислорода в образцах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ ($Ln - La, Nd, Sm, Eu, Gd$). Общее содержание кислорода y состоит из оксидного ($6,5+x/2$) и мобильного (z) кислорода, наличие которого обусловлено присутствием меди со степенью окисления +3, то есть $y = 6,5 + x/2 + z$.

В таблице 1 показана зависимость содержания общего кислорода (y) от степени замещения x в твердых растворах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ ($Ln - La, Nd, Sm, Eu, Gd$). Содержание кислорода y с ростом x увеличивается немонотонно.

Одновременно изучена зависимость содержания мобильного кислорода z от значения степени замещения x (табл. 1). Полученные результаты, по нашему мнению, свидетельствуют, что вначале дополнительный кислород, наличие которого обусловлено замещением Ba^{2+} на катион редкоземельного элемента, практически эквивалентно замещает мобильный кислород в позиции O(1) в плоскости Cu(1) при увеличении степени замещения в интервале $0 \leq x \leq 0,05$. При дальнейшем росте x до $x \geq 0,3$ для $Ln - La, Sm, Eu, Gd$, и $x \geq 0,4$ для $Ln-Nd$ происходит изменение структуры кристаллической решетки, что является следствием заполнения вакансий в позиции O(2) на оси a в плоскости Cu(1) и перераспределения кислородных вакансий между позициями O(1) и O(2). При дальнейшем увеличении степени замещения x содержание мобильного кислорода уменьшается, что является следствием дальнейшего вытеснения его уже с позиций O(2) дополнительным кислородом, который входит в решетку при замещении бария на катион РЗЭ.

Таблица 1
Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки, температура перехода в сверхпроводящее состояние и содержание кислорода для системы $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd)

Состав	$a \pm 0,0001$, нм	$b \pm 0,0001$, нм	$c \pm 0,003$, нм	T_c^{on} , К	y	z
GdBa ₂ Cu ₃ O _y	0,3875	0,3885	1,174	94	6,87	0,37
GdLa _{0,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3874	0,3883	1,174	88	6,86	0,34
GdLa _{0,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3873		1,173	-	6,89	0,34
GdLa _{0,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3870		1,172	-	6,99	0,39
GdLa _{0,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3869		1,170	-	7,07	0,42
GdLa _{0,4} Ba _{1,55} Cu ₃ O _y	0,3869		1,168	-	7,09	0,39
GdLa _{0,5} Ba _{1,5} Cu ₃ O _y	0,3864		1,166	-	7,12	0,37
GdNd _{0,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3873	0,3881	1,170	86	6,84	0,32
GdNd _{0,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3871		1,168	-	6,87	0,32
GdNd _{0,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3868		1,166	-	6,97	0,37
GdNd _{0,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3868		1,165	-	6,99	0,34
GdNd _{0,4} Ba _{1,6} Cu ₃ O _y	0,3865		1,161	-	7,06	0,37
GdNd _{0,45} Ba _{1,55} Cu ₃ O _y	0,3864		1,160	-	7,09	0,31
GdSm _{0,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3871	0,3875	1,169	84	6,82	0,3
GdSm _{0,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3870		1,167	-	6,87	0,32
GdSm _{0,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3868		1,167	-	6,96	0,36
GdSm _{0,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3864		1,165	-	7,01	0,36
GdSm _{0,4} Ba _{1,6} Cu ₃ O _y	0,3859		1,161	-	7,05	0,35
GdEu _{0,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3865	0,3871	1,166	84	6,81	0,29
GdEu _{0,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3865		1,166	-	6,86	0,31
GdEu _{0,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3863		1,163	-	6,95	0,35
GdEu _{0,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3861		1,163	-	7,04	0,39
GdEu _{0,35} Ba _{1,65} Cu ₃ O _y	0,3860		1,162	-	7,04	0,34
Gd _{1,05} Ba _{1,95} Cu ₃ O _y	0,3865	0,3871	1,164	83	6,81	0,29
Gd _{1,1} Ba _{1,9} Cu ₃ O _y	0,3863		1,162	-	6,85	0,3
Gd _{1,2} Ba _{1,8} Cu ₃ O _y	0,3862		1,160	-	6,95	0,35
Gd _{1,3} Ba _{1,7} Cu ₃ O _y	0,3860		1,158	-	7,03	0,38

Резистивные измерения образцов соединений в системах $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) в интервале температур 77-300 К показали, что переход в сверхпроводящее состояние при температуре выше 77 К наблюдается для $GdBa_2Cu_3O_{7\pm z}$ и $GdLn_{0,05}Ba_{1,95}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) (табл.). Образцы со степенью замещения больше 0,05 при температурах выше 77 К в сверхпроводящее состояние не переходят. Так же, из литературы известно, что твердые растворы $Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ могут переходить в сверхпроводящее состояние вплоть до $x = 0,5$,

однако при температурах значительно ниже температуры кипения жидкого азота [3].

Уменьшение проводимости в твердых растворах можно объяснить уменьшением концентрации носителей заряда. В сверхпроводящих соединениях типа Ln123 носителями электрического тока являются дырки, а при гетеровалентном замещении двухвалентного бария на трехвалентный катион редкоземельного элемента, последние поставляют в кристаллическую решетку дополнительные электроны, вследствие чего уменьшается концентрация носителей заряда – дырок.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано изменение кислородного индекса, параметров и типа симметрии кристаллических решеток $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd) от состава.
2. Изучена взаимосвязь структуры и структурных переходов с кислородной стехиометрией.
3. Показано, что при замещении бария на лантаноиды свыше $x=0,05$ в этих системах происходит переход орторомбической фазы в тетрагональную.
4. При исследовании электропроводности образцов $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ установлено, что при температурах выше 77 К образцы $GdBa_2Cu_3O_y$, и $GdLn_{0,05}Ba_{1,95}O_{7\pm z}$ переходят в сверхпроводящее состояние.

Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников/ Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, Вып. 1. – С. 1–34.
2. Sudhakar R. E. Superconducting foams / R. E.Sudhakar, G.J. Schmitz // Supercond. Sci. Technol. - 2002. – V. 15. – P. L21–24.
3. Tret'yakov Yu.D. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates / Yu.D. Tret'yakov, E.A. Goodilin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2001– V. 46, Suppl.3. – P S203–S234.
4. Yossefov P. Relationship of solubility parametr (x), powder properties and phase formation in the $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6.5+x/2+\delta}$ system / P. Yossefov, G.E. Shter, G.M. Reisner et al. // Physica C. – 1997. – V. 275. – P. 299–310.
5. Pradhan A.K. Role of oxygen on the flux pinning and vortex phase transitions in $NdBa_2Cu_3O_{7-d}$ crystals. / A.K. Pradhan, Y. Feng, K. Shibata, K. Nakaо, N. Koshisuka // Physica C. – 2001. – V. 357–360.– P. 457–460.
6. Suematsu H. Peak effect in critical current density induced by oxygen non-stoichiometry in cation-stoichiometric $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. / H. Suematsu, M. Kawano, T. Onda. et al. // Physica C. – 1999. – V. 324. – P.161–171.
7. Дрозд В.О. Особливості структури і кисневої не стехіометрії $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$. / В.О. Дрозд, С.А. Неділько, В.С. Мельников, І.Л. Багінський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 4. – С. 612–621.
8. Shimizu H. Electrical and magnetic properties of $Gd(Ba_{2-x}Gdx)Cu_3O_{6+\delta}$ / H. Shimizu, T. Tomimatsu, K. Motoya // Physica C. – 2000. – V. 341–348. – P. 621–622.
9. Prado F. High temperature thermodynamic properties, орtorombic/ tetragonal transition and phase stability of $GdBa_2Cu_3O_y$ and related R123 compounds / F. Prado, A. Caneiro, A. Serquis // Physica C. – 1998. – V. 295. – P. 235–249.

10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. М.: Химия, 1970. – 360с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии: Пер. с франц. М.: Химия, 1965. –972с.
12. Захарчук Н.Ф. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода. / Н.Ф. Захарчук, Т.П. Федина, Н.С. Борисова // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т.4, №7. – С. 1391–1399.

Войтенко Т.А. Вплив заміщення Gd/Ln на структуру і властивості твердих розчинів $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) / Т.А. Войтенко, С.А. Неділько, К.Є. Левицька, Е.Г. Зенькович, М.А. Зеленько // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 35-40.

Золь-гель методом синтезовані керамічні матеріали складу $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La $0 \leq x \leq 0,6$, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,5$). Досліджено область гомогенності, зміну типу симетрії кристалічної ґратки і киснева стехіометрія систем $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) від ступеня заміщення x . Встановлено, що тверді розчини $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) з $x=0$ і $x=0,05$ в інтервалі температур 77-300 К проявляють надпровідні властивості. Показано, що межі гомогенності збільшуються від Gd^{3+} $0 \leq x \leq 0,3$ до La^{3+} $0 \leq x \leq 0,5$.

Ключові слова: високотемпературні надпровідники, лантаніди, киснева стехіометрія, золь-гель метод.

Voitenko T.A. Effect of substitution Gd/Ln on the structure and properties of solid solutions of $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) / Т.А. Voitenko, S.A. Nedilko, K.E. Levitskaya, O.G. Zenkovich, N.A. Zelenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 35-40.

HTSC samples of $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La $0 \leq x \leq 0,6$, Nd, Sm, Eu, Gd $0 \leq x \leq 0,5$) were synthesized. Dependence of the regions of homogeneity, parameters, kinds of lattice symmetry and oxygen stoichiometry from the displacement degree x was studied. It's adjusted that for solid solutions $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln-La, Nd, Sm, Eu, Gd) just substances with $x=0$ and $x=0,05$ have superconductivity properties in temperature interval 77-300 K. It is shown that increasing the homogeneity of Gd^{3+} $0 \leq x \leq 0,3$ to La^{3+} $0 \leq x \leq 0,5$.

Keywords: high temperature superconductors, lanthanide, oxygen stoichiometry, sol-gel method.

Поступила в редакцію 04.09.2011 г.

УДК 544.72

СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЁМА МОНО- И МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СУЛЬФАТА МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Воронин Е.Ф., Носач Л.В., Пахлов Е.М.

*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: e.voronin@bigmir.net*

Методами рентгенофазового анализа и термогравиметрии исследован процесс механоактивации смеси сульфата меди и нанокремнезёма. Показано, что на поверхности частиц нанокремнезёма можно сформировать монослой сульфата меди, состоящий из высокогидратированных катионов. Дальнейшее увеличение количества соли в нанокompозите приводит не к образованию следующего слоя, а к появлению нанокластеров с кристаллической структурой.

Ключевые слова: нанокompозиты соль-кремнезём, нанокремнезём, монослой ионов, механоактивация.

Ранее нами было показано [1], что путём механоактивации смеси сульфата меди и наноразмерного кремнезёма во влажной газовой дисперсионной среде могут быть получены нанокompозиты, в которых соль находится на поверхности нанокремнезёма в виде монослоя высокогидратованных ионов. Дальнейшие исследования процесса механосорбционного модифицирования нанокремнезёма неорганическими солями направлены на определения свойств образующегося поверхностного слоя и возможности формирования многослойного покрытия.

В качестве нанокремнезёма был использован пирогенный высокодисперсный кремнезём А-300 ($S_{БЭТ}=340 \text{ м}^2/\text{г}$), состоящий из сферических частичек диаметром 9–10 нм, на поверхности которых находятся силанольные группы $\equiv\text{Si-OH}$ в количестве ($\alpha_{\text{ОН}}$) равном 0,8 ммоль/г. Для проведения исследования влияния содержания соли на структуру поверхностного слоя нанокompозита было получено ряд образцов путём механоактивации в шаровой мельнице во влажной атмосфере. Количество сульфата меди в них варьировали от 17 до 38% мас, или в мольных соотношениях от 0,8 ммоль соли на 1 г кремнезёма, что соответствует монослойному покрытию, до 2,4 ммоль/г – трёхслойное покрытие.

Дифрактограммы нанокompозитов получали на дифрактометре ДРОН-4-07 (Россия) в излучении $\text{Cu/K-}\alpha$ с Ni-фильтром в отражённых лучах, а для термогравиметрических исследований образцов использовали дериватограф Q-1500D фирмы «Паулик и Паулик» (Венгрия).

Контрольный образец с монослойным покрытием, как и следовало ожидать [1], является рентгеноаморфным (рис. 1, а); а в дифрактограмме образца, который содержит соли на 25% больше, чем ёмкость монослоя, наблюдается появление пиков (рис. 1, б). Это свидетельствует о начале образования на поверхности

нанокремнезёма кластеров с кристаллической структурой. С повышением содержания сульфата меди интенсивность пиков возрастает (рис. 1, а, б, в, г), что говорит об увеличении размеров таких нанокластеров. Рентгенограмма образца нанокompозита, содержащего соль в количестве в три раза превышающем монослой, уже напоминает дифрактограмму чистого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

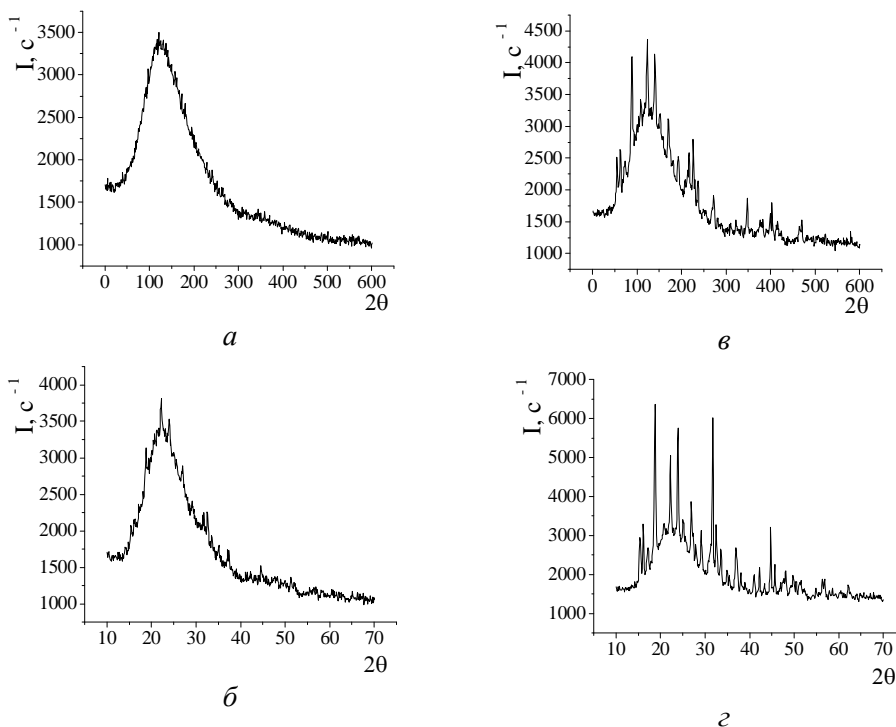


Рис. 1. Дифрактограммы нанокompозитов с содержанием соли – 0,8 ммоль/г (монослой) (а), 1,0 ммоль/г (1,25 монослоя) (б), 1,2 ммоль/г (1,5 монослоя) (в), 2,4 ммоль/г (3 монослоя) (г)

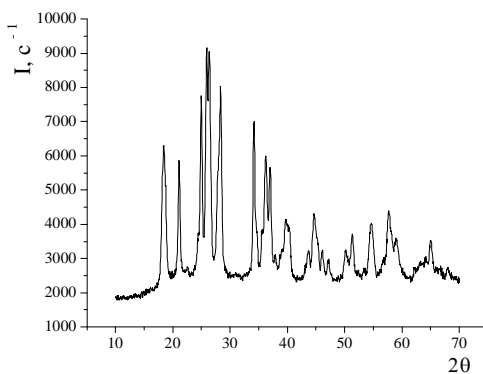


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, прогретого на воздухе при 200°C

Термогравиметрические исследования показали, что количество воды, удаляющейся при нагревании до 200°C, для всех образцов практически одинаково и составляет 20–22% мас. В этом интервале десорбируются молекулы воды, связанные с ионами монослоя [1]. Это позволяет предположить, что состояние ионов сульфата меди в монослое и нанокластерах отличается. Поэтому можно сделать вывод, что при образовании композитов нанокремнезём–сульфат меди способом механоактивации высокогидратированные ионы существуют только в рентгеноаморфном монослое, а при содержании соли в количестве, превышающем ёмкость монослоя, возникают кристаллические наноразмерные кластеры.

ВЫВОДЫ

Из анализа полученных результатов следует, что способом механоактивации на поверхности частиц наноразмерного кремнезёма можно сформировать только первый слой (монослой) сульфата меди, состоящий из высокогидратированных катионов.

Дальнейшее увеличение количества соли в нанокompозите приводит не к образованию следующего слоя, а к появлению нанокластеров с кристаллической структурой.

Работа выполнена в рамках проекта 6.22.7.21 Государственной целевой научно-технической программы "Нанотехнологии и наноматериалы"

Список литературы

1. Воронин Е.Ф. Стабилизация высокодисперсного состояния CuSO_4 путём образования монослоя на поверхности наночастиц кремнезёма в условиях механоактивации / Е.Ф. Воронин, Л.В. Носач, Е.И. Оранская, Н.В. Борисенко, И.С. Чекман // Доп. НАН України. – 2010. – № 10. – С. 109–113.

Воронін Є.П. Створення на поверхні нанорозмірного кремнезему моно - та багат шарового покриття із сульфата міді з застосуванням механоактивації / Є.П. Воронін, Л.В. Носач, Є.М. Пахлов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 41-43.

Методами рентгенофазового аналізу та термогравиметрії досліджено процес механоактивації суміші сульфату міді і нанокремнезему. Показано, що на поверхні частинок нанокремнезему можна сформувати моношар сульфату міді, який складаються з високогідратованих іонів. Подальше збільшення кількості солі у нанокompозиті приводить не до утворення наступного шару, а до появи нанокластерів з кристалічною структурою.

Ключові слова: нанокompозити сіль-кремнезем, нанокремнезем, моношар іонів, механоактивація.

Voronin E.F. Creation of mono - and multilayers copper sulphate coating on the nanoscale silica surface by means of mechanical activation / E.F. Voronin, L.V.Nosach, E.M. Pakhlov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 41-43.

The mechanical activation of mixture of copper sulfate and nanosilica has been investigated by the X-ray and thermogravimetry methods. It is shown that monolayer of copper sulfate, consisting of the high-aquated ions can be formed on the surface of nanosilica particles. Further increase of salt amount in the nanocomposite leads to appearance of nanoclusters with a crystalline structure, not to formation of next ion layer.

Keywords: nanocomposites salt-silica, nanosilica, ions monolayer, mechanical activation.

Поступила в редакцію 14.09.2011 г.

УДК 661.682:544.77

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДОМ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРПЕНТИНИТА

Габдуллин А.Н., Калинин И.И., Печерских Е.Г., Семенищев В.С.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
E-mail: ms.pecherskih@mail.ru*

Проведены исследования побочного продукта, образующегося в процессе азотнокислотной обработки серпентинита – отхода асбестообогатительной промышленности. Установлено, что материал, представляющий собой остаток извлечения оксидов металлов (магния, железа (III), никеля (II), и др) является ценным кремнийсодержащим компонентом, удовлетворяющим существующим стандартным требованиям. Проведены рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования, установлен элементный и минеральный состав исходного вещества и продуктов его переработки.

Показано, что рассмотренная технология может быть использована для комплексного извлечения всех ценных компонентов отходов асбестообогатительной промышленности.

Ключевые слова: серпентинит, высокодисперсный кремнезем, дифрактограмма, рентгенограмма, полосы поглощения, валентные колебания.

Разработка новых методов получения аморфного кремнезема в последнее время становится все более актуальной в связи с расширением сфер его использования, особенно в высокотехнологичных отраслях промышленности.

Нами рассмотрено получение высокодисперсного кремнезема в результате химической переработки отхода асбестообогатительного производства – серпентинита, состав которого отражает формула $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$. Возможно также присутствие магнетита, брусита, магнезита, хромита, хромшпинели, аваруита [1, 2] (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сырья

Определяемый оксид элемента	Содержание, % масс.		
	Исходный серпентинит	Высокодисперсный кремнезем	Магнитная фракция
SiO ₂	42	89,92	29,40
MgO	40	0,51	2,08
Al ₂ O ₃	1,9	0,32	0,59
FeO	1,0	–	–
Fe ₂ O ₃	4,0	0,36	61,10
Cr ₂ O ₃	0,28	–	1,67
NiO	0,23	–	0,47
MnO	0,25	–	0,28
CaO	1,95	0,18	0,29
П.П.П.	8,39	8,71	4,12

Минеральный состав серпентинита Баженовского месторождения и магнитной фракции (табл. 2) определяли на основании дифрактограмм, снятых при комнатной температуре на дифрактометре STADI-P (STOE, Germany) в CuK_α -излучении и интервале углов 2θ от 2° до 70° при шаге $0,03^\circ$ с использованием поликристаллического кремния ($A = 5,43075(5) \text{ \AA}$) в качестве внешнего стандарта. Фазовую чистоту образцов сверяли сравнением рентгенограмм с данными картотеки (Powder diffraction file, PDF2).

Таблица 2
Минеральный состав серпентинита Баженовского месторождения

Минерал	Формула	m, % масс	
		серпентинит	магнитная фракция
Нимит	$(\text{Ni,Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	13	-
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	5	-
Флогипит	$\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{Si}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{1,8}\text{F}_{2,2}$	5	-
Форстерит	Mg_2SiO_4	14	-
Шабазит	$\text{Ca}_{1,85}(\text{Al}_{3,7}\text{Si}_{8,3}\text{O}_{24})$	2	6
Бементит	$\text{Mn}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6$	11	19
Магнетит	$\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$	2	38
Марганца (IV) хрома (IV) оксид	MnCrO_4	4	13
Диопсид	$(\text{Ca}_{0,959}\text{Ti}_{0,041})(\text{Mg}_{0,987}\text{Al}_{0,013})(\text{Si}_{1,905}\text{Al}_{0,095}\text{O}_6)$	2	16
Лизардит-1Т	$(\text{Mg,Al})_3[(\text{Si,Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$	42	
Цеолит А (Ca)	$\text{Ca}_{5,6}\text{Al}_{12,3}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$	1	3
Рингвудит	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$	-	4

Материала, полученный после отделения оксида магния и магнитной сепарации представляет собой чистый кремнезем, что подтверждает анализ ИК-спектров (рис.1, 2), снятых в таблетках с KBr (1 мг на 300 мг KBr). Изучение ИК-спектра в области $2000 - 4000 \text{ см}^{-1}$, позволяет предполагать, что в составе исходного вещества содержится вода и, возможно, OH-группы. Полосы поглощения в области 3660 , 3640 и 3440 см^{-1} можно отнести к $\nu(\text{OH}^-)$ и $\nu(\text{H}_2\text{O})$. Деформационные колебания ионов OH^- соответствуют 1410 и 1620 см^{-1} . полоса поглощения М-ОН обнаружена при 600 см^{-1} .

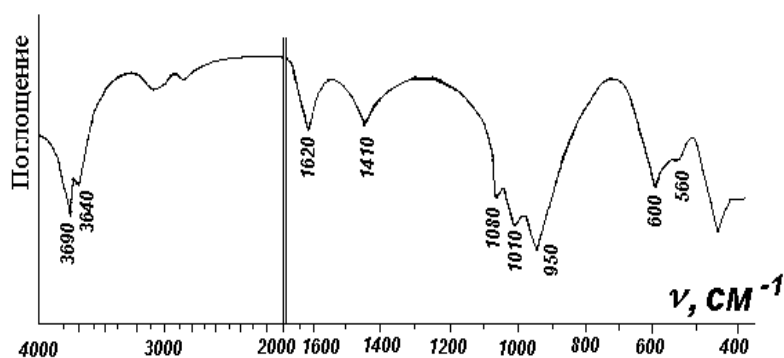


Рис. 1. ИК-спектр исходного вещества.

Присутствие иона SiO_4^{4-} подтверждается наличием полосы трижды вырожденного антисимметричного валентного колебания SiO_4^{4-} в интервале $1065\text{--}950\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{ас}} \text{SiO}_4^{2-}$) и деформационного колебания в области 625 см^{-1} .

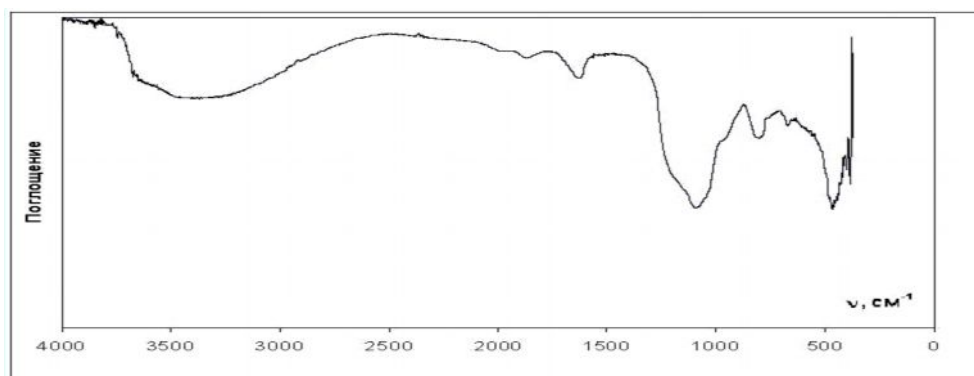


Рис. 2. ИК-спектр кремнеземистого остатка.

Повторное выщелачивание позволяет получить материал с содержанием диоксида кремния после прокаливания 98,5 % и удельной поверхностью $138\text{--}148\text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, получается продукт удовлетворяющий ГОСТу по "белой саже" [4].

ВЫВОД

Приведенные экспериментальные данные показывают, что остаток, получаемый в результате ряда технологических операций обработки серпентинита, представляет собой ценный продукт – высокодисперсный кремнезем.

Данный материал по составу соответствует существующим стандартам. Он может быть использован как в традиционных отраслях промышленности – в качестве добавок в резину, пластмассу, бумагу, для изготовления клеев, жидкого

стекла, керамики – , так и в высокотехнологичных – для производства световодов, полупроводникового кремния, новых фотоматериалов, керамических оксидов, высокодисперсных абразивов, катализаторов, сорбентов для хроматографии, медицинских препаратов и косметических средств.

Следовательно, предложенная азотнокислотная технология переработки отходов асбестообогащительного производства в полной мере является безотходной

Список литературы

1. Нажарова Л.Н. Солянокислотная переработка серпентинита: Автореф. дис. канд. техн. наук. / Л.Н. Нажарова – Казань, 1999. – 16 с.
2. Chen T.T. Serpentine Ore Microtextures Occuring in the Magnola Magnesium Process / T.T. Chen, J.E. Dutrizac, C.W. White // JOM. – April, 2000. – P. 20–22.
3. Калиниченко И.И. Пат. 2292300 RU С 01 F 5/02. Способ переработки серпентинита / И.И. Калиниченко (RU), А.Н. Габдуллин (RU): №2005122242/15; заявл. 13.07.2005; опубл. 27.01.2007. Бюл. № 3. 10 с.
4. Сажа белая. Технические условия. ГОСТ 18307–78. – М., 1998. – 18 с.

Габдуллин А.Н. Отримання високодисперсного кремнезему методом азотнокислотної переробки серпентиніта / А.Н. Габдуллин, І.І. Калініченко, Є.Г. Печерських, В.С. Семенищев // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 44-47.

Проведено дослідження побічного продукту, що утворюється в процесі азотнокислотної обробки серпентиніта - відходу азбестозбагачувальної промисловості. Встановлено, що матеріал, який представляє собою залишок вилучення оксидів металів (магнію, заліза (III), нікелю (II), і ін) є цінним компонентом, містящим кремній, що задовольняє існуючим стандартним вимогам. Проведено рентгенографічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження, встановлено елементний і мінеральний склад вихідної речовини та продуктів її переробки.

Показано, що розглянута технологія може бути використана для комплексного вилучення всіх цінних компонентів відходів азбестозбагачувальної промисловості.

Ключові слова: серпентиніт, високодисперсний кремнезем, дифрактограм, рентгенограма, смуги поглинання, валентні коливання.

Gabdullin A.N. Obtaining of highly dispersed silica by nitric acid processing of serpentinite / A.N. Gabdullin, I.I. Kalinichenko, E.G. Pecherskikh, V.S. Semenishchev // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 44-47.

The research of by-product formed during the nitric acid treatment of serpentinite - waste of asbestos ore industry are conducted. It is found that the material, which is a residue extraction of metal oxides (magnesium, iron (III), nickel (II), and other) is a valuable component of silicon, to meet current standard requirements. X-ray and infrared spectroscopic studies are performed, the elemental and mineral composition of the starting material and its processing products are established.

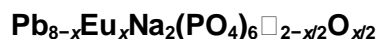
It is shown that the above mentioned technology can be used for complex extraction of valuable components from waste asbestos ore industry.

Keywords: serpentinite, highly dispersed silica, diffraction, x-ray diffraction, absorption, stretching vibrations.

Поступила в редакцію 24.09.2011 г.

UDC 548.32

STUDY THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOSITION



Getman E.I., Ignatov A.V., Mohammed A.B. Abdul jabar, Loboda S.N.

*Donetsk National University, Donetsk, Ukraine
E-mail: mohammed_samraey@yahoo.com*

The substitution of europium by lead in the compound $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\Box_2$, in accordance with the scheme $\text{Pb}^{2+} + \frac{1}{2}\Box \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \frac{1}{2}\text{O}^{2-}$ has been investigated by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and powder X-ray diffraction methods, that corresponds to the compound of solid solutions $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\Box_{(2-x/2)}\text{O}_{(x/2)}$ ($0 \leq x \leq 2,0$). It was established that single-phase solid solutions, synthesized by solid state reaction at 800°C, are formed in the range from $x=0.0$ up to $x=1.0$. Refinement of the crystal structure of some samples was performed using the Rietveld method. Established that europium ions are located in positions Pb(2), resulting in the distance in a polyhedron Pb(2) the structure of apatite decreased.

Keywords: apatite structure, solid solution, lead, europium.

INTRODUCTION

Apatites are generally described in the hexagonal symmetry group $P6_3/m$ and have the general composition $M_{10}(\text{EO}_4)_6(\text{Z})_2$, where M- one, two and trivalent cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , ions lanthanide etc.), E - four-, five- and hexavalent cations (Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} , etc.), Z - anions OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} and vacancy (\Box).

The structure of apatite is characterized by the presence of two structurally nonequivalent positions in the cation sublattice conventionally designated M(1) and M(2). Position M(1) has a circle of nine oxygen atoms (each of which is part of the PO_4 tetrahedral), forming a coordination polyhedron – nine vertex polyhedron. Coordination environment positions M(2) consists of six oxygen atoms belonging to the PO_4 tetrahedral, and F^- (Cl^- , OH^- , O^{2-} , etc.) ions, which form the coordination polyhedron – seven vertex polyhedron. Equilateral triangles M(2) in the apatite structure form a channel, which are F^- (Cl^- , OH^- , O^{2-} , etc.) ions.

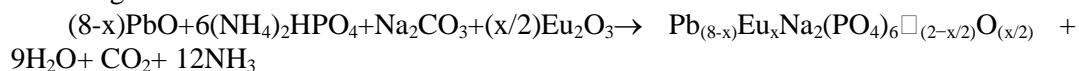
In recent years, the interest of researchers toward compounds with this structure does not weaken, at least for two reasons. First, they possess a practically important property and can be used, for example, as solid stable forms for disposal of radioactive waste, sorbents [1, 2, p. 10], as solid electrolytes [3, p. 10], catalysts [4, p. 10], phosphors, laser materials [5, p. 10], and in many other cases. Secondly, they characterized by a wide range of isomorphism substitutions, allowing isomorphic components by introducing adjust their properties. In particular, by partial substitution in the apatite structure of divalent ions of rare-earth elements on the other elements are luminescent and laser materials [6, 7, p. 10].

Therefore, relevant research heterovalent substitution scheme $M^{2+} + Z^- \rightarrow Ln^{3+} + O^{2-}$ in the systems $M_{(10-x)}Ln_x(EO_4)_6Z_{(2-x)}O_x$, where M^{2+} - ions of divalent elements, Ln^{3+} - ions of rare-earth elements. So far, substitution of alkaline studied in most rare earth elements (for example, [8-10, p. 10]). However, despite the fact that the ionic radius of lead is similar in size to the radii of ions of alkaline earth elements, no published information about the substitution of lead by rare earth elements in the systems $Pb_{(10-x)}Ln_x(PO_4)_6OH_{(2-x)}O_x$. Advantages systems of the lead apatites are significantly lower temperature synthesis ($800^\circ C$ [11, p. 10]) compared with systems of the apatite of alkaline earth elements ($1200-1450^\circ C$ [8, p. 10]), which simplifies the method of synthesis and helps to ensure a fine grain.

Thereby, it is interesting to study the substitution in following scheme: $2Pb^{2+} + \square \rightarrow 2Eu^{3+} + O^{2-}$, as described for the systems $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). However, these systems have been studied only for compositions with $x=0.25$ [12, p. 10]. In this paper we study the substitution of lead by europium in the compound $Pb_8Na_2(PO_4)_6\square_{2-x/2}$ in a wide range of compositions.

MATERIALS AND METHODS

1.1. Synthesis: As starting reagents for apatite synthesis, we used PbO (chemically pure), Eu_2O_3 (99.99%), Na_2CO_3 (chemically pure) and $(NH_4)_2HPO_4$ (analytical grade). Samples corresponding to $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(PO_4)_6\square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ ($0 \leq x \leq 2$) were synthesized by solid state reaction. One sample was prepared for each value of x in the preceding formula from 0 to 2.0 with an x increment of 0.2. All samples were synthesized according to the following reaction:



A mixture of initial components with a total weight of 1g was ground in a mortar, followed by successive annealing steps in alumina crucibles at $300^\circ C$ for 3 h, and finally at $800^\circ C$ for 72 h with intermittent grindings at the last temperature step.

The duration of annealing for the last temperature step was determined by attaining stable phase composition of synthesized samples. Reaching equilibrium and stable phase composition in $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(PO_4)_6\square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ apatites becomes more difficult as europium atomic number increase. The system takes several intermittent grindings to reach equilibrium at $800^\circ C$.

1.2. Characterizations: The materials synthesized were characterized by the following conventional techniques. X-ray powder diffraction (XRD) was carried out with a DRON-3 diffractometer, using monochromatic Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda=1.54178$). The pattern was scanned in steps of $2\theta=0.05^\circ$, in the range $15-140^\circ$ at a counting time 3 s for each step. The data were analyzed using the Rietveld method with the program FullProf.2k (version 3.40) [13, p. 10] and with graphic interface WinPLOTR [14, p. 10].

Transmission infrared spectra were taken by the KBr method using a Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR TENSOR 27 (Bruker Optics)) in the range $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$. The infrared absorption spectrum was carried out on a pellet sample, which prepared by crushing 1 mg samples with 600 mg KBr (samples + KBr). Estimate grain size and semi-quantitative elemental analysis was performed on a scanning electron microscopy with X-ray microanalysis in a scanning electron microscope JSM-6490L V

(JEOL, Japan) with energy dispersive spectrometer INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, England). Differences in the experimental and theoretical content of the elements do not exceed 2%, which is acceptable for this method of analysis in such systems.

RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffraction patterns of the samples with different value x obtained by solid state reaction are shown in Fig. 1. As seen from Fig. 1, in the composition range $x = 0.0$ up to 0.8 diffractogram shows only reflections of phase with the structure of apatite (reflections of pure apatite) [15, p. 10]. In samples $x = 1.0$ and $x = 1.2$ in the diffractogram shown, beside reflections the structure of apatite, found a reflection whose intensity is about 3 % compared with the maximum intensity reflection structure of apatite. Since its intensity is almost independent of the value of x , we can assume that either the superstructure reflections or reflection component that is not part isomorphous to the structure. In the composition range $x = 1.4 - 2.0$ in X-ray diffractogram, there are also reflections of the structure of europium phosphate EuPO_4 , whose intensity increases with the value of x increases regularly. This suggests that the limit of the isomorphism substitution corresponds with the value $x < 1.0$.

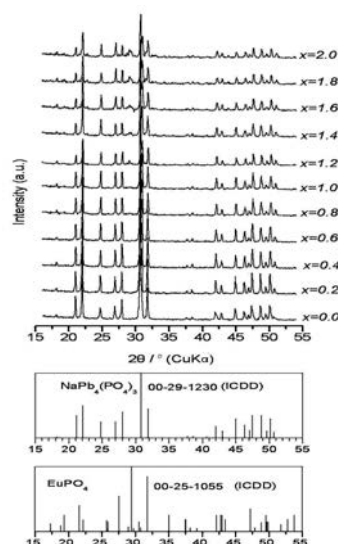


Fig. 1. The X-ray diffraction patterns of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \square_{(2-x/2)}\text{O}_{(x/2)}$, and diffractograms the phase identification of $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_3$ and EuPO_4 based on data base pdf-2 (ICDD).

A plot of parameters a and c of the $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \square_{(2-x/2)}\text{O}_{(x/2)}$ hexagonal unit cell vs degree of substitution by europium (x) is shown in (Fig. 2). The unit cell parameters a and c do not linearly with the compositions (fig. 2). Reason that, the crystal ionic radius of ion Eu^{3+} (1.087 Å) smaller than ion Pb^{2+} (1,33 Å) at 0,21 Å (hereafter

sizes taken for coordination number 6 [16, p. 10]) causes a decrease of unit cell parameters a and c with the increase of value x from 0.0 to 2.0 (the error in determining the cell parameters is within $\pm 0,003 \text{ \AA}$).

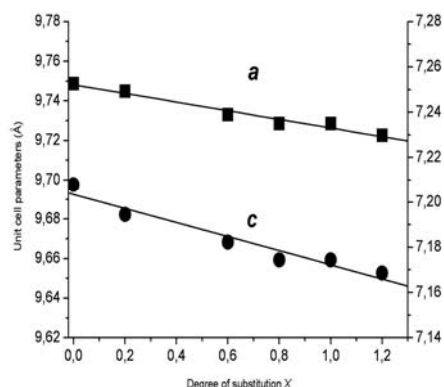


Fig. 2. Plot of hexagonal unit cell parameters a and c vs degree of Eu substitution Pb in the system $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$.

Due to a decrease of cell parameters refinement limit of substitution was also carried out by the "disappearing phase" method. We estimated the europium substitution limit in the apatite by extrapolating the linear relationship of intensity of the largest phosphate europium EuPO_4 peak (120) vs the degree of substitution to the intersection with the abscissa axis. Accordingly, the horizontal axis (Fig. 3) gives the limit of substitution of europium in $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$ at $x=1,206$, in good agreement with the value which shown in Figure 2.

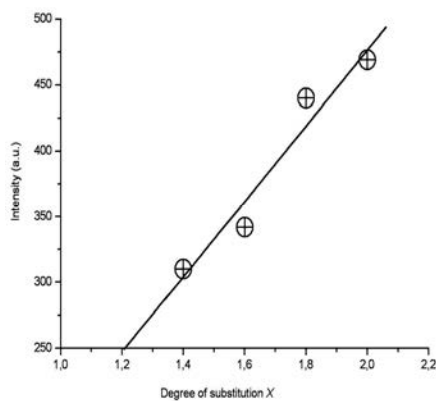
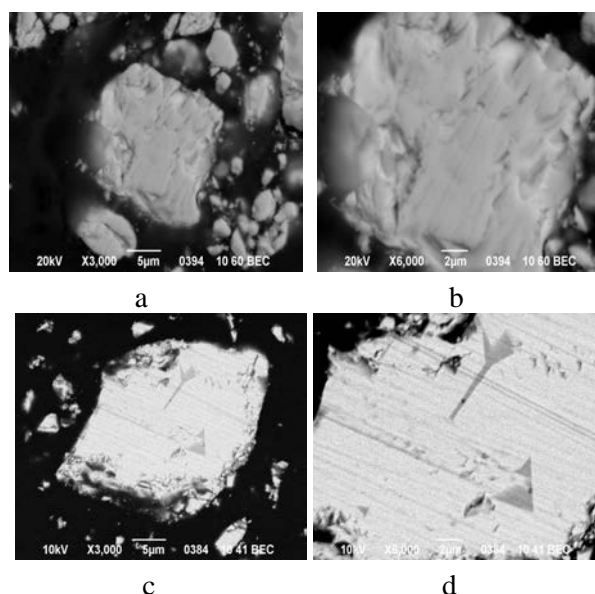


Figure 3. Plot of the intensity of (120) reflection for EuPO_4 vs degree of substitution, x .

The samples of the composition $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$ were examined by SEM. Figs. 4(a), 4(b), 4(c) and 4(d) present SEM images of the grain sizes ranging from several dozen to several hundred nanometers. Due to the fact that lead oxide in the synthesis conditions can sublimate, a semi-quantitative elemental analysis for Pb, P, Eu, O and Na for samples with the values $x=0.0$ and 0.4 , whose results are presented in Table 1. For the sample with $x=0$ the elemental analysis was carried out in 24 points on five sections (in brackets are calculated values). Table 1 shows results of many samples, which composition was analyzed by SEM (scanning electronic microscopy).



Figs. 4. SEM photographs of the samples synthesized by solid state reaction with various revealed particles $\text{Pb}_{7.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{0.8}$ (a and b), $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{2.0}$ (c and d).

Table 1
Results of the SEM of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$ for $x=0.0$ and $x=0.4$, which synthesized by solid state reaction

x	P		Pb		Eu		Na		O	
	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found	Calcd	found
0	8.18	8.86	72.80	74.84	-	-	2.02	1.51	16.9	15.21
0.4	8.24	8.72	69.84	69.59	2.69	2.54	2.03	1.42	17.17	16.74

As initial data for the refinement of the crystal structure using the coordinates of the atoms in the structure of calcium hydroxyapatite, which are presented in [17, p. 10], as well the results of the work [18, p. 10], which showed that the sodium ions in two

predominantly the structure $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ localized in position Pb(1). Refinement was carried out for compositions $x=0$ and 0.8 for 851 and 907 reflections and 34 parameters and 33, respectively. Reliability factors for $x=0.0$ and $x=0.8$: 8.13 and 5.68 (Rp); 10.5 and 7.15 (Rwp); 6.48 and 5.79 (Rf); 6.51 and 6.03 (Rb); 1.56 and 1.69 (χ^2), respectively.

Previously it was shown that the replacement of the structure of calcium hydroxyapatite the predominantly cationic positions determined by the difference of the effective charges of ions replace each other. In that case if the effective charge of the substitute ion is smaller than the ion Ca^{2+} , it take the place of Ca(1), if more - Ca(2) [19, p. 10]. A similar pattern is observed upon substitution of the lead by europium in the solid solutions structure $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$. Since the effective charge of Pb^{2+} ions is less than the effective charge of ions Eu^{3+} , then the last substitution in the apatite structure of Pb^{2+} ions are located in positions Pb(2) structure is presented in Table 2 and 3.

Table 2

Crystallographic data and atomic coordinates of $Pb_{7.2}Eu_{0.8}Na_2(PO_4)_6 \square_{0.6}O_{0.4}$ sample obtained by solid state reaction from Rietveld analysis

Space group: P63/m (VOL. A, 176)						
Unit cell parameters: a =9. 73074 (Å); c = 7. 17399 (Å); v =588.279 (Å ³)						
Atom	Site	Site Occupancy	x	y	z	Beq (Å ²)
Pb1	4f	1.491(50)	2/3	1/3	-0.00181(335)	1.239(162)
Na1	4f	2.000	2/3	1/3	-0.00181(335)	1.239(162)
Eu1	4f	0.509(50)	2/3	1/3	-0.00181(335)	1.239(162)
Pb2	6h	5.709(50)	0.25456(54)	0.99628(85)	1/4	1.128(84)
Eu2	6h	0.291(50)	0.25456(54)	0.99628(85)	1/4	1.128(84)
Na2	6h	-	0.25456(54)	0.99628(85)	1/4	0.451(448)
P	6h	6.000	0.40550(237)	0.37854(219)	1/4	5.083(793)
O1	6h	6.000	0.44449(500)	0.56545(628)	1/4	5.083(793)
O2	6h	6.000	0.66653(502)	0.49304(552)	0.08083(364)	5.083(793)
O3	12i	12.000	0.35079(308)	0.25664(366)	1/4	5.083(793)
O4	4e	0.400	0	0		

Table 2 showed the atomic parameters, Site Occupancy and Equivalent Isotropic Thermal Displacement Parameters for $Pb_{7.6}Eu_{0.4}Na_2(PO_4)_6 \square_{0.6}O_{0.4}$, moreover Table 3 showed the occupancy of Pb(1) and Pb(2) in the structures $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ and $Pb_{7.2}Eu_{0.8}Na_2(PO_4)_6 \square_{0.6}O_{0.4}$.

As a result, refinement of the crystal structure was calculated interatomic distances; some of them are showed in Table 3. As can be seen from Table 3 the localization of europium ion in the position of Pb(2) structure causes a decrease in the average distances Pb(2)-O(1,2,3), that due to the lower crystal ionic radius of Eu^{3+} in comparison with ionic radius of Pb^{2+} [16, p. 10], but ion Eu^{3+} has a large charge in comparison with the charge

of ion Pb^{2+} . Decrease in the interatomic distances in the polyhedron Pb(2) in turn causes an increase in the interatomic distances in the polyhedron Pb(1).

Table 3
Selected Interatomic Distances $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$ for Varying Values of x

	$x = 0$	$x = 0.8$
Pb(1)–O(1) x 3	2.35(3)	2.55(4)
Pb(1)–O(2) x 3	2.59(3)	2.40(4)
Pb(1)–O(3) x 3	2.81(3)	2.85(4)
< Pb(1)–O >	2.58	2.60
Pb(2)–O(1)	2.63(4)	2.52(7)
Pb(2)–O(2)	2.29(4)	2.19(4)
Pb(2)–O(3) x 2	2.43(2)	2.53(4)
Pb(2)–O(3) x 2	2.77(3)	2.54(3)
< Pb(2) – O(1-3) >	2.55	2.475
Pb(2) – O(4)	-	2.496(7)
< Pb(2)–O >	-	2.486
P–O(1)	1.65(5)	1.42 (6)
P–O(2)	2.21(5)	1.81 (5)
P–O(3) x 2	1.59 (3)	1.68(3)
< P–O >	1.76	1.65
Pb(2) – Pb(2)	4.349(8)	4.323(9)

The infrared absorption spectra of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$ with $x=0.0, 0.2, 0.4$ and 0.6 show characteristic absorption bands of the phosphate groups $(\text{PO}_4)^{3-}$ and H_2O of the apatitic structure. All bands are shown in infrared spectrum Fig. 5.

The two strong lines ($x=0.0$), located at 987 and 1050 cm^{-1} , and assigned to the triply-degenerate asymmetric stretching (V3) mode of phosphate, appearing at high wavenumbers than $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (1041 and 980 cm^{-1}) and $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (1041 and 985 cm^{-1}) [21, p. 10], but approximate to $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ (1056 and 990 cm^{-1}) [22, p. 10,11].

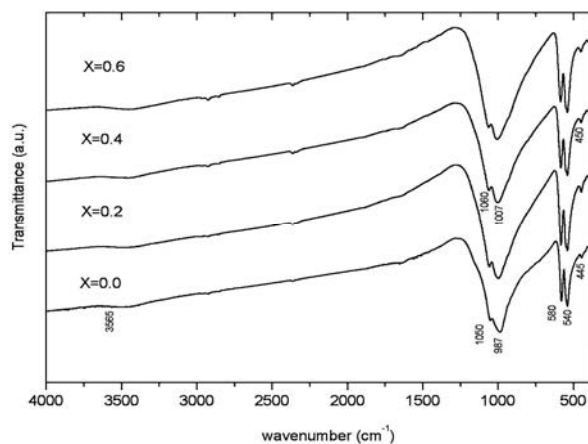


Fig. 5. Infrared spectra of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$ solid solutions with $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$.

CONCLUSIONS

1. Experimental syntheses, FTIR, XRD, and SEM investigations of PbAP were reported, focusing upon a composition $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \square_{(2-x/2)}\text{O}_{(x/2)}$. The site of the atoms in the solid solutions was also analyzed by the Rietveld method. The grain sizes ranged from several dozen to several hundred nanometers. It was established, that the limit of the isomorphism substitution in the composition $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6 \square_{(2-x/2)}\text{O}_{(x/2)}$ corresponds with the value $x < 1.2$. The results of lattice parameters showed, that the unit cells a and c and were decreased, when the value x is increasing..
2. The infrared spectrum showed, a shifting of the internal vibration modes of the $(\text{PO}_4)^{3-}$ toward higher wavenumber as the lead contents decreases. Refinement of the crystal structure showed that the europium ions are mainly occupied in the sites of Pb(2) the structure of apatite, resulting in mean interatomic distances Pb(1)-O(1,2,3) increases, while the P-O decreases. This unexpected fact demonstrates that the changes in interatomic distances are controlled not only by the geometrical factor, the difference in sizes of the ions involved in the substitution, but also by their charges as well. This finding has practical importance for choosing new substituents and enhancing adsorptive, catalytic, and other important properties of apatite.

References

1. Rakovan J. Structural Characterization of U(VI) in Apatite by X-ray Absorption Spectroscopy / J. Rakovan, R.J. Reeder, E.J. Elzinga et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – V. 36. – P. 3114–3117.
2. Manecki M. Uptake of aqueous Pb by Cl⁻, F⁻, and OH⁻ apatites: Mineralogic evidence for nucleation mechanisms / M. Manecki, P.A. Maurice, S.J. Traina // *Am. Miner.* – 2000. – V. 85. – P. 932–942.
3. Laperche V. Effect of Apatite Amendments on Plant Uptake of Lead from Contaminated Soil / V. Laperche, T.J. Logan, P. addam, S.J. Traina // *Environ. Sci. Technol.* – 1997. – V. 31. – P. 2745–2753.
4. Yamashita K. Humidity-sensitivity of yttrium substituted apatite ceramics / K. Yamashita, H. Owada, T. Kanazawa et al. // *Solid State Ionics.* – 1990. – V. 35. – P. 401–404.
5. Blasse G. Influence of local charge compensation on site occupation and luminescence of apatites / G. Blasse // *J. Solid State Chem.* – 1975. – V.14. – P. 181–184.
6. Gaft M. Luminescence of Pr³⁺ in minerals / M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, E. Uspensky, B. Varrel, G. Boulon // *Optical Materials.* – 1999. – V. 13, № 1. – P. 71–79.
7. Cantelar E. Optical characterisation of rare earths in natural fluorapatite / E. Cantelar, G. Lifante, T. Caldero'n et al. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2001. – V.323-324 – P. 851–54.
8. Serret A. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III) – created anionic vacancies / A. Serret, M.V. Cabanas, M. Vallet-Regi // *Chem. Mater.* – 2000. – 12. – P. 3836–3841.
9. Get'man E. Isomorphous substitution of europium for strontium in the structure of synthetic hydroxovanadate / E. Get'man, N. Yablochkova, S. Loboda et al. // *J. Solid. State Chem.* – 2008. –V. 181. – P. 2386–2392.
10. Ardanovaa L. Isomorphous Substitutions of Rare Earth Elements for Calcium in Synthetic Hydroxyapatites / L. Ardanovaa, E. Get'man, S. Loboda et al. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P.10687–10693.
11. Verbeeck R. Lattice parameters and cation distribution of solid solutions of calcium and lead hydroxyapatite / R. Verbeeck, C. Lassuyt, H. Heijligers, F. riessens // *J. Calcif. Tissue Int.* – 1981. – V. 33. – P. 243–247.
12. Brixner L. Optical and electronic properties of some new rare earth-doped lead sodium apatites / L. Brixner and P. Bierstedt // *J. Solid State Chem.* – 1975. – V. 13. – P. 24–31.
13. Rodriguez_Carvajal J. Program FullProf.2k (version 3.40. November 2005. LLB JRC) (unpublished).

14. Roisnel T., Rodriguez_Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / T. Roisnel, C.-J. Rodriguez // Mat. Sci. Forum. Proc. of the Seventh Europ. Powder Diffraction Conf. (EPDIC 7). Barcelona – 2000. – P. 118.
15. Mayer I. Lead phosphate apatites substituted by rare earth, sodium, and potassium ions / I. Mayer, A. Semadja and V. Weiss / I. Mayer // Journal of Solid State Chemistry.– 1980.– V. 34.– P 223–229.
16. R. D. Shannon R. D. Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. A. – 1979. – V. 32. – P. 751–767.
17. Wilson R. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites / Wilson R; Elliot J; Dowker S. / R. Wilson // American Mineralogist. – 1999. – V.84. – P. 1406–1414.
18. El Koumiri M. Crystal structure of the lacunar apatite $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ / M. El Koumiri, S. Oishi, S. Sato et al. // Materials Research Bulletin. – 2000. – V. 35. – P. 503–513.
19. Cantelar E. Optical characterisation of Rare Earths in natural apatite / E. Cantelar, G. Lifante, T. Caldero'n et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2001.– P. 323–24.
20. Laghzizil A. Comparison of Electrical Properties between Fluoroapatite and Hydroxyapatite Materials / A. Laghzizil, N. El Herch, A. Bouhaouss, G. Lorente and J. Macquete // J. Solid State Chem., 2001.– V. 156.– P 57–60.
21. Toumi M. Crystal structure and spectroscopic studies of $\text{Na}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6$ / M. Toumi, T. Mhiri // Journal of the ceramic society of Japan.– 2008.– V. 116(8).– P 904–908.
22. Andres-Verges M. On the structure of calcium-lead phosphate apatites / M. Andres-Verges, F. J. Higes-Rolando, C. Valenzuela-Calahorra and P. F. Gonzalez-Diaz // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.– 1983.– V. 39.– P. 1077–1082.

Гетьман Е.И. Исследование кристаллической структуры композиции $\text{Pb}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ / Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар, С.Н. Лобода // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С.48-56

Методом рентгенофазового анализа изучено замещение ионов свинца ионами европия в соединении $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ в соответствии со схемой $\text{Pb}^{2+} + \frac{1}{2}\square \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \frac{1}{2}\text{O}^{2-}$, что соответствует образованию твердых растворов состава $\text{Pb}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2,0$). Найдено, что замещение при температуре 800 °С, происходит в области составов до $x < 1,0$. Уточнение кристаллической структуры некоторых образцов проведено с помощью метода Ритвельда. Установлено, что ионы празеодима локализуются преимущественно в позиции Pb(2). Показано, что параметры ячеек практически не изменяются, в то время как средние межзатомные расстояния Pb(1) – O(1,2,3) заметно возрастают, а P – O – уменьшаются.

Ключевые слова: структура апатита, твердые растворы, свинец, европий.

Гетьман Є.І. Дослідження кристалічної структури композиції $\text{Pb}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ / Є.І. Гетьман, О.В. Ігнатов, Мухамед А.Б. Абдуль Джабар, С.М. Лобода // Вчені записки Таврійського національного університету ім.В.І. Вернадського. Серія „Биология, химия”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 48-56.

Методом рентгенофазового аналізу досліджено заміщення іонів свинцю іонами європію в сполучі $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ у відповідності зі схемою $\text{Pb}^{2+} + \frac{1}{2}\square \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \frac{1}{2}\text{O}^{2-}$, що відповідає утворенню твердих розчинів складу $\text{Pb}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 2,0$). Знайдено, що однофазні тверді розчини, за температури 800°С, утворюються в області до $x < 1,0$. Уточнення кристалічної структури деяких зразків проведено з використанням алгоритму Рітвельда. Встановлено, що іони Празеодиму переважно локалізуються в позиції Pb(2). Показано, що параметри комірок практично не змінюються, у той час як середні міжзатомні відстані Pb(1) – O(1,2,3) помітно зменшуються, а P – O – збільшуються.

Ключові слова: структура апатиту, тверді розчини, свинець, європій.

Поступила в редакцію 10.09.2011 г.

УДК 542.87

ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТА – СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Пушик О.Б., Потапенко А.В.

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев,
Украина
E-mail: gnl-n@ukr.net*

Приведены результаты исследований активированных углеродных материалов в электролитах на основе смесей апротонных растворителей с тетраалкиламмониевыми солями бис(оксалато)бората. Соли были получены с использованием микроволнового нагрева смесей борной и щавелевой кислот с растворами гидроксидов тетраалкиламмониевых катионов, таких как тетраметиламмоний (Me_4N), тетраэтиламмоний (Et_4N), тетрабутиламмоний (Bu_4N). Показано, что синтезированные соли являются приемлемыми для использования в паре с наноразмерными углеродными материалами в двухслойных суперконденсаторах.

Ключевые слова: суперконденсаторы, электролиты, электропроводность, емкость.

Двухслойные суперконденсаторы (ДСК) относятся к источникам энергии, которые имеют более высокую мощность по сравнению с традиционными источниками тока, но при этом характеризуются относительно низкими удельными характеристиками. Принцип работы ДСК основывается на заряде-разряде двойного электрического слоя, величина которого определяется как свойствами электродного материала, так и свойствами электролита, поскольку последний является непосредственным участником электрохимического процесса.

В настоящей работе приведены результаты определения электрохимических характеристик двух типов активированных углеродных материалов в растворах на основе смесей бис(оксалато)боратов тетраалкиламмония (Me_4NBOB – тетраметиламмоний, Et_4NBOB – тетраэтиламмоний, Bu_4NBOB – тетрабутиламмоний) с ацетонитрилом (АН) и пропиленкарбонатом (РС).

Соли синтезировали с использованием микроволнового метода из смесей 25 % или 40 % растворов соответствующего гидроксида тетраалкиламмония с борной и щавелевой кислотами. Использование микроволнового метода позволяло автоматически регулировать скорость процесса, так как последняя определялась в основном электропроводностью реакционной смеси. В процессе синтеза вода, образовавшаяся в результате протекающих химических процессов, а также вносимая с исходными веществами, испаряется, приводя к снижению электропроводности и, как следствие, к замедлению процесса нагрева. Полученные технические продукты, состоящие в основном из тетраалкиламмониевых солей,

рекристаллизовывали из раствора ацетонитрила и сушили при температуре 60-70°C в течение 10-12 часов под вакуумом.

Синтезированные соли представляли собой белые кристаллы, хорошо растворимые в ацетонитриле и пропиленкарбонате. Растворимость синтезированных солей в глимоновых растворителях была очень низкой. Результаты термогравиметрических исследований показали, что полученные соли разлагаются при следующих температурах: Me₄NBOB – 260 °С, Et₄NBOB - 234°C, Bu₄NBOB - 275 °С. При этом для Et₄NBOB и Bu₄NBOB характерно плавление при температурах 120°C и 70 °С соответственно.

Значения удельной электропроводности в зависимости от температуры, полученные для 0,7 м растворов солей в пропиленкарбонате и ацетонитриле, представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

Значения удельной электропроводности 0,7 м растворов солей бис(оксалато)боратов тетраалкиламмония в ацетонитриле и пропиленкарбонате.

Температура, °С	Удельная электропроводность k , мСм·см ⁻²					
	Me ₄ NBOB		Et ₄ NBOB		Bu ₄ NBOB	
	AN	PC	AN	PC	AN	PC
5	23.0	3,5	18.7	3.5	14.7	1.3
10	25.4	4,38	20.06	4.1	17.3	1.8
20	28.6	5,97	23.5	5.7	18.7	2.8
30	32.9	7,41	26,9	6.9	22.8	3.63

Полученные значения электропроводности существенно зависят от объема катиона и уменьшаются в ряду Me₄NBOB>Et₄NBOB>Bu₄NBOB. Такая же закономерность сохраняется и в растворах с пропиленкарбонатом, но при более низких значениях удельной электропроводности. Удельная электропроводность 1 моль/дм³ раствора Et₄NBF₄ в пропиленкарбонате составляет при температуре 20°C 11 мСм*см⁻², что выше, чем для исследуемых солей. Однако, полученные значения k совпадают с данными, полученными для аналогичных солей бис(оксалато)бората [1], синтезированных по методу [2]. Кроме того, как известно [1], растворимость фторобората тетраметиламмония в пропиленкарбонате составляет 0,1 моль/л, в то время как растворимость Me₄NBOB достигала 0,92 моль/кг.

Все растворы исследуемых солей имели относительно высокий диапазон потенциалов электрохимической устойчивости, который находился в интервале напряжений от -0,8 В до 1,9 В при использовании платиновых электродов, что является приемлемым для их использования в суперконденсаторах.

Как электродные материалы были взяты активированный угольный волоконный материал (АУВМ) с удельной поверхностью 1800-1900 м²/г и коммерческий уголь Norit DLC Super 30 с удельной поверхностью 1500 м²/г. Электродные пространства

разделяли с использованием сепаратора на основе нетканого полипропилена толщиной 100 мкм.

Для получения электродной массы активированные угли смешивали с карбонизированной сажей и полученную смесь вносили в раствор связующего Ф42Л в ацетоне. Соотношение компонентов электродной смеси составляло 7:1:2. После гомогенизации смеси с помощью ультразвукового диспергатора ее наносили на поверхность токоподвода, сушили при температуре 110-120 °С в течение 5-6 часов и прессовали для обеспечения более плотного контакта всех компонентов. Затем электроды досушивали и вносили в сухой перчаточный бокс. Испытания проводили в макетах дисковых элементов, выполненных в габаритах 2012. При расчете материального баланса учитывали, что масса катодного блока должна в 1,3-1,4 раза превышать массу анодного блока.

Потенциодинамические и гальваностатические исследования проводили в интервале напряжений 0,01-2,4 В. Для определения емкости использовали известные уравнения $C = \Delta Q / \Delta U$ для гальваностатических зависимостей, $C = i / v_{разв}$ для потенциодинамических зависимостей. Максимальные энергетические характеристики определяли, исходя из соотношения $W = C \cdot U^2 / 2$.

Типичные потенциодинамические кривые ДСК, полученные в интервале напряжений 0,01-2,0 В для обоих электродных материалов, показаны на Рис.1.

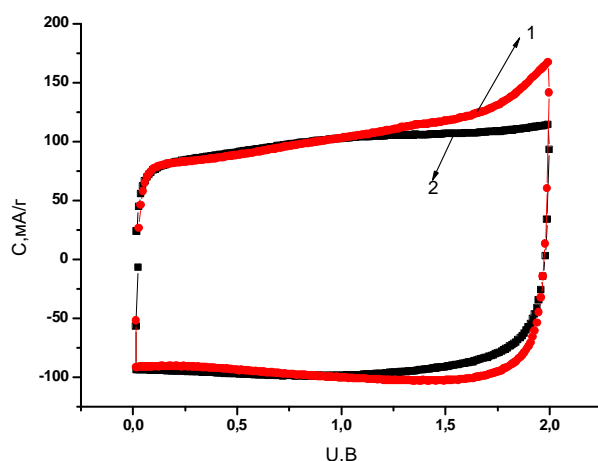


Рис.1 Потенциодинамические характеристики, полученные на электродах, изготовленных из: 1 – АУВМ; 2 – Nrit LCD Super. Электролит – 0,7 моль/кг раствор V_4NBOV в ацетонитриле. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

Полученные кривые на обоих электродных материалах соответствуют типичным зависимостям, характерным для ДСК. Отличительной особенностью является более значительное отклонение от типичных зависимостей, полученное на электродах из АУВМ. Это может быть объяснено наличием большого количества функциональных групп, участвующих в электрохимическом процессе и

обуславливающих протекание Фарадеевских процессов. Однако при циклировании уже после первых нескольких циклов доля Фарадеевских процессов практически становится равной нулю, так как емкости заряда и разряда выравниваются.

Заряд-разрядные кривые, полученные в растворе Bu_4NBOB в ацетонитриле при циклировании в интервале напряжений 0,01-2,4 В и плотности тока 1 mA/cm^2 , представлены на Рис.2. Полученные данные свидетельствуют, что емкость ДСК с электродными материалами обоих типов составляет 18 Ф/г при разряде и 19 Ф/г при заряде.

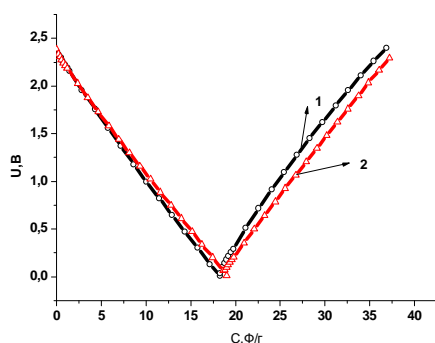


Рис.2. Заряд-разрядные кривые макета ДСК, полученные при циклировании в интервале напряжений 0,01-2,4 В. Плотность тока заряда-разряда 1 mA/cm^2 . Активная масса: 1 - 17,4 мг АУВМ; 2 - 21,5 мг Norit LCD Super. Электролит – 0,7 моль/кг раствор Bu_4NBOB в ацетонитриле.

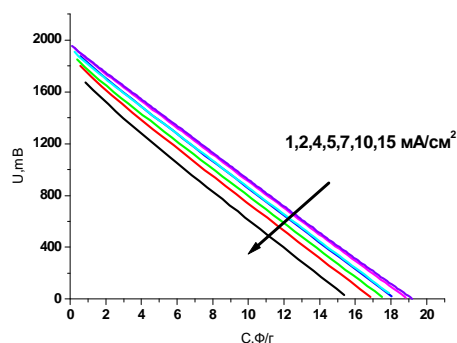


Рис. 3 Разрядные характеристики ДСК в габаритах 2012 при различных плотностях тока. (Электролит - 0,7 моль/кг раствор Bu_4NBOB в ацетонитриле.)

Известно, [1], что удельная электропроводность электролита существенно влияет на изменение емкости ДСК при наложении различных плотностей тока. На рис.3 приведены разрядные характеристики макета ДСК с электролитом на основе раствора Bu_4NBOB в ацетонитриле с электродами, выполненными из АУВМ. Полученные результаты показывают, что даже при относительно низкой удельной электропроводности электролита на основе соли Bu_4NBOB изменение емкости ДСК при изменении плотности тока от 1 mA/cm^2 до 15 mA/cm^2 составляет примерно 17 %.

ВЫВОД

Полученные результаты показывают возможность использования микроволнового метода синтеза для получения тетраалкиламмониевых солей бис(оксалато)бората с дальнейшим их применением в электролитах для ДСК.

Список литературы

1. Nanbu N. Physical and electrochemical properties of quaternary ammonium bis(oxalate)borates and their application to electric double-layer capacitors / N. Nanbu, T. Ebina, H. Uno, S. Ishizawa, Y. Sasaki. // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52,– P.1763–1770.
2. Ebina T. Use of tetraethylammonium bis(oxalate)borate as electrolyte for electrical double-layer capacitors / T. Ebina, H. Uno, S. Ishizawa, N. Nanbu. // *Chemistry Lett.* – 2005. – Vol. 34, No.7. – P. 1014.

Глоба Н.І. Тетраалкіламонієві солі бис(оксалато)борату – компоненти електролітів для суперконденсаторів / Н.І. Глоба, В.Д. Присяжний, О.Б. Пушик, О.В. Потапенко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 57-61.

Наведено результати досліджень активних вуглецевих матеріалів в електролітах на основі сумішей апротонних розчинників із бис(оксалато)боратами тетраалкіламонію. Солі синтезовано з використанням мікрохвильового нагрівання сумішей борної та оксалатної кислот з 25% або 40% розчинами гідроксидів тетраалкіламонію, таких як тетраметиламоній (Me₄N), тетраетиламоній (Et₄N) і тетрабутиламоній (Bu₄N). Визначено, що синтезовані солі є прийнятними для використання в парі з нанорозмірними вуглецевими матеріалами у двошарових суперконденсаторах.

Ключові слова: суперконденсатори, електроліти, електропровідність, ємність.

Globa N.I. Tetraalkylammonium bis(oxalate)borate salts as components of electrolytes for supercapacitors / N.I. Globa, V.D. Prisyazhnyi, O.B. Pushik, A.V. Potapenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 57-61.

The results of investigation of activated carbon materials in electrolytes based on tetraalkylammonium bis(oxalate)borate in aprotic solvents are presented. The salts were synthesized by microwave method from mixtures containing boric acid, oxalic acid, and tetraalkylammonium hydroxide such as tetramethylammonium Me₄N, tetraethylammonium Et₄N, tetrabutylammonium Bu₄N. It has been shown that solution containing tetraalkylammonium bis(oxalate)borate may be used in the pair with nanosized carbon materials in double-layer supercapacitors.

Keywords: supercapacitors, electrolytes, conductivity, capacity.

Поступила в редакцію 24.09.2011 г.

УДК 541.136; 541.6.018.42-16

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ LiBOB НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА

Глоба Н.И., Сирош В.А., Шматок Ю.В., Присяжный В.Д.

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев,
Украина
E-mail: gnl-n@ukr.net*

Приведены результаты электрохимических исследований природного FeS_2 , полученные в процес се циклирования в апротонных электролитах, содержащих смеси литиевых солей, одной из которых является бис(оксалато)борат лития (LiBOB). Установлено, что наличие LiBOB в составе электролита повышает удельную емкость FeS_2 , которая становится мало зависимой от природы аниона второй литиевой соли.

Ключевые слова: литиевые источники тока, электролиты, удельная емкость, циклирование.

Соль бис(оксалато)борат лития LiBOB относится к сравнительно новому классу солей с борсодержащим анионом. С коммерческой и экологической точек зрения LiBOB является более перспективной электропроводной добавкой по сравнению с $LiPF_6$, поскольку не образует фторсодержащих соединений, является нетоксичной и относительно недорогой литиевой солью. Основное ее достоинство при использовании в литиевых источниках тока - повышение анодной стабильности электролитов при циклировании катодов на основе $LiMn_2O_4$, что особенно проявляется при повышенных температурах ($t > 60$ °C), при которых циклирование шпинели с использованием других литиевых солей является проблематичным. В катодной области потенциалов эффективность использования LiBOB ограничена процессом восстановления, в котором анион соли принимает активное участие. Как результат процесса восстановления, потенциалы которого близки к 1,7 В, на поверхности электродов образуется твердоэлектролитная пленка (ТЭП), способная влиять на дальнейший процесс восстановления катодного материала. Этот факт подтвержден при испытании электродов на основе мезопористого углерода, синтетического графита и $Li_4Ti_5O_{12}$ [1]. В случае последнего, потенциалы заряда-разряда которого находятся в интервале 500 - 2500 мВ, наблюдали снижение удельной емкости в электролитах, содержащих LiBOB, по сравнению с электролитами, содержащими перхлорат лития в смеси растворителей этиленкарбонат (ЭК), этилметилкарбонат (ЭМК) и диметилкарбонат (ДМК). В основном процесс восстановления LiBOB происходит на первом цикле, и его интенсивность определяется концентрацией соли в электролите.

Дисульфид железа (FeS_2) – катодный материал, потенциал разряда которого на первом цикле, в зависимости от плотности разрядного тока и температуры,

находится в интервале напряжений от 1,5 В до 1,0 В. На величину удельной емкости FeS_2 в процессе циклирования существенное влияние оказывает состав электролита, при этом высокая эффективность циклирования FeS_2 в жидкофазных электролитах не была достигнута. Исследуя ряд электролитных систем, включающих бис-трифторметансульфонимид лития $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ в ряде апротонных органических растворителей, автором [2] было показано, что природа апротонного растворителя существенно влияет на стабильность разрядной емкости пирита в процессе циклирования. При этом максимально стабильная емкость была получена в электролите, содержащем эквимольную смесь ЭК-ДМК. При определении зависимости удельной емкости от номера цикла в электролите с LiPF_6 авторы [3] показали, что максимальная стабильность была достигнута в растворах, содержащих тетраглим в смеси с этиленкарбонатом, в то же время в смеси растворителей ЭК-ДМК была получена наиболее низкая удельная емкость. Результаты, представленные в литературе, свидетельствуют, что наряду с процессами твердофазных превращений пирита определенную роль в повышении стабильности емкости при циклировании играет образующаяся в процессе разряда твердоэлектролитная пленка, состав которой определяется как природой литиевой соли, так и природой апротонного органического растворителя.

Исследование электрохимических характеристик природного FeS_2 проводили в макетах дисковых элементов в габаритах 2016 методами гальваностатического циклирования. Катодная масса, состоящая из смеси 50% природного пирита с размером частиц <40 мкм, 35 % графитизированной сажи и 15% связующего Ф42Л, была нанесена на сетку из нержавеющей стали, приваренную к корпусу элемента. После сушки при температуре 120°C в течение 6-7 часов катодный блок вносили в герметичный сухой перчаточный бокс. Для изготовления электролита использовали смесь растворителей, состоящую из ЭК и ДМК, взятых в соотношении 1:1, а также из ПК и ДГ, взятых в соотношении 2:8. Концентрация литиевой соли составляла 1 моль/кг. Использовали следующие соли лития: трифторметансульфонимид LiImid , трифторметансульфонат LiTf , перхлорат LiClO_4 , бис(оксалато)борат LiBOB . При использовании смесей солей с LiBOB концентрация последнего изменялась, но общая концентрация солей в растворе поддерживалась в интервале 1 моль/кг.

Для получения гальваностатических характеристик использовали блоки циклирования УЗР 0,03-10 компании Бустер. Циклирование проводили в диапазоне потенциалов 1,3-2,6 В при плотности тока $0,2 \text{ mA/cm}^2$. Использование относительно высокого значения плотности тока и конечного напряжения разряда 1,3 В позволяет с большей эффективностью проследить зависимость удельной емкости FeS_2 от состава электролита.

Результаты, представленные на рис.1, показывают, что удельная емкость FeS_2 в исследуемом диапазоне потенциалов во всех электролитах ниже теоретической и существенно зависит от природы аниона литиевой соли. Эта зависимость сохраняется как в смеси растворителей ЭК-ДМК, так и в электролитах на основе смеси ПК-ДГ. Относительно низкие значения удельной емкости связаны с высоким конечным напряжением разряда, при котором теоретическое значение удельной

емкости пирита не достигается. Зависимости удельной емкости от номера цикла, полученные при циклировании FeS_2 в электролитах на основе смесей солей с LiBOB, показаны на рис. 2.

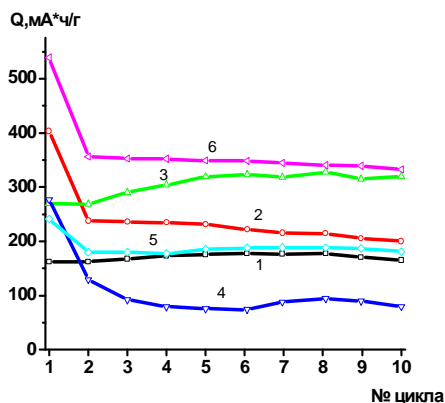


Рис.1. Зависимость удельной емкости от номера цикла: 1 – ЭК-ДМК, LiClO_4 ; 2 – ЭК-ДМК, LiTf; 3 – ЭК-ДМК, LiBOB; 4 – ПК-ДГ, LiTf; 5 – ПК-ДГ, LiClO_4 ; 6 – ПК-ДГ, LiImid (плотность тока 200 мкА/см^2 , диапазон напряжений циклирования 1,3-2,6В, концентрация соли 1 моль/кг, соотношение растворителей: ЭК:ДМК - 1:1, ПК:ДГ - 2:8)

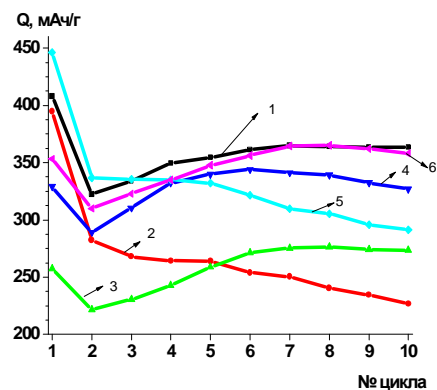


Рис.2. Зависимость удельной емкости от номера цикла в электролитах на основе смеси ПК-ДГ и солей: 1 - LiTf-LiBOB; 2 - LiImid-LiBOB; 3 - LiClO_4 -LiBOB (LiBOB – 0,02 моль/кг); 4 - LiTf-LiBOB; 5 - LiImid-LiBOB; 6 - LiClO_4 -LiBOB (LiBOB – 0,1 моль/кг)

При использовании в составе электролита смеси LiBOB с солями LiTf или LiClO_4 удельная емкость FeS_2 увеличивается и при концентрации LiBOB 0,1 моль/л становится мало зависимой от природы аниона основной литиевой соли. Особенно существенный рост удельной емкости FeS_2 получен в электролите, содержащем LiTf, где даже при очень малых концентрациях LiBOB удельная емкость FeS_2 существенно увеличивалась. В электролитах, содержащих LiImid, наблюдали некоторое снижение удельной емкости в присутствии LiBOB.

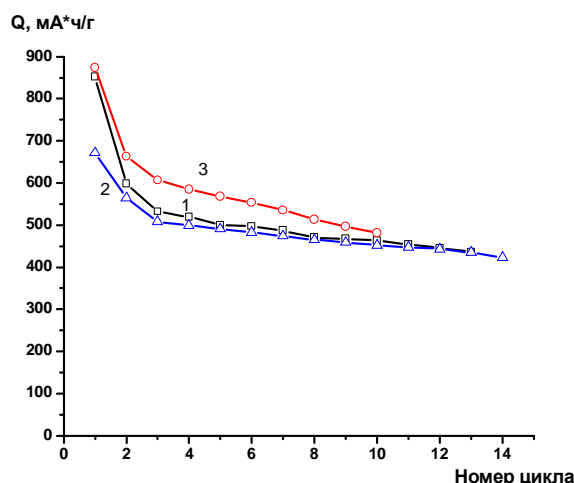


Рис.3. Зависимость удельной емкости от номера цикла при циклировании в диапазоне потенциалов: 1 – 1,0-2,6 В; 2,3 – 1,1-2,6 В. Электролиты: 1,2 – ПК - ДГ - 1 моль/л LiTf; 3 – ПК-ДГ-0,98 моль/кг LiTf-0,02 моль/кг LiBOB. $i_{разр} = i_{зар} = 200$ мкА/см².

ВЫВОД

Проведенные исследования показали существенное влияние аниона литиевой соли на величину удельной емкости FeS₂. Это может быть объяснено сложным составом ТЭП, в формировании которой участвуют все компоненты электролита. Состав ТЭП определяет ее сопротивление и в результате отражается на разрядном напряжении на первом цикле, величина которого в основном определяет удельную емкость, получаемую в процессе циклирования. Значение удельной емкости при циклировании может быть существенно увеличено путем расширения диапазона потенциалов циклирования, рис.3.

Список литературы

1. Panitz J.-C. Film formation in LiBOB-containing electrolytes / J.-C. Panitz, U. Wietelmann, M. Wachtler, S. Strobele, M. Wohlfahrt-Mehrens // J. Power Sources. – 2006. – № 153. – P. 396–401.
2. Банник Н.Г. Електрохімічна система сульфідний електрод–апротонний електроліт для літійового акумулятора : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.03 “Техническая электрохимия” / Н.Г. Банник. – Дніпропетровськ, 2007. – 20 с.
3. Choi J.-W. Electrochemical characteristics of room temperature Li/FeS₂ batteries with natural pyrite cathode/ J.-W. Choi, G. Cheruvally, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn // J. Power Sources. – 2006. – № 163. – P. 158–165.

Глоба Н.И. Вплив добавки LiBOB на електрохімічні характеристики дисульфиду заліза / **Н.И. Глоба, В.А. Сирош, Ю.В. Шматок, В.Д. Присяжний** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 62-66.

Наведено результати електрохімічних досліджень природного FeS₂ у процесі циклування в апротонних електролітах, що містять суміші солей літію, однією з яких є (біс)оксалатоборат літію (LiBOB). Встановлено, що присутність LiBOB у складі електроліту підвищує питому ємність FeS₂ яка стає незалежною від природи аніону другої літієвої солі, що використовується у складі електроліту.

Ключові слова: літієві джерела струму, електроліти, питома ємність, циклування.

Globa N.I. Effect of LiBOB additive on electrochemical characteristics of iron disulfide / **N.I. Globa, V.A. Sirosh, Yu.V. Shmatok, V.D. Prisyazhnyi** // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 62-66.

Electrochemical characteristics of electrode systems which include natural pyrite as a cathode material and aprotic electrolytes have been studied. The electrolytes used were 1mol/kg Li-salt solutions in diglyme – propylene carbonate mixtures which include LiBOB as additive. It has been shown that LiBOB additive improves electrochemical characteristics of FeS₂.

Keywords: lithium batteries, electrolytes, specific capacity, cycling.

Поступила в редакцію 14.09.2011 г.

УДК 539.51

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОСТИКОВЫХ ТРИАЛКИЛОКСИСИЛАНОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АМИНОГРУПП

Головка Л.В.¹, Тычинин И.В.¹, Гомза Ю.П.², Васильев А.Н.³

¹*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина*

²*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, Украина*

³*Государственный Университет Восточного Теннесси, Джонсон Сити, США*

E-mail: lgolovko@merlin.net.ua

Проведен синтез гибридных органо-неорганических силикатных материалов на основе мостиковых триалкилоксисиланов в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и без них. В ходе процесса гидролиза и поликонденсации триалкилоксисиланов поддерживалась щелочная среда. Исследованы структурные и адсорбционные свойства полученных материалов. Такие материалы являются перспективными в качестве поглотителей парниковых газов, носителей катализаторов.

Ключевые слова: гибридные материалы, аминосиланы, гидролиз, поликонденсация.

ВВЕДЕНИЕ

В течение последнего десятилетия все большее внимание уделяется разработке и изучению органо-неорганических гибридных материалов. Оживление в этой области началось с исследования мезопористых силикатных материалов с гексагональной кристаллической решеткой [1–4]. Эти материалы имеют высокую удельную поверхность и легкодоступное однородное сквозное пористое пространство. Размер пор в них превышает достигаемый в цеолитах и порам можно придать необходимую форму в нанометрическом диапазоне путем подбора соответствующей темплатной системы на основе коллоидных мицелл соответствующего размера, иногда с растворителем или набухающим агентом. Таким образом, представляются значительные перспективы для создания новых катализаторов, сорбентов, поглотителей кислых газов, сенсоров на основе этих материалов. Структуры с однородными порами могут быть получены в широком диапазоне размеров пор, охватывающий 2-50 нм [5]. Несмотря на значительное количество работ в области синтеза полисилилсесквиоксанов, только немногие посвящены амино-функционализированным полисилилсесквиоксанам [6, 7]. В данной работе представлен синтез мостиковых амино-полисилилсесквиоксанов.

Гидролиз и поликонденсация триалкилоксисиланов

Гибридные органо-неорганические материалы могут быть получены из молекулярных блоков, которые содержат органический фрагмент, прикрепляемый к двум трифункциональным силанольным группам через углерод-силикатные связи

[8]. Золь-гель полимеризация с использованием бис(триалкилоксисиланов) в качестве молекулярных блоков для гибридных материалов ведет к образованию мостиковых полисилесквиоксанов. В процессе золь-гель полимеризации бис(триалкилоксисиланы) подвергают гидролизу, а затем полимеризуют в мягких условиях. Исходные мономеры растворяют в этаноле, а процесс полимеризации катализируют, чаще всего добавлением основания. Вода добавляется с избытком. Алкилоксидные группы у атома кремния гидролизуют до силанольных, которые затем соединяются друг с другом или с другими оксиалкильными группами увеличивая количество силоксановых связей в материале (рис. 1).

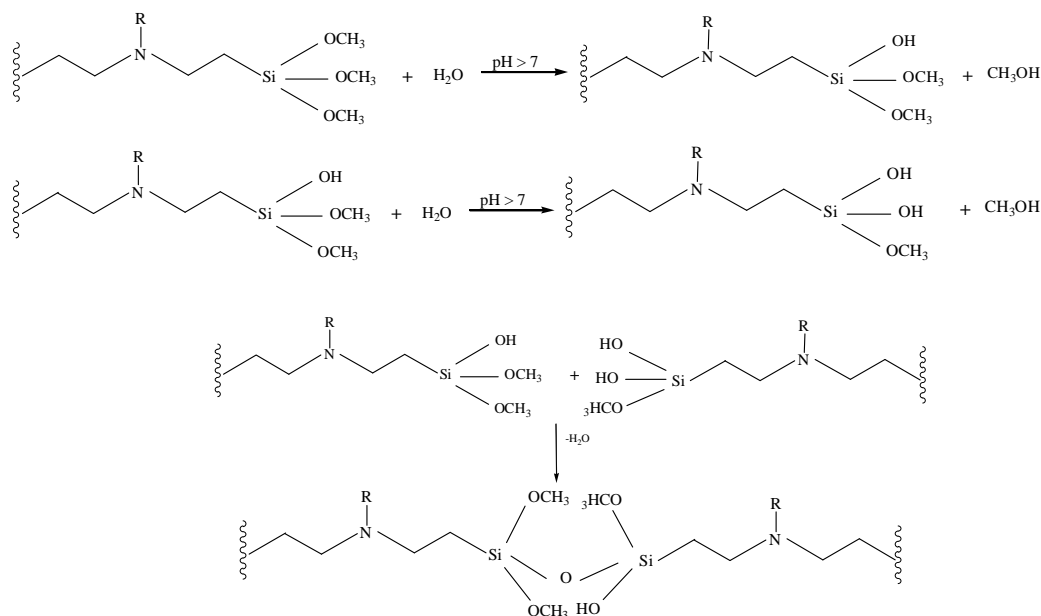


Рис. 1. Гидролиз и конденсация триалкилоксисиланов.

После прохождения процесса гидролиза и конденсации высокоразветвленные полисилесквиоксаны разрастаются в объеме, что приводит к загустению раствора триалкилоксисиланов.

Синтез гибридных органико-неорганических материалов

Материалы и реактивы

Тетраэтоксисилан (ТЕОС) 98%-й (Sigma-Aldrich), бис(3-(триметоксисил)пропил)амин 98%-й (Sigma-Aldrich), додецилсульфат натрия (ГУ 6-09-64-75), гидроксид аммония ГОСТ 3760-79, концентрированная хлористоводородная кислота ГОСТ 3118-77, ацетонитрил (Мерк 100003), дистиллированная вода ГОСТ 6709-72.

Методика синтеза

Для получения полисилесквиоксанов в смесь содержащую ТЕОС, аminosилан

и этанол в необходимом количественном соотношении добавляли водно-этанольный раствор содержащий NH_4OH при механическом перемешивании в течении 1 часа. Затем полученную смесь гомогенизировали на средних оборотах в смесителе марки GOMOGENIZER type HPW-302 (Poland). Полученный продукт высушивали при $60\text{ }^\circ\text{C}$. Досушивание образца проводили на воздухе при комнатной температуре.

Соотношение компонентов в смеси [TEOS : аминосилан] : вода : этанол : аммиак = [10] : 100 : 40 : 0,1. Соотношение [TEOS : аминосилан] представлено в таблице 1. Полисилсесквиоксаны с высоким содержанием TEOS малоперспективны из-за низкого содержания в них аминогрупп.

Для получения полисилсесквиоксанов с порообразователем навеску ПАВ растворяли в водно-этанольном растворе при перемешивании. Готовили смесь силанов в необходимом количественном соотношении. Вносили раствор ПАВ в смесь силанов при перемешивании. Полученную гелеобразную массу оставляли на 7 дней при комнатной температуре для более полного гелеобразования и старения геля. Затем образец досушивали при $60\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления остатков влаги и спирта. Полученный сухой продукт отмывали раствором ацетонитрила с конц. соляной кислотой в соотношении $\text{CH}_3\text{CN} : \text{HCl} = 10 : 1$ для удаления ПАВ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Структуру пористого пространства полученных материалов исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) на дифрактометре Дрон-2.0 (Россия), используя камеру Кратки. Для интерпретации кривых МУР пользовались уравнением Бьюкейджа [9, 10].

Определение удельной поверхности синтезированных образцов ($S_{\text{уд}}$) проводили хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции азота на газометре ГХ-1 (Россия), в качестве эталона использовали коммерческий силихром с удельной поверхностью $80\text{ м}^2/\text{г}$. Общий объем пор (W_s) определяли по поглощению паров бензола эксикаторным методом. С этой целью навески исследуемых образцов прогревали при температуре $105\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3-х часов и размещали на решетке эксикатора, на дно которого был налит бензол. Эксикатор ставили в воздушный термостат с температурой $25\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы в атмосфере бензола выдерживали в течение 1 суток. Весовым методом определяли предельные значения адсорбции паров бензола образцами, т.е. их общий объем пор. Насыпную плотность ($\gamma_{\text{нас}}$) материалов определяли по ГОСТ 10898.2-74.

Для определения соединений, выделяющихся с поверхности синтезированных адсорбентов в процессе термораспада поверхностных комплексов при их нагреве в интервале температур $20\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ использовали масс-спектрометр MX7304A SELMI (Сумы, Украина) при скорости нагрева $20\text{ град}/\text{мин}$. Исследуемые образцы помещали в кварцевую ампулу, присоединенную к масс-спектрометру и погруженную в печь с линейным подъемом температуры. После вакуумирования образца при комнатной температуре синхронно проводилась регистрация масс-спектра выделяющихся продуктов. Также использовались методы ИК-

спектроскопии (Vertex 70/80 FT-IR Bruker Spectrometer) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), JEOL 1230.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены характеристики полученных материалов.

Таблица 1.

Структурно-адсорбционные характеристики полученных материалов

№ п/п	Образец	W_s , см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	$\gamma_{нас}$, г/см ³
Без добавления ПАВ				
1	0 % TEOS	0,264	54	0,11
2	5 % TEOS	0,157	29	0,08
3	10 % TEOS	0,204	44	0,09
4	15 % TEOS	0,152	18	0,08
5	25 % TEOS	0,096	0	0,07
6	35 % TEOS	0,071	0	0,07
7	45 % TEOS	0,079	0	0,11
С добавления ПАВ				
8	0 % TEOS	0,351	117	0,60
9	5 % TEOS	0,333	208	0,61
10	10 % TEOS	0,381	188	0,61
11	15 % TEOS	0,383	195	0,60
12	25 % TEOS	0,364	213	0,57
13	35 % TEOS	0,620	233	0,41
14	45 % TEOS	0,786	297	0,33

W_s – общий объем пор;

$S_{уд}$ – удельная поверхность БЭТ;

$\gamma_{нас}$ – насыпная плотность.

Как видно из Таблицы 1, добавление порообразователя в систему исходного золя существенно улучшает характеристики пористости готовых адсорбентов, а также стабилизирует их структуру с образованием плотного каркаса ($\gamma_{нас}=0,6$ г/см³), хорошо развитой пористостью 0,3-0,8 см³/г и высокой удельной поверхностью пор. Адсорбенты, которые синтезированы без добавления ПАВ, имеют низкую насыпную плотность и относительно низкую удельную поверхность.

На рис. 2 представлены кривые МУР исследуемых образцов в двойных логарифмических координатах. Кривая 1 (рис. 2) представляет экспериментальный профиль МУР и результаты моделирования по Бьюкейджу образца 1. На этой кривой имеются два участка линейного хода интенсивности (I), аппроксимируемые следующим выражением (закон Порода [11])

$$I = C q^\alpha$$

Значения данного параметра $1 < \alpha < 3$ соответствуют массово-фрактальным агрегатам. В случае $3 < \alpha < 4$ имеют место поверхностно-фрактальные агрегаты. Значение $\alpha = 4$ отображает наличие гладкой поверхности частиц. В таком случае наблюдаемое значение 1.7 наклона первого участка кривой 1, рис. 2 может соответствовать близким к двумерным образованиям типа чешуек или сильно сплюснутых

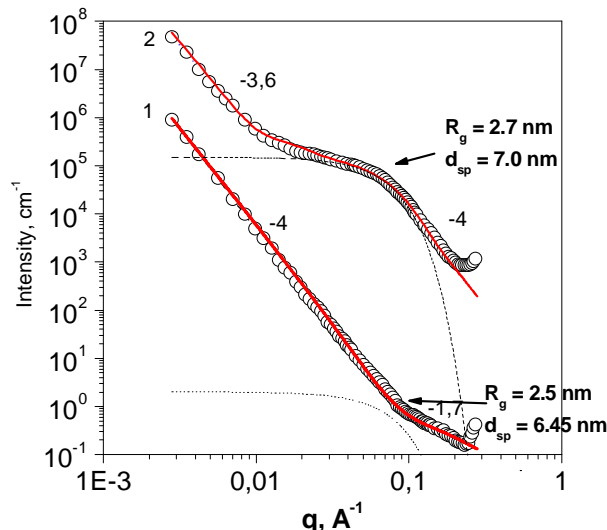


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в двойных логарифмических координатах образцов 2 и 8.

эллипсоидов с радиусом вращения около 2,5 нм, что соответствует диаметру первичной частицы около 6,5 нм. Линейный участок с наклоном -4 отвечает гладкой поверхности агрегатов (вторичных частиц), сформированных образованиями первого структурного уровня. Размеры таких образований находятся в пределах от 6,5 нм до 200 нм (предел разрешения используемой малоугловой камеры) и выше.

Профиль МУР образца 2, (кривая 2, рис. 2) существенно отличается. Наклон первичного линейного участка равняется -4, после него следует колено, свидетельствующее о заметном вкладе Гинье [12], далее начинается линейный участок с наклоном -3,6. Участок с наклоном -4,0 свидетельствует о наличии на первом структурном уровне близких к сферическим образований с гладкой поверхностью и радиусом вращения около 2,7 нм, что соответствует диаметру первичных частиц (пор) около 7,0 нм. Следующий линейный участок с наклоном -3,6 отвечает шероховатой поверхности агрегатов (конгломератов пор) сформированных образованиями первого структурного уровня. Размеры таких образований находятся в пределах от 7,0 нм до 200 нм и выше.

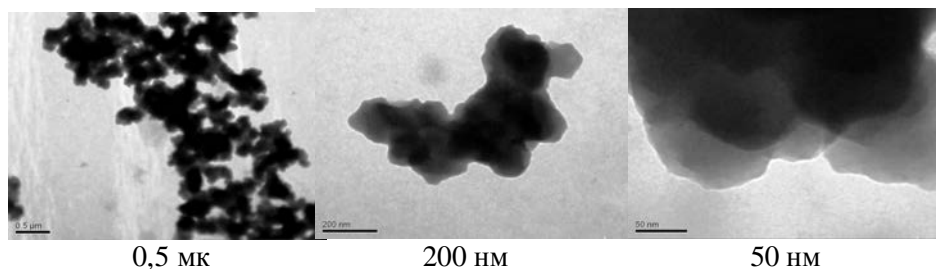


Рис. 3. Микрофотографии образца 1 при различных увеличениях.

Предположения о форме первичных частиц мостиковых аминокполисилсесквиоксидов близкой к двумерным образованиям типа чешуек или сильно сплюснутых эллипсоидов, следующие из промоделированных согласно Бьюкейджу данных МУР хорошо подтверждается микрофотографиями ПЭМ на краях частиц образца 1 (рис. 3) при высоких разрешениях (размер метки 50 нм).

На рис. 4 представлены ИК спектры исходного бис(3-(триметоксисилил)пропил)амин и 1-го образца.

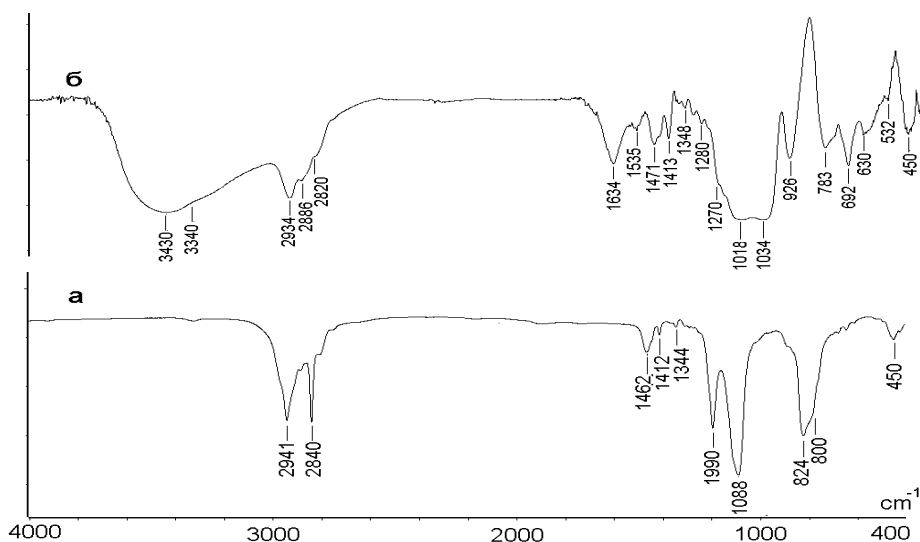


Рис. 4. ИК-спектры: а) бис(3-(триметоксисилил)пропил)амин и б) 1-го образца. Обозначения колебаний: ν – валентное, δ – деформационное, s – симметричное, as – асимметричное.

Исходный реагент содержит следующие полосы в ИК-спектре: 450 (δSiO), 800 (νasSiC), 824 (RCH_3), 1090 и 1192 (νsSiOC), 1412 (νCN), 1462 (δCH_2), 2840 и 2941 (νCH_2) (кривая а). ИК-спектр мостикового силсесквиоксидана (кривая б) имеет полосы поглощения как органических, так и неорганических групп, что подтверждает образование органо-неорганического гибрида. Сильные полосы 450 (δSiO), 783 (νsSiO), 1034 и 1118 cm^{-1} (νsSiOSi) связывают с колебаниями кремнезема

кристаллической решетки. Для силанольных групп характерны полосы: полосы 926 (νSiO), 1634 (δHOH) и 3430 см^{-1} (νOH). CH_2 группы поглощаются в области 1348, 1471 (δCH_2) и 2886, 2934 см^{-1} (νCH_2). Кроме того, слабая полоса при 1270 см^{-1} связана с ωCH_2 вибрациями. Сильные полосы 692 см^{-1} и 630 указывают на νasSiC вибрации. Полоса νCN находится на 1413 см^{-1} . Кроме того, спектр образцов $\text{c}>\text{NH}$ группы в мостиковых силанах содержит слабые полосы при 1535 (δNH) и 3310 см^{-1} (νNH), а третья полоса в области групп CH спектра (2820 см^{-1}) объясняется νCH_3 вибрацией.

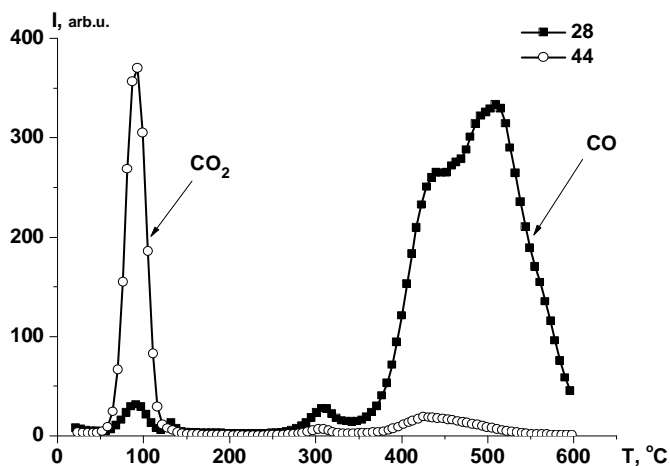


Рис. 5. Масс-спектры десорбции CO_2 и CO с образца 1

На Рис. 5 показаны кривые термодесорбции CO_2 и CO (44 и 28 массы, соответственно) с поверхности образца 1. Как видно с Рис. 5 десорбция CO_2 проявляется в виде острого пика с максимумом в области $90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$. Ниже $60\text{ }^\circ\text{C}$ десорбция CO_2 вообще не происходит. Это очень важно для поглощения кислых парниковых газов, поскольку обычные мелкопористые адсорбенты (активные угли, цеолиты и т.п.) теряют адсорбированные газы при даже небольших повышениях температуры из-за изменения адсорбционного равновесия. Взаимодействие CO_2 и других кислых газов с аминогруппой мостиковых полисилсесквиоксанов специфичное и любые колебания температуры вплоть до $60\text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к потере газов поглотителем. Мостиковые полисилсесквиоксаны обладают высокой термостабильностью. Как видно с Рис. 5 десорбция CO , как свидетельство начала разложения структуры гибридного материала, в незначительной степени наблюдается в области выше $260\text{ }^\circ\text{C}$. Основательное разрушение материала наблюдается выше $360\text{ }^\circ\text{C}$. В этой области наблюдается также обильное выделение и других летучих соединений, которые не приведены на Рис. 5.

ВЫВОДЫ

Синтезированы высокотермостабильные гибридные органико-неорганические материалы на основе мостиковых триалкилоксисиланов. Показано, что добавление порообразователя в систему исходного золь существенно улучшает характеристики пористости готовых адсорбентов, а также стабилизирует их структуру с образованием плотного высокопористого каркаса с развитой удельной поверхностью. На основании данных МУР и ПЭМ установлена чешуйчатая эллипсообразная форма первичных частиц мостиковых аминополисилсесквиоксанов. Показано, что десорбция CO₂ с поверхности полученных адсорбентов происходит в диапазоне 60 - 100 °С. Это дает возможность предположить, что данные адсорбенты могут быть использованы в качестве эффективных поглотителей кислых парниковых газов, а также носителей катализаторов, ферментов и биологически активных веществ.

Авторы выражают благодарность фонду CRDF за поддержку этой работы (грант UKC2-2956-KV-08).

Список литературы

1. Kresge C. T. / C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck // Nature. – 1992, V. 359, – P. 710.
2. Beck J. S. / J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth et al. // J. Am. Chem. Soc. 1992, V. 114, № 10. – P. 834.
3. Yanagisawa T. / T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1990. – V. 63, – P. 988.
4. Inagaki S. / S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, // J. Chem. Soc., Chem. Commun.– 1993. – P. 680.
5. Ryou R. / R. Ryou, S. Jun, // J. Phys. Chem. (B). – 1997. V. 101. – P. 317.
6. Park S. S. / S. S. Park, J. H. Shin, D. Zhao, C.-S. Ha // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20. – P. 7854.
7. Park M. / M. Park, S. S. Park, M. Selvaraj, D. Zhao, C.-S. Ha // Micropor. Mesopor. Mater. – 2009. – V. 124. – P. 76.
8. Loy D. A. / D. A. Loy, K. J. Shea // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 1431–1442.
9. Beaucage G. / G. Beaucage // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – V. 29. – P. 134.
10. Hyeon-Lee J. / J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S.E. Prausnits, S. Vemury // Langmuir. – 1998. – V. 14. – P. 5751.
11. Porod G. / G. Porod // Small Angle X-ray Scattering. Part II. Chapter 2. Edit. by Glatter O., Kratky O. London: Academic Press. 1982.
12. Guinier A. / A. Guinier, G. Fournet // Small angle scattering of x-rays. New York: Wiley. 1995. 331c.

Головко Л.В. Високопоруваті наноструктуровані матеріали на основі місткових триалкілоксисиланів з високим вмістом аміногруп / Л.В. Головко, І.В. Тычинин, Ю.П. Гомза, О.М. Васильев // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 67-75.

Синтезовано гібридні органіко-неорганічні силікатні матеріали на основі місткових триалкілоксисиланів в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) і без них. В ході процесу гідролізу та поліконденсації триалкілоксисиланів підтримувалось лужне середовище. Досліджено структурні та адсорбційні властивості отриманих матеріалів. Такі матеріали є перспективними в якості поглиначів парникових газів, носіїв катализаторів.

Ключові слова: гібридні матеріали, аminosилани, гідроліз, поліконденсація.

Golovko L.V. High porosity nanostructured materials on the base of bridged trialkoxysilanes with high amides content / L.V. Golovko, I.V. Tychinin, Yu.P. Gomza, A.N. Vasiliev // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 67-75.

Synthesis of hybrid organic-inorganic silica materials on the base of bridged trialkoxysilanes in presence and without surfactants was made. Alkaline medium was kept up in trialkoxysilanes hydrolysis and polycondensation process. Structured and adsorption characteristics of made materials were studied. That synthesized materials are prospective as adsorbents of greenhouse gases and catalytic supports.

Keywords: hybrid materials, aminosilanes, hydrolysis, polycondensation.

Поступила в редакцию 24.09.2011 г.

УДК 544.72.02

СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАЛИ 12X18H10T

Гончаров В.В.¹, Зажигалов В.А.²

¹*Институт химических технологий, Восточноукраинский национальный университет
им. В.Даля, Рубежное, Украина*

²*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: gonch_yit@rambler.ru*

Приведены результаты исследования морфологии, фазового состава, состояния элементов поверхности образцов, синтезированных с помощью ионной имплантации ионов Al, Ni, Mo, Ti, Cr, в нержавеющую сталь. Изучены теплофизические свойства полученных композитов и показана перспективность их использования в качестве гетерогенных катализаторов окисления углеводородных топлив, генерирования водорода и т.д.

Ключевые слова: морфология, фазовый состав, ионная имплантация, катализатор.

ВВЕДЕНИЕ

К современным каталитическим системам предъявляются жесткие требования. Они должны обладать высокой активностью, селективностью, механической прочностью, термостабильностью и т. д. Одним из направлений, обеспечивающим перечисленные требования, является создание каталитических систем с малым содержанием активных элементов на основе металлических носителей. Анализ литературных данных [1–3] показывает, что в качестве носителей наиболее перспективно использовать различные металлические структуры: пенометаллы, пластины, волокна, фольгу и т.д. Каталитические системы на их основе обладают высокой прочностью, жаростойкостью, тепло- и электропроводностью, что обуславливает возможность их применение в качестве нейтрализаторов выбросных газов ДВС, катализаторов окисления углеводородных топлив, генерирования водорода, в теплоэнергетических установках и т.д.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения каталитических наноконпозиций с низким содержанием активных компонентов был использован метод низкотемпературной ионной имплантации [4]. Сущность метода низкотемпературной ионной имплантации состоит во внедрении ионов металлов, ускоренных до энергии 5-40 кэВ в электропроводящий носитель.

С помощью ионной имплантации в данной работе в фольгу из нержавеющей стали 12X18H10T (SS) толщиной 0,08 мм были введены ионы Al, Ni, Mo, Ti, Cr, Zr.

Доза имплантации составляла $D \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что соответствует проникновению целевых ионов на глубину порядка сотен нанометров.

Полученные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомной силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Кроме того, в лабораторной установке, реактором в которой служила керамическая основа стандартной электроплитки (рис. 1), были изучены теплофизические свойства синтезированных нанокomпозитов.



Рис. 1. Внешний вид лабораторного реактора с образцом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный традиционным методом РФА анализ фазового состава синтезированных композитов показал (рис. 2) наличие в образцах кристаллических образований (фазы аустенита), характерных только для носителя – нержавеющей стали. Причиной этого могло быть либо аморфное состояние имплантированных металлов, либо их незначительная концентрация в поверхностном слое.

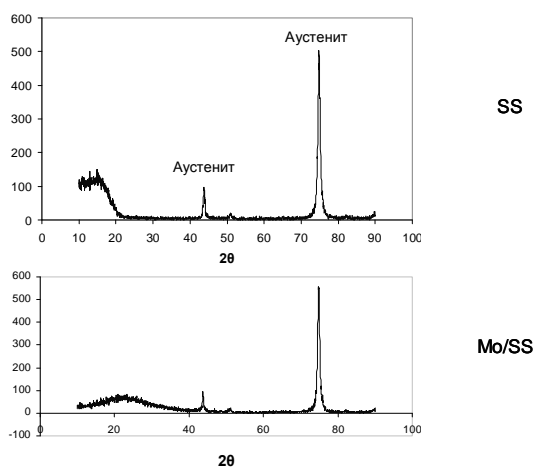


Рис. 2. Дифрактограммы носителя (SS) и образца с молибденом (Mo/SS).

Предполагая малую толщину приповерхностного слоя, в котором возможно образование структур с участием имплантатов, были проведены исследования образцов специальным методом – РФА тонких пленок. Полученные результаты

(рис. 3) показали отсутствие кристаллических образований с участием имплантатов, что подтверждает предыдущее предположение об их аморфном состоянии и наличие лишь аустенитной фазы, характерной для исходного носителя. Следует отметить тот факт, что вторичная имплантация (сначала алюминий, а затем никель (рис. 4)) также не меняет структурное состояние поверхности образцов.

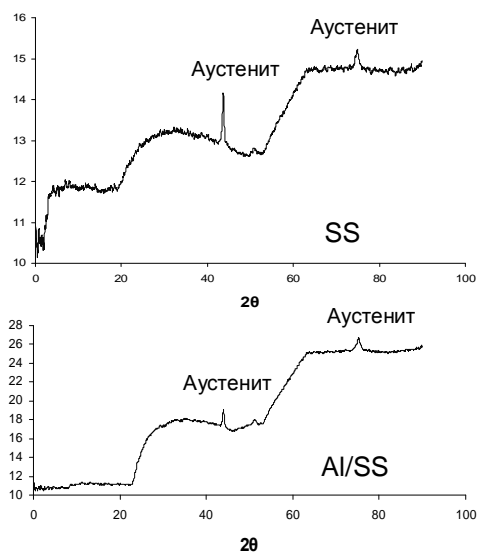


Рис. 3. Дифрактограммы носителя (SS) и образца с алюминием (Al/SS).

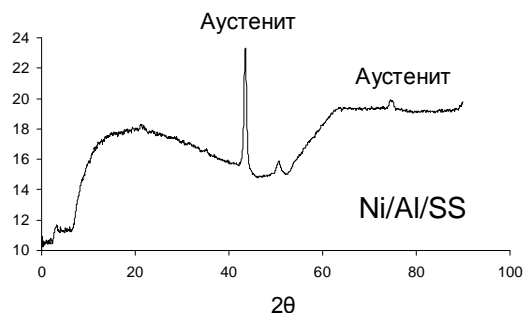


Рис. 4. Дифрактограмма образца с алюминием и никелем (Ni/Al/SS).

Для оценки изменения состояния поверхности образцов в результате имплантации были проведены их исследования методом СЭМ. Приведенные ниже (рис. 5, 6) микрофотографии образцов свидетельствуют о явном сглаживании неровностей поверхности по высоте в результате имплантации ионов титана (никеля). В тоже время, вторичная имплантация ионов, например, никеля (после имплантации ионов алюминия) приводит к развитию масштабных по площади дефектов поверхности (сопоставление рис. 8 и 7). Это свидетельствует о том, что на

характер рельефа поверхности оказывает влияние не только тип имплантируемого иона, но и кратность имплантации. Последний эффект может сопровождаться увеличением удельной площади поверхности образцов, которая является важным параметром для катализаторов.

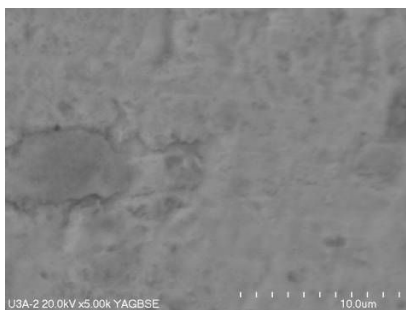


Рис. 5. Микрофотография необработанного носителя (SS).

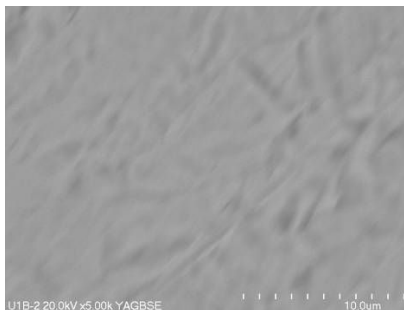


Рис. 6. Микрофотография образца с титаном (Ti/SS).

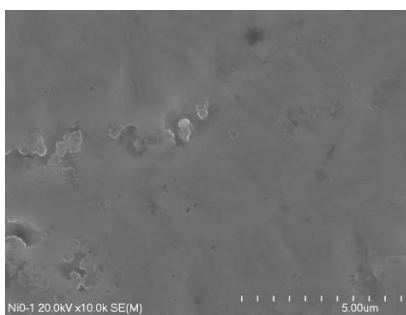


Рис. 7. Микрофотография образца с никелем (Ni/SS).

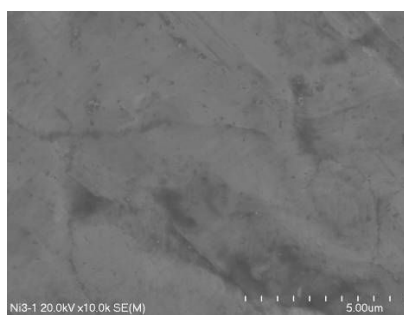


Рис. 8. Микрофотография образца с алюминием и никелем (Ni/Al/SS).

Детальный анализ морфологии поверхности синтезированных образцов методом АСМ (рис. 9) подтвердил, что ее состояние для композитов зависит как от природы имплантированного металла, так и условий обработки.

Из приведенных данных видно, что имплантация ионов хрома и молибдена приводит к определенному сглаживанию неровностей носителя, уменьшая при этом высоту «выступов» на его поверхности, аналогично отмеченному выше для титана и никеля (СЕМ). В то же время, на поверхности имплантированных композитов возникают локальные достаточно глубокие «впадины». Представленные результаты, одновременно, показывают, что имплантация никеля и алюминия сопровождается образованием их наноразмерных структур на поверхности композитов. Вторичная имплантация ионов никеля после алюминия приводит к развитию более глубоких дефектов поверхности (сопоставление Ni/Al/SS и Al/SS, рис. 9) и некоторому укрупнению наноразмерных формирований.

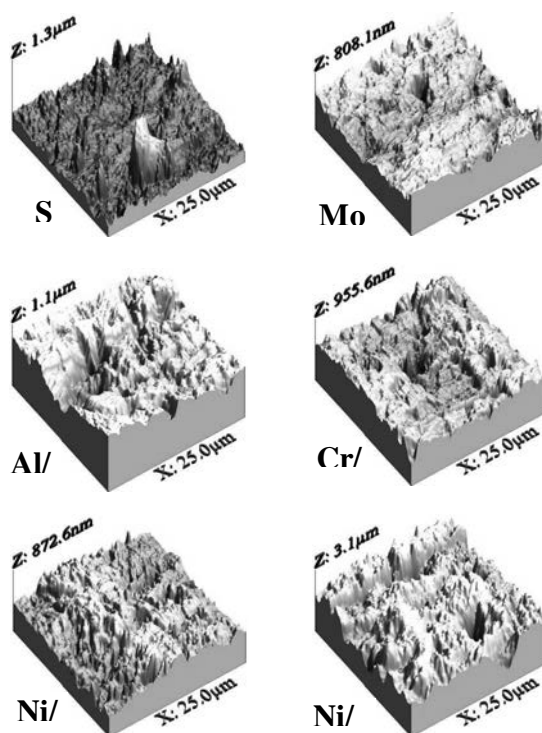


Рис. 9. Микрорельеф поверхности носителя (SS), образца с молибденом (Mo/SS), алюминием (Al/SS), хромом (Cr/SS), никелем (Ni/SS), и никелем после алюминия (Ni/Al/SS).

Исследование состава поверхности композитов и состояния элементов было проведено методом РФЭС. Полученные нами результаты имеют общий характер и детально рассматриваются ниже на примере композита с имплантированным титаном. Анализ спектров 2p-электронов титана показывает, что расщепление между основными пиками $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ электронов составляет 5,3 эВ. Это величина значительно ниже, чем значение характерное для металлического титана (6,16 эВ) или оксида титана (5,7 эВ). Значение энергии связи Ti $2p_{3/2}$ -электронов (457,9 эВ) ниже, чем величина характерная для его оксидов (> 458 эВ) и выше, чем для металла (<454 эВ). Причиной этого может быть: 1) формирование нанодисперсного соединения титана на поверхности металлического носителя, 2) образование сложных соединений титана на поверхности носителя и 3) частичное вхождение титана в структуру носителя и образование соединений с элементами нержавеющей стали. Разложение несимметричного спектра O 1s-электронов показывает наличие пяти составляющих со значениями энергий связи характерными для оксидов металлов, групп C=O, групп OH и адсорбированных форм заряженного кислорода. Кроме того, наблюдается наличие пика O 1s-электронов с низким значением энергии связи, равным 527,6 эВ, что может характеризовать дополнительный перенос электронной плотности на кислород. В спектре 1s-электронов азота установлено присутствие трех

компонентов: пик с энергией связи около 396 эВ, который характеризует присутствие связи азот-металл, пик с энергией 398 эВ, относящийся к группам N-C и пик, имеющий максимальную интенсивность со значением энергии связи выше 400 эВ. Данный пик характерен для групп N→O с существенным переносом электронной плотности с азота на кислород. Образование данных группировок может объяснять присутствие в спектре O 1s-электронов пика с низким значением энергии связи. В результате, совокупность полученных данных по спектрам РФЭС элементов позволяет отнести пик Ti 2p_{3/2}-электронов со значением энергии связи 457,9 эВ к присутствию на поверхности синтезированных композитов соединений типа Ti-N-O.

Таким образом, данные исследования показывают наличие на поверхности композитов как оксидных и нитридных, так и оксинитридных соединений металлов в докристаллическом состоянии.

Перспективность применения образцов на металлических носителях в качестве катализаторов различных теплоэнергетических устройств определяет необходимость изучения их теплофизических свойств. Некоторые результаты проведенных нами исследований приведены на Рис. 10. Представленные на рисунке данные показывают, что имплантация существенно образом влияет на теплоотдачу от образцов к воздуху (температуру воздуха над горелкой), которая зависит от природы имплантата. Как видно, наиболее эффективно нагревают воздух композиты с имплантированным титаном и молибденом, в то время как введение хрома приводит к ухудшению свойств по сравнению с исходным носителем.

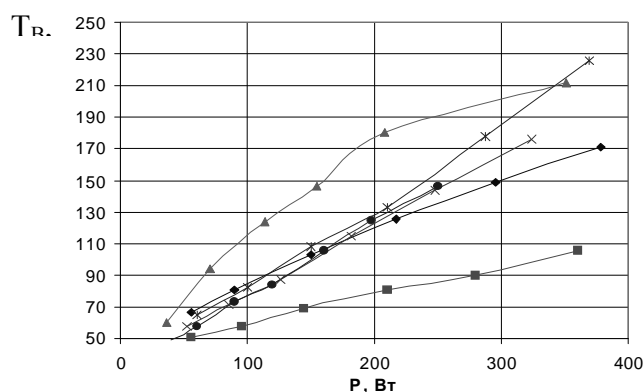


Рис. 10 – Зависимость температуры воздуха (при его расходе 1000 л/час) над горелкой от потребляемой мощности электрического тока для образцов: ♦ - носитель; ■ - сталь с имплантированным хромом; ▲ - сталь с имплантированным титаном; * - сталь с имплантированным молибденом; × - сталь с имплантированным цирконием; ● – нихром.

При этом, особое внимание следует обратить на тот факт, что при мощности электрического тока более 200 Вт температура воздуха над поверхностью композитов с имплантированными молибденом и титаном превосходит значения, достигаемые на стандартном, промышленно выпускаемом, электронагревательном элементе из нихрома.

ВЫВОД

В результате работы методом низкотемпературной ионной имплантации были синтезированы композиты, содержащие Al, Ni, Mo, Ti, Cr на поверхности фольги из нержавеющей стали. Показано, что имплантация оказывает значительное воздействие на морфологию поверхности носителя. Установлено, что имплантированные металлы находятся на его поверхности в виде рентгеноаморфных оксидов, нитридов и оксинитридов и формируют наноразмерные структуры. По своим теплофизическим свойствам синтезированные нами образцы превосходят стандартный нагревательный элемент из нихрома.

Полученные результаты позволяют сделать предположение о возможности и перспективности применения синтезированных композиций в качестве катализаторов при нетрадиционном проведении каталитической реакции, а именно, путем нагрева самого катализатора электрическим током, а не всей реакционной массы, что также может быть использовано для решения проблемы «холодного старта» автомобилей.

Список литературы

1. Giornelli T. Preparation and characterization of VOx/TiO₂ catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors / T. Giornelli, A. Lofberg, E. Bordes-Richard / T. Giornelli // Applied Catalysis A: General. – 2006. – № 305. – С. 197–203.
2. Карташова Л.І. Пат. України №29706А, кл. В01 J23/74. Спосіб одержання металевого носія каталізатора / Л.І. Карташова, В.І. Сало, В.В. Ларін По заяві 97010060 від 04.01.97, друк 15.11.2000 р
3. Соловьев Г.И. Каталитический нейтрализатор с металловолокнистым катализатором для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Г.И. Соловьев, А.А. Климаш, В.В. Гончаров // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 5. – С. 44–49.
4. Гончаров В.В., Зажигалов В.А. Ионная имплантация металлов на поверхность металлической фольги и свойства полученных поверхностей / В.В. Гончаров, В.А. Зажигалов // Тезисы докладов Всеукраинской конференции с участием иностранных ученых, 20–22 мая 2009 г., Киев, С. 325–326.

Гончаров В.В. Властивості нанокompозитів на основі сталі 12X18H10T / В.В. Гончаров, В.О. Зажигалов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 76-82.

Приведені результати дослідження морфології, фазового складу, стану елементів поверхні зразків, синтезованих за допомогою іонної імплантації іонів Al, Ni, Mo, Ti, Cr, в нержавіючу сталь. Вивчені теплофізичні властивості отриманих композитів і показана перспективність їх використання в якості гетерогенних каталізаторів окислення вуглеводневих палив, генерування водню і так далі.

Ключові слова: морфологія, фазовий склад, іонна імплантатія, каталізатор.

Goncharov V.V. Properties of nanocomposites on the basis of steel of 12X18H10T / V.V. Goncharov, V.O. Zazhigalov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 76-82.

The results of the investigations of surface morphology, phase composition and state of elements of the samples synthesized by means of ionic implantation of Al, Ni, Mo, Ti, Cr ions on stainless steel foil are presented. Thermophysical properties of obtained composites were studied. The use of synthesized samples as heterogeneous catalysts of oxidization of hydrocarbon fuels, generating of hydrogen e.c. was proposed.

Keywords: morphology, phase composition, ionic implantation, catalyst.

Поступила в редакцію 14.09.2011 г.

УДК 544.653

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АКРИДИНОМ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Гребенюк А.Г., Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Лобанов В.В.

*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

Исследована каталитическая активность электродов из многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных акридином, в реакциях восстановления O_2 и H_2O_2 . В рамках самосогласованной теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка с базисным набором 3-21G рассчитана энергия адсорбции молекулы акридина на базальной и боковой поверхностях графеновой плоскости. На электродах, модифицированных акридином, восстановление O_2 происходит при потенциале $-0,25$ В, что на $0,1$ В меньше, чем на немодифицированных.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, электровосстановление, квантовая химия.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость использования значительных количеств платины для изготовления электродов, каталитически активных в реакциях окисления водорода и восстановления кислорода, сдерживает широкое использование экологически чистых источников тока (топливных элементов); поэтому в настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на разработку неплатиновых катализаторов. Большое внимание было уделено исследованию каталитической активности углеродных материалов, в частности углеродных нанотрубок, в этой реакции [1-3]. Их недостаток состоит в образовании H_2O_2 при восстановлении O_2 , что ведет к снижению их потенциала [4]. Высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода проявляют фталоцианины и порфирины металлов подгруппы железа, однако они имеют низкую устойчивость, которая может быть повышена путем термообработки [5]. Азотсодержащие углеродные соединения катализируют восстановление H_2O_2 [6]. В работе исследована каталитическая активность электродов из многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ), модифицированных акридином, в реакциях восстановления H_2O_2 и O_2 .

В рамках самосогласованной теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка с базисным набором 3-21G с помощью программного комплекса Firefly (версия 7.1G) [7] рассчитана энергия адсорбции молекулы акридина на базальной и боковой поверхностях графеновой плоскости, в качестве моделей которой использованы кластеры состава $C_{24}H_{12}$ (молекула коронена) и $C_{24}H_{10}$ (молекула

коронена с удаленными двумя соседними атомами водорода) соответственно. Результаты показывают, что на базальной поверхности графеновой плоскости молекула акридина адсорбируется плоско (равновесное расстояние составляет 341 пм, а энергия взаимодействия достигает -63 кДж/моль). При адсорбции на боковой грани энергия взаимодействия меньше (-52 кДж/моль), а образовавшаяся плоская структура имеет два коротких (около 200 пм) контакта C...H.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Углеродный нановолокнистый материал синтезировался пиролизом бензола на катализаторе, полученном при электроосаждении никеля на поверхность частиц терморасширенного графита из водных растворов [5]; при этом формируется покров из нанокристаллического никеля [6]. Полученный продукт содержал 20 мас.% катализатора и 80 мас.% углеродных нанотрубок [7]. Катализатор из конечного продукта удалялся обработкой 50 мас.% азотной кислотой при комнатной температуре в течение 48 ч. После тщательного промывания дистиллированной водой продукт отфильтровывали и сушили при 150 °С в течение 5 ч.

Значительная энергия адсорбции акридина на графеновой поверхности позволяет модифицировать поверхность углеродных нанотрубок методом адсорбции из раствора. Для этого в стакан, содержащий 50 мл водного раствора акридина с концентрацией 10^{-3} моль·дм⁻³, добавляли 1 г углеродных нанотрубок и смесь выдерживали в течение 3 суток при периодическом перемешивании. Твердую фазу отделяли на бумажном фильтре и высушивали при 50 °С.

Циклические вольтамперограммы регистрировались на двухкоординатном самописце ПДА1 при поляризации рабочего электрода в трехэлектродной стеклянной ячейке в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. Вспомогательный электрод - стержень из стеклоуглерода диаметром 2 мм. Электрод сравнения - насыщенный хлорид-серебряный электрод с потенциалом 0,202 В относительно нормального водородного электрода, который подсоединяли к ячейке капилляром Луггина. Рабочий электрод - полиэтиленовая пробирка диаметром 4 мм с отверстием в дне диаметром 3 мм, которое закрывали мембраной МК-41. Для исследования каталитической активности материала в реакции восстановления H₂O₂ использовали пастовые электроды (стеклянные трубки с внутренним диаметром 2 мм и длиной 5 см, заполненные МСУНТ, смоченными вазелиновым маслом). Токоподвод осуществлялся через платиновую проволоку, плотно прижатую к электродной массе. Электролитом служил водный раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль·дм⁻³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механизм реакции восстановления O₂ на катализаторах, полученных термообработкой макроциклических соединений переходных металлов, до сих пор неясен, однако для соединений пиридинового ряда отмечается облегченный перенос

электрона [8]. Если на циклических вольтамперограммах электродов из МСУНТ при насыщении электродной массы аргоном не отмечаются какие-либо редокс-процессы (рис. 1, *а*), то на модифицированных электродах происходит восстановление акридина при потенциале $-0,3$ В в щелочной и $-0,2$ В в кислой среде. Процесс протекает обратимо со сдвигом потенциала 60 мВ, т.е. является одноэлектронным. Это обуславливает каталитическую активность в реакции восстановления O_2 у электродов, модифицированных акридином. Если для электродов из МСУНТ при насыщении электродной массы кислородом характерно некоторое увеличение тока (рис. 1, *б*) из-за протекания реакции восстановления кислорода [2], то для модифицированных электродов на кривой появляется участок предельного тока при потенциале $-0,25$ В, что связано с восстановлением O_2 . Вероятно, происходит электрохимическое восстановление акридина и последующее химическое окисление восстановленной формы кислородом.

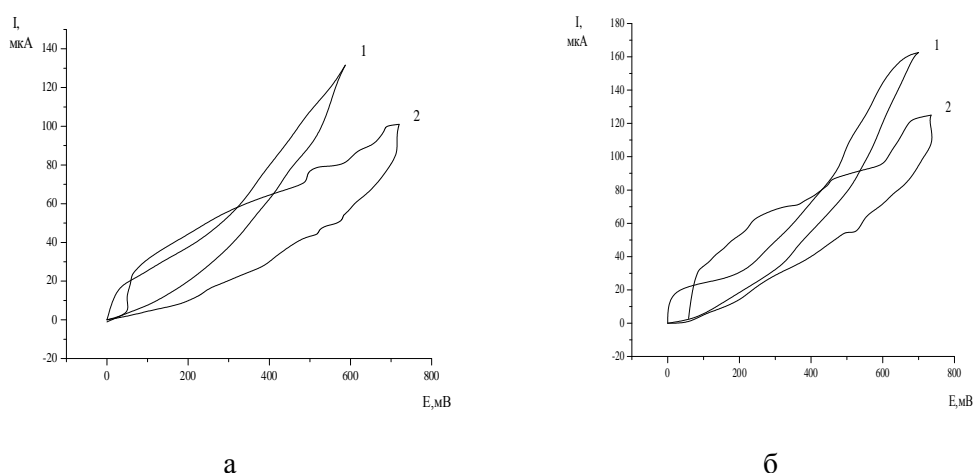


Рис. 1. Вольтамперограммы электродов в атмосфере аргона (*а*) и кислорода (*б*) из: 1 – УНТ, 2 – модифицированных акридином УНТ

Перспективность использования материала для изготовления катодов металл-воздушных источников тока или топливных элементов определяется наличием у него каталитической активности в реакции восстановления H_2O_2 . Поэтому электроды, модифицированные акридином, были использованы для получения циклических вольтамперограмм в растворах, содержащих H_2O_2 (рис. 2). При добавлении в электролит H_2O_2 на вольтамперограммах отмечается участок предельного тока при потенциале $+0,35$ В, что связано с ее восстановлением. При увеличении содержания H_2O_2 в электролите процесс становится более выраженным и отмечается также на кривой обратной развертки.

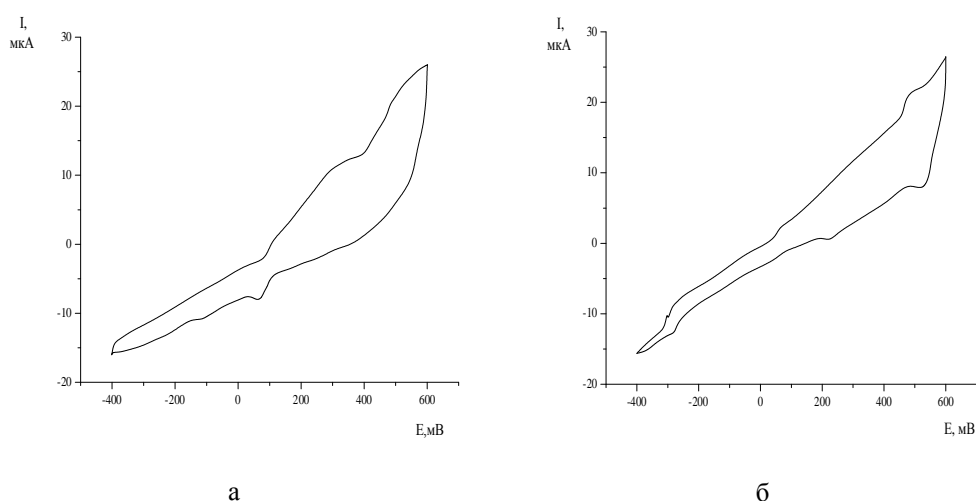


Рис. 2. Вольтамперограммы электродов из УНТ, модифицированных акридином, в растворах, содержащих H_2O_2 : *а* – 10^{-4} моль/дм³, *б* – 10^{-3} моль/дм³

ВЫВОДЫ

Каталитическая активность электродов, модифицированных акридином, в реакции восстановления пероксида водорода свидетельствует о восстановлении O_2 на них по четырехэлектронной схеме. Несмотря на то, что в кислой среде восстановление O_2 протекает более интенсивно, при циклировании электрода наблюдается снижение каталитической активности вследствие десорбции акридина с его поверхности.

Список литературы

1. Tammeveski K. Surface redox catalysis for O_2 reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes / K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin // *J. Electroanal. Chem.* – 2001. – V. 515. – P.101–112.
2. Kruusenberg I. The pH-dependence of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in alkaline solution / I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski // *Carbon.* – 2009. – V. 47. – P.651–658.
3. Jurmann G. Electroreduction of oxygen of multi-walled carbon nanotubes modified highly oriented pyrolytic graphite electrodes in alkaline solution / G. Jurmann, K. Tammeveski // *J. Electroanal. Chem.* – 2006. – V. 597. – P.119–126.
4. Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications / J.H. Zagal, W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm (Eds.). –V. 2 (Electrocatalysis). – John Wiley and Sons, 2003.
5. Bin Wang. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction (Review) / Wang Bin // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 152. – P.1–15.
6. Qu D. Investigation of oxygen reduction on activated carbon electrodes in alkaline solution / D. Qu // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – P.1296–1301.
7. Schmidt M.W. General atomic and molecular electronic-structure system: A review / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14, N 11. – P.1347–1363.
8. Strelko V.V. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry / V.V. Strelko, N.T. Kartel, I.N. Dukhno et al. // *Surface Sci.* – 2004. – V. 548. – P.281–290.

Гребенюк А.Г. Вплив модифікування акридином на електровідновлення молекулярного кисню на вуглецевих нанотрубках / А.Г. Гребенюк, Г.М. Загоровський, І.Г. Сидоренко, В.В. Лобанов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 83-87.

Досліджено каталітичну активність електродів із багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих акридином, в реакціях відновлення O_2 та H_2O_2 . В рамках самоузгодженої теорії збурень Меллера-Плессета другого порядку з базисним набором 3-21G розраховано енергію адсорбції молекули акридину на базальній та бічній поверхнях графенової площини. На електродах, модифікованих акридином, відновлення O_2 відбувається при потенціалі $-0,25$ В, що на $0,1$ В менше, ніж на немодифікованих.

Ключові слова: багатостінні вуглецеві нанотрубки, електровідновлення, квантова хімія.

Grebenuk A.G. Effect of modifying with acridine on electroreduction of molecular oxygen on carbon nanotubes / A.G. Grebenuk, G.M. Zagorovsky, I.G. Sydorenko, V.V. Lobanov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 83-87.

Catalytic activity of the electrodes from carbon multi-wall nanotubes modified with acridine has been examined in reactions of reduction of O_2 and H_2O_2 . The adsorption energy of acridine molecule on both basal and side faces of graphene plane has been calculated within the second order Møller-Plesset perturbation theory with basis set 3-21G. On the electrodes modified with acridine, O_2 is reduced at the potential of -0.25 V what is lesser for 0.1 V than on unmodified ones.

Keywords: multi-wall carbon nanotubes, electroreduction, quantum chemistry.

Поступила в редакцію 24.03.2011 г.

УДК: 546.76; 537.633.9; 537.311.31

ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКОВ CrO_2 ОТ СВОЙСТВ МЕЖГРАНУЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК

*Далакова Н.В.¹, Осмоловский М.Г.², Осмоловская О.М.², Белевцев Б.И.¹,
Беляев Е.Ю.¹*

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины,
Харьков, Украина

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

Исследованы резистивные, магниторезистивные и магнитные свойства трех прессованных порошков CrO_2 , синтезированных гидротермальным методом из хромового ангидрида. Частицы порошка имели игловидную форму со средней толщиной 22.9 нм и средней длиной 302 нм. Один из порошков состоял из частиц, покрытых естественным деградированным слоем. Поверхность частиц двух других порошков была покрыта стабилизирующим слоем оксида Cr_2O_3 различной толщины. Для всех образцов при низких температурах обнаружено гигантское отрицательное магнитосопротивление (МС) и немагнитический температурный ход сопротивления. Величина сопротивления и МС зависела от толщины и качества межгранульных диэлектрических прослоек. При повышении температуры МС быстро уменьшалось (до 0.9% при $T \cong 200$ К). Показано, что такое поведение МС характерно для системы магнитных гранул с магнитным (спин-зависимым) туннелированием.

Ключевые слова: гидротермальный метод, межгранульные прослойки, туннельное сопротивление.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид хрома (CrO_2) является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c \approx 390$ К. Как мелкозернистая среда в течение длительного времени он использовался для магнитной записи. Это вещество является половинным металлом [1-3]. В половинных металлах зона проводимости на уровне Ферми имеет носители только одной спиновой поляризации. При низких температурах величина поляризации может приближаться к 100%. Вещество является перспективным для использования в спинтронике и в нанотехнологиях. Собственное МС кристалла CrO_2 составляет около 1%/Тл при комнатной температуре [3]. Для прессованного порошка CrO_2 с достаточно слабыми связями между ферромагнитными (ФМ) гранулами МС может достигать 30% при низких температурах [1, 4]. МС такого гранулированного материала с тонкими диэлектрическими прослойками между ФМ гранулами является несобственным и определяется технологией его приготовления. Диэлектрические прослойки препятствуют прямому ФМ обмену между соседними гранулами, допуская, однако, туннелирование электронов. Туннелирование зависит

от относительной ориентации вектора намагниченности в соседних гранулах [3], и очень чувствительно к приложенному магнитному полю. Магнитосопротивление в этом случае называется туннельным (ТМС). Вероятность туннелирования максимальна, когда моменты в смежных гранулах ориентированы параллельно [3].

Ранее мы исследовали образцы, состоящие из округленных частиц CrO_2 с прослойками (~1 нм) ромбоэдрического $\beta\text{-CrOON}$ [5]. В настоящей работе исследованы резистивные и магниторезистивные свойства трех типов прессованных порошков, состоящих из игольчатых частиц CrO_2 , покрытых диэлектрическими оболочками разного типа и разной толщины. Средняя толщина частиц составляла 22.9 нм, а средняя длина 302 нм. Порошок № 1 был покрыт естественным деградированным слоем, который, тем не менее, обеспечивал туннелирование между частицами CrO_2 . Порошки № 2 и № 3 были покрыты стабилизирующей оболочкой антиферромагнитного Cr_2O_3 разной толщины. Цель данной работы – изучить влияние типа и толщины межгранульных диэлектрических прослоек на величину туннельного сопротивления и МС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез диоксида хрома в данной работе был проведен гидротермальным методом. Технология приготовления порошка CrO_2 с частицами CrO_2 , стабилизированными путем нанесения тонкого слоя бета-оксигидроксида хрома ($\beta\text{-CrOON}$), подробно изложена в работе [6]. Порошок № 1 представлял собой порошок после гидротермального синтеза, высушенный при температуре 150°C , и имел естественный деградированный внешний слой. Порошки № 2 и № 3 – это порошки CrO_2 после обогащения, стабилизированные в растворе, с разной глубиной стабилизации, в результате чего на поверхности частиц CrO_2 образовался оксигидроксидный слой $\beta\text{-CrOON}$ разной толщины. После дополнительного прогрева в потоке гелия при 270°C оксигидроксидный слой превратился в оксидный (Cr_2O_3). При этом изменилось межгранульное туннельное сопротивление. Порошок № 2 имел более тонкий слой диэлектрического покрытия Cr_2O_3 , чем порошок № 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки были охарактеризованы посредством рентгеновских и магнитных исследований. Получены параметры решетки $a = 0.4424$ нм, $c = 0.2916$ нм для решетки типа рутила, что соответствует известным данным для чистого CrO_2 [2]. Магнитные свойства были измерены на вибрационном магнитометре (77 Гц). Температура Кюри исследованных образцов в малом поле составляла 115°C (388 К) и незначительно увеличивалась с ростом поля до 119°C (392 К). Удельная поверхность составляла $34 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, что отвечает средней расчетной толщине игл 24 нм. Резистивные измерения проводились по четырехпроводной схеме в режиме заданного тока и выполнения закона Ома. Ток через образец составлял 100 мкА. Магнитополевые зависимости были записаны в области температур (4.4÷200) К в полях до 1.5 Тл. Магнитное поле всегда было направлено перпендикулярно току. Протокол измерений МС соответствовал обычному протоколу измерения

гистерезисных кривых намагниченности. Измерения МС производились после ввода поля до максимального значения 1.5 Тл.

Магнитные характеристики образцов, измеренные при комнатной температуре, представлены в таблице 1. Для сравнения в таблицу включены данные из работы [5] для порошка, состоящего из округленных частиц CrO_2 , покрытых слоем $\beta\text{-CrOON}$ толщиной ~ 1 нм (образец № 4).

Таблица 1

Магнитные характеристики образцов

образец	Коэрцитивная сила, Тл	Удельная максимальная намагниченность в поле 1 Тл, $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса
1	0.0429	77.5	0.42
2	0.0421	67.9	0.417
3	0.0422	68.4	0.424
4 [5]	0.0149	62.5	-

Все три образца при низких температурах демонстрировали туннельный характер сопротивления. При $T \leq 50$ К сопротивление образцов удовлетворительно описывалось законом Мота прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для 3D систем: $\rho \approx \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ (рис.1).

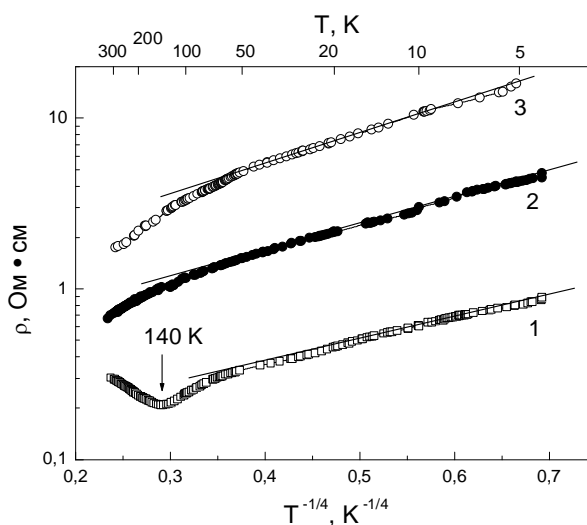


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления для трех разных образцов прессованных порошков CrO_2 . Номер кривой соответствует номеру образца.

При $T > 50$ К сопротивление уменьшалось с повышением температуры более быстро, чем при $T < 50$ К. Наибольшее сопротивление имел образец № 3 с более толстой диэлектрической прослойкой Cr_2O_3 . Наименьшее сопротивление имел образец № 1 с нестабилизированными диэлектрическими покрытиями частиц. При температуре ~ 140 К у образца № 1 наблюдался даже переход диэлектрик-металл (рис. 1).

Экспоненциальная зависимость сопротивления от температуры, а также увеличение сопротивления образца с увеличением толщины диэлектрических прослоек между частицами свидетельствует о туннельном характере сопротивления. Переход диэлектрик-металл для образца № 1 свидетельствует о частичном разрушении нестабилизированных диэлектрических прослоек между частицами при повышении температуры и образовании при 140 К перколяционного канала, состоящего из последовательности металлических гранул CrO_2 , не разделенных туннельными барьерами.

На Рис. 2 показаны кривые МС для образца №3, записанные при $T = 7.5$ К. Представленная магнитолевая зависимость МС типична для всех трех образцов при низких температурах. Резкий рост отрицательного МС в малых полях с последующим гораздо более медленным изменением при более высоких полях отражает полевую зависимость намагниченности (сильный рост в области малых полей с последующим насыщением в достаточно высоких полях). При низких температурах ($T < 10$ К) максимальное значение МС достигается в сравнительно малых полях ($0.4 \div 0.5$ Тл). Дальнейшее увеличение магнитного поля до 1.5 Тл приводит к небольшому уменьшению МС (при $T < 7.5$ К), либо к насыщению. При температурах $T > 10$ К насыщения МС не происходит. При $T < 20$ К для всех трех типов образцов наблюдалось два вида гистерезиса МС: гистерезис в области малых полей (вставка на рис. 2) и гистерезис в области высоких полей.

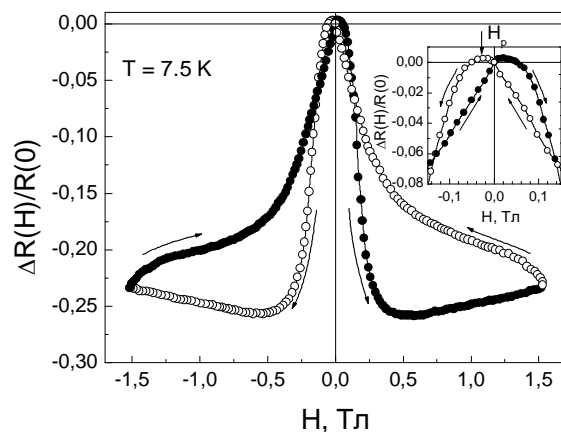


Рис. 2. Полевая зависимость МС образца № 3 при 7.5 К. На вставке показано поведение МС в малых полях. Стрелка на вставке показывает поле H_p , при котором достигается максимальное значение положительного МС.

При более высоких температурах ($T \geq 20$ К) кривые ввода и вывода поля в достаточно больших полях совпадают, и наблюдается только первый тип гистерезиса, характерный для малых полей. Гистерезис в области высоких полей связан с перколяционными процессами при низких температурах, в условиях переключения небольшого количества перколяционных каналов при вводе и выводе поля. Все кривые МС в области малых полей выявляют небольшое положительное МС (вставка на рис. 2), положение максимума которого при H_p должно соответствовать коэрцитивной силе H_c [3]. Это дает возможность оценить величины H_c на основе магниторезистивных измерений. Температурная зависимость H_p образцов № 2 и № 3 показана на Рис. 3. Ожидается, что для однородных порошковых систем величина H_c должна быть максимальной при низких температурах и уменьшаться с повышением температуры. Поле H_p соответствует такому поведению только при $T > 30$ К (образец № 3) и $T > 20$ К (образец № 2). Поведение H_p при $T < 30$ К (рис. 3) представляется неожиданным. Ранее подобная аномалия наблюдалась в [5] для порошков, состоящих из округленных частиц CrO_2 , с диэлектрическим покрытием $\beta\text{-CrOON}$.

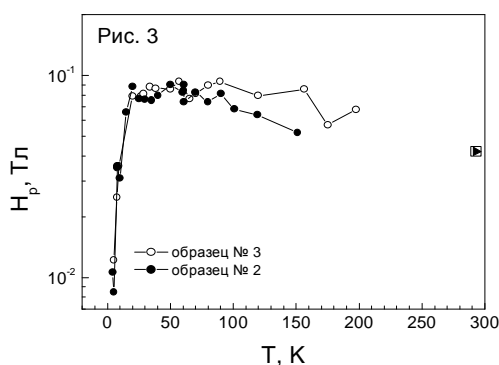


Рис. 3. Температурная зависимость поля H_p для двух образцов CrO_2 . Точки при $T = 293$ К показывают значение коэрцитивной силы образцов № 2 и № 3, полученной из магнитных измерений (см. таблицу).

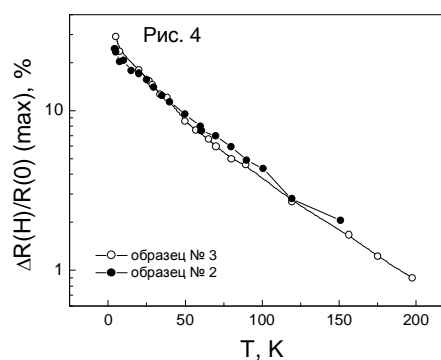


Рис. 4. Температурная зависимость МС двух образцов прессованных порошков CrO_2 в поле 1.5 Тл.

Величина МС была максимальной при низких температурах и довольно быстро уменьшалась с повышением температуры (рис.4). Для всех трех образцов обнаружено гигантское отрицательное МС в области низких температур. Для образца № 3 в поле 0.4 Тл МС составило $\sim 36.5\%$ при $T \approx 5$ К и 27% при 7.5 К. Для этого же образца при 7.5 К в поле $H = 1.5$ Тл МС составило 23.5% (рис.2). Рисунок 4 показывает, что величина МС убывает с ростом температуры по экспоненциальному закону, и составляет менее 0.9% при $T > 200$ К. Такое поведение характерно для ТМС.

Влияние толщины диэлектрического покрытия на ТМС незначительно, но все же заметно. В большей степени оно проявляется при низких температурах (< 10 К). Образец с более толстым слоем диэлектрического покрытия (№ 3) обладает большим отрицательным МС (рис. 5). При 5 К в поле 1.5 Тл МС образца № 3 примерно на 20% больше, чем МС образца № 2.

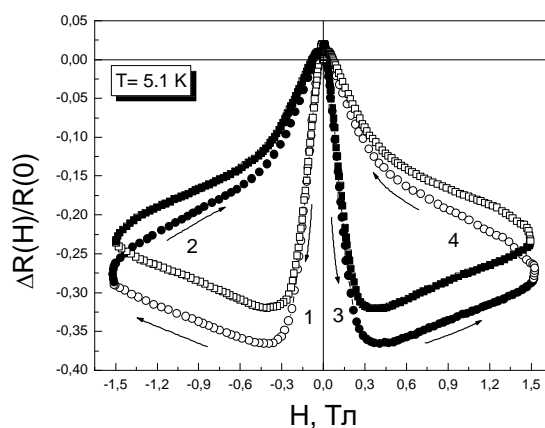


Рис. 5. Полевая зависимость МС при 5.1 К образцов № 3 (кружки) и № 2 (квадраты). Цифры показывают последовательность ввода и вывода поля с момента начала записи гистерезисных кривых МС.

При повышении температуры различие в величине МС двух образцов уменьшается. Быстрое уменьшение МС с ростом температуры не позволяет однозначно ответить на вопрос о влиянии толщины покрытия на величину МС при температурах $T > 50$ К. Наблюдаемое на рис. 4 различие в этой области температур, скорее всего, связано с погрешностью измерений. Таким образом, изменение толщины диэлектрического покрытия влияет на ТМС в значительно меньшей степени, чем на туннельное сопротивление.

Влияние толщины покрытия на коэрцитивную силу более заметно. Это видно как из таблицы, так и из результатов резистивных измерений (рис.3). Величины H_p ($\approx H_c$) образцов № 2 и № 3 близки. Однако образец № 3 с более толстым слоем диэлектрического покрытия Cr_2O_3 обладает несколько большей коэрцитивной силой, чем образец № 2. Из трех образцов наибольшее значение коэрцитивной силы H_c и величины H_p наблюдалось у образца № 1 с нестабилизированными диэлектрическими оболочками частиц CrO_2 . Возможно, это свидетельствует о более неоднородном состоянии образца № 1 и наличии больших внутренних напряжений. Данные, представленные в таблице, показывают, что H_c порошка № 4 из [5] намного меньше, чем у образцов, исследованных в настоящей работе. Образец № 4 обладал меньшей анизотропией формы и меньшей пористостью, чем образцы №№ 1, 2 и 3. Удельная поверхность этого образца была в 2.9 раз меньше, и составляла $10,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Это говорит о большей однородности образца и меньших внутренних напряжениях, препятствующих процессам перемагничивания.

ВЫВОД

Результаты магниторезистивных измерений трех разных типов образцов порошковой системы, состоящей из ФМ частиц CrO_2 игловидной формы, показали, что толщина диэлектрического покрытия частиц и свойства покрытия довольно сильно влияют на туннельное сопротивление и незначительно (но вполне заметно при низких температурах) на МС и коэрцитивную силу.

Туннельное сопротивление растет с увеличением толщины диэлектрического покрытия. Образец с естественным деградированным слоем обладает наиболее низким туннельным сопротивлением и демонстрирует переход диэлектрик-металл при повышении температуры.

Увеличение толщины диэлектрической прослойки затрудняет процессы перемагничивания в порошковых системах и приводит небольшому увеличению коэрцитивной силы. Однако более существенное влияние на процессы перемагничивания и величину H_c оказывает анизотропия формы и пористость образца.

Список литературы

1. Coey J.M.D. Powder magnetoresistance / J.M.D. Coey // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85, No. 5. – P. 5576–5581.
2. Coey J. M. D. Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 / J. M. D. Coey and M. Venkatesan // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91, No. 10. – P. 8345–8350.
3. Ziese M. Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides // Rep. Progr. Phys. – 2002. – V. 65, No. 2. – P. 143–249.
4. Coey J.M.D. Magnetoresistance of chromium dioxide powder compacts / J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L. Balcells and F.F. Putris // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80, No. 17. – P. 3815–3818.
5. Belevtsev B.I. Transport and magnetotransport properties of cold-pressed CrO_2 powder, prepared by hydrothermal synthesis / B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolowsky, E.Yu. Belyayev, A.A. Selutin // Journal of Alloys and Compound. – 2009. – V. 479, No. 1–2. – P. 11–16.
6. Белевцев Б.И. Магниторезистивные свойства пресованного порошка диоксида хрома, синтезированного гидротермальным методом / Б.И. Белевцев, Н.В. Далакова, М.Г. Осмоловский, Е.Ю. Беляев, А.А. Селютин // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73, вып. 8. – С. 1192–1195.

Далакова Н.В. Залежність магніторезистивних характеристик пресованих порошків CrO_2 від властивостей міжгранульних діелектричних прошарків / Н.В. Далакова, М.Г. Осмоловській, О.М. Осмоловська, Б.І. Белевцев, Є.Ю. Біляєв // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 88–95.

Досліджено резистивні, магніторезистивні і магнітні властивості трьох пресованих порошків CrO_2 , синтезованих гідротермальним методом з хромового ангідриду. Частинки порошку мали игловидну форму з середньою товщиною 22.9 нм і середньою довжиною 302 нм. Один з порошків складався з частинок, покритих природним деградованим шаром. Поверхня частинок двох інших порошків була покрита стабілізуючим шаром оксиду Cr_2O_3 різної товщини. Для всіх зразків при низьких температурах виявлено гігантський негативний магнітоопір (МО) і неметалічний температурний хід опору. Величина опору і МО залежала від товщини і якості міжгранульних діелектричних прошарків. При підвищенні температури МО швидко зменшувалася (до 0.9% при $T \cong 200$ K). Показано, що така поведінка МО є характерною для системи магнітних гранул з магнітним (спін-залежним) тунелюванням.

Ключові слова: гідротермальний метод, міжгранульні прошарки, тунельний опір.

Dalakova N.V. Dependence of magnetoresistive characteristics for pressed CrO₂ powders on the properties of intergranular dielectric layers / N.V. Dalakova, M.G. Osmolovsky, O.M. Osmolovskaya, B.I. Belevtsev, E.Yu. Beliayev // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 88-95.

We investigated resistive, magnetoresistive and magnetic properties of three pressed CrO₂ powders, synthesized of chromium anhydride by the hydrothermal method. The powder particles had a needle-like shape with an average thickness of 22.9 nm and average length of 302 nm. One of the powders consisted of particles coated with naturally degraded layer. The surface of particles in two other powders was coated with a stabilizing layer of Cr₂O₃ oxide with different thicknesses. For all the samples at low temperatures we observed the giant negative magnetoresistance (MR) and non-metallic temperature dependence of the resistance. The values of the resistance and MR depended on the thickness and quality of inter-crystalline dielectric layers. With rising temperature the MR rapidly decreased (to 0.9% at T ≅ 200 K). It is shown that such MR behavior is typical of systems of magnetic granuli with magnetic (spin-dependent) tunneling.

Keywords: Hydrothermal method, intergranular layer, tunneling resistance.

Поступила в редакцию 12.09.2011 г.

УДК 620.93; 621.05.03

ЛЕГИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ КОМПОНЕНТАМИ, ПОВЫШАЮЩИМИ СТЕПЕНЬ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ

Звягинцева А.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
ФГУП НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru*

В материале статьи рассмотрены вопросы легирования никеля бором с целью получения электролитических покрытий с определенным набором функциональных свойств. Дан анализ результатов исследований и высказано предположение о возможном механизме образования связи в электрохимической системе Ме - Н. Установлено, что энергия связи Ме - Н имеет целый спектр значений. Гидриды с малыми значениями энергии связи образуются в результате взаимодействия водорода с низко потенциальными дефектами в структуре металла. Проведен анализ неадекватности энергий связи Ме - Н для различных элементарных участков электрода, обусловленный их положением в электрохимической системе.

Ключевые слова: гидриды металлов, энергия связи, энергия переноса вещества, потенциал дефекта структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно нашим экспериментальным данным и результатам исследования других авторов [1–3] взаимодействие водорода с электролитическими металлами и сплавами зависит от ряда факторов. Во-первых, необходимостью протекания как минимум двух совместных реакций, а именно восстановлением на катоде металла и водорода. Во-вторых, взаимодействие определяется возможностью металла образовывать соединения с водородом. В-третьих, отсутствием в электролите компонентов исключающих возможность взаимодействия водорода с металлом (катодно-активные вещества).

Связи с вышеперечисленными факторами, следует обратить особое внимание и еще на одну причину, обуславливающую невозможность взаимодействия водорода с металлом. Это отсутствие дефектов в структуре металла. Вероятность образования соединений типа Ме - Н пропорционально количеству образующихся дефектов в структуре металла. В гальванических покрытиях к таким дефектам (несовершенствам структуры) можно отнести межзеренные границы, выход дислокаций на поверхность, зародыши центров кристаллизации и так далее. В конечном итоге, все они характеризуются различным значением потенциала и соответственно имеют различную вероятность образования соединений типа Ме - Н. Очевидно, применять в обычном смысле понятие «стехиометрия» для

гальванических покрытий неравномерно. Образование их связи с водородом имеет несколько иной смысл, чем для металлов, полученных по другим технологиям.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения покрытий Ni - В были использованы сульфатные электролиты состава [4] и режимы электролиза: рН = 3,5 – 4,5; $t_{\text{эл-га}} = 40 - 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $i_k = 1 - 4 \text{ А/дм}^2$; $\tau_{\text{эл-за}} = 20 \text{ мин}$; $d = 8 \text{ мкм}$. Определение экстрагируемого водорода проводилось методом вакуумной экстракции по определению остаточного давления в вакуумированной системе после низкотемпературного отжига $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Расчет содержания водорода в покрытиях Ni - В осуществляли по формуле:

$$V_{\text{H}_2} = 205 \cdot \Delta P / m \text{ (см}^3 \text{ / 100 г)},$$

где ΔP – разность давлений, мм. рт. ст.; m - масса образца, г; коэффициент 205 определяется конструктивными особенностями установки. Вес осадков составлял примерно 0,05 г. Ошибка опыта не более 5 -7 %. Весовым методом оценивали толщину покрытия и выход по току – кулонометрическим определением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что бор как легирующий компонент сплава оказывает сильное влияние на свойства образующегося материала [5]. В частности, при введении бора в Al и его сплавы повышается проводимость образующихся материалов. Установлено, что в этом случае уменьшается толщина оксидного слоя на Al. Интерес к бору как к легирующему компоненту, по-видимому, связан с его уникальными свойствами, способными оказывать влияние на структуру образующихся соединений. При взаимодействии с никелем бор также оказывает влияние на изменение целого ряда свойств получаемых материалов. В более ранних работах нами было установлено, что легирование электролитического никеля бором значительно увеличивает коррозионную стойкость, улучшает физико-механические свойства, такие как износостойкость, термостойкость, способность к пайке и сварке и ряд других показателей [6,7]. Например, в работе [7] было показано влияние бора на повышение микротвердости покрытий Ni - В, особенно при термообработке в диапазоне температур 300 - 500 $^{\circ}\text{C}$. Исследуя процесс электролитического получения сплава на основе компонентов никеля и бора, нами было установлено неадекватное влияние концентрации бора в электролите на содержание водорода в системе Ni - В. Аномальное уменьшение концентрации водорода в данной системе при относительно низкой концентрации бора в электролите (например, при концентрации борсодержащей добавки 0,01 г/л) по сравнению с никелем, предположительно вызвано изменением механизма электрокристаллизации никеля при таком соотношении компонентов. При дальнейшем увеличении концентрации бора в электролитическом Ni покрытии мы наблюдали повышение содержания водорода в образце. Восходящая ветвь кривой зависимости $V_{\text{H}_2} = f(C_{\text{бора}})$ очевидно, свидетельствует об увеличении числа дефектов на единицу объема образца за счет

увеличения числа центров зародышеобразования и выхода по току водорода с повышением концентрации бора в электролите и соответственно в покрытии. При этом было обнаружено, что электролитические сплавы Ni - В при повышенной концентрации бора склонны к образованию неустойчивых соединений Ni - Н, а возможно и В - Н, но их стехиометрия пока не изучена.

Для объяснения характера изменения этих свойств в электрохимической системе Ni - В рассмотрим процессы тепломассопереноса при ее образовании. Используя дифференциальные уравнения переноса энергии, энтальпии и массы вещества в общем случае для движущихся сред можно записать уравнение [8]:

$$dE_{\square} / dt = - E_{\square} \nabla \cdot \omega, \quad (1)$$

где $\nabla \cdot$ обозначает символ дивергенции, т.е. $\nabla \cdot \equiv \text{div}$; d/dt – полная производная, равная:

$$d/dt = \partial/\partial\tau + \omega \text{ grad} = \partial/\partial\tau + \omega \nabla \cdot,$$

где ω – скорость молярного (макроскопического) движения среды; E_{\square} – объемная плотность энергии; τ – время изменения энергии.

Приведенное выше уравнение характеризует перенос энергии вещества при формировании определенной металлической структуры, в составе которой могут находиться соединения типа $Me_m - H_n$, устойчивость которых зависит от энергии связи металл – водород.

Дифференциальное уравнение переноса всей массы системы имеет вид:

$$\partial\omega/\partial\tau = - \nabla \cdot \sum_{k=1}^N j_{mk}, \quad (2)$$

где ω – объемная концентрация вещества в системе; j_{mk} – удельный поток вещества k - компоненты.

Определение объемной концентрации вещества в системе производится по уравнению:

$$\omega = \sum_{k=1}^N \omega_k.$$

Полученная в итоге протекания процесса тепломассопереноса электрохимическая система может проявить склонность к неустойчивости (возможность релаксации энергии). Такой факт был обнаружен нами ранее в работах [9, 10], в которых было установлено, что свободное "течение" водорода из электрохимической системы Ni - В наблюдается уже при комнатной температуре, т.е. для нее соблюдается условие $\Delta G < 0$. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что энергия связи этих гидридов составляет не более 0,4 – 1,3 Дж/моль, что соответствует энергии связи Me - Н за счет процесса хемосорбции (и даже физической сорбции). В литературе отсутствуют сведения об образовании борогидридов никеля. Однако мы не исключаем возможность существования такого

соединения, полученного электрохимическим путем с общей формулой типа $Ni_n(BH_4)_{2m}$, где n, m – значения, определяющие кажущуюся стехиометрию данного соединения. Доказательством этого явления служит зависимость содержания водорода от величины времени, прошедшего после электролиза, которая приведена на Рис.1. Исходя из кривой, приведенной на Рис.1. можно сделать вывод, что водород образует соединения с малой энергией связи, которая разрывается и освобождает его в течение короткого времени ($\tau_{\text{разрыва}}$ от нескольких секунд до нескольких минут). Другой причиной образования непрочных связей $Me - H$ является уменьшение потенциальной энергии псевдоустойчивых структур в системе $Ni - B$, которые релаксируют в течение короткого времени.

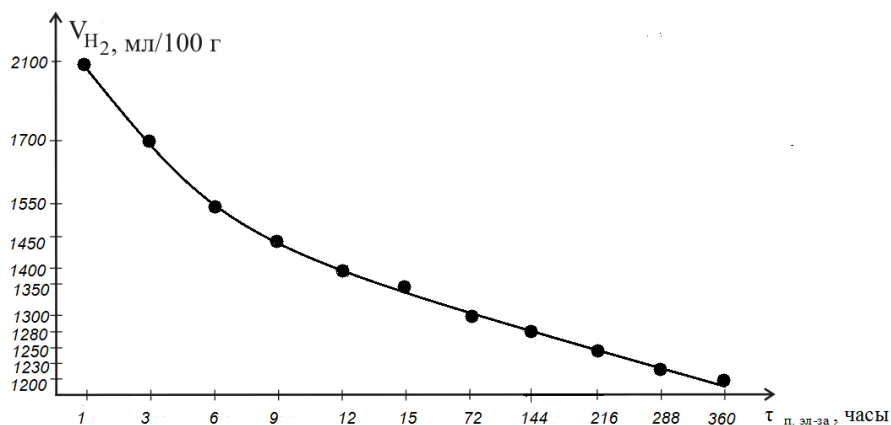


Рис.1. Зависимость содержания водорода от величины времени прошедшего после электролиза

Рассмотрим вероятность образования соединений $Me - H$ на электроде в зависимости от координат элементарного участка электрода. Например, для образца фрагмент 1 и фрагмент 2 мы получили различные результаты, т.к. условия их получения различны (рис. 2.). На Рис.2. представлен профиль сопряжения 2-х цилиндрических поверхностей, сечение которых представляет прямой угол. На данной зависимости показаны эпюры тока углового катода, который демонстрирует распределение тока для разных точек поверхности. Данное распределение тока характерно для постоянно токовых режимов электролиза. Недостатком такого режима питания электролитической ячейки является то, что в точке сопряжения ток практически равен нулю и восстановление металла в этом месте невозможно. Так, для образца фрагмент 1 имеем минимальное значение тока и, следовательно, концентрационные ограничения для формирования покрытия будут наименьшие, т.е. его параметры будут характеризоваться большей степенью однородности. Для образца фрагмент 2 значения тока выше, поэтому при его формировании вполне возможны диффузионные ограничения, связанные не только с изменением концентрации электролита в приэлектродном слое, но и с повышением pH_s и температуры прикатодного слоя. Связи с этим, образец фрагмент 2 будет иметь не

только иную структуру, но и отличаться концентрацией водорода, а в конечном итоге в структуре металла могут появиться инородные включения на основе гидроксосоединений (твердые гидроксиды). Поэтому, для образца фрагмент 2 характерно наличие большего числа неоднородностей структуры, а соответственно увеличивается число возможных сочетаний значений потенциалов восстанавливающихся ионов и дефектов структуры, обусловленных этими неоднородностями. Опыт наблюдения за такими аномальными участками поверхности (наличие краевого эффекта, острых выступов, резких переходов границ) показал, что для элементарных участков таких покрытий характерно проявление специфических свойств таких как водородная хрупкость, малая коррозионная стойкость и т.д. Очевидно, что для этих участков электрода повышается вероятность образования соединений $Me - H$ с малой энергией связи, которые и обуславливают свободное течение водорода из образца при комнатных температурах.

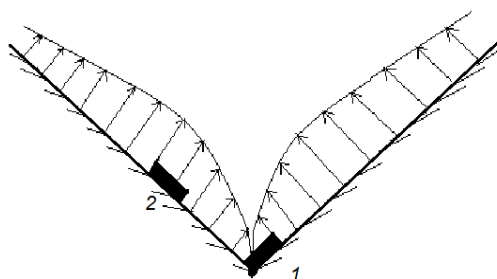


Рис.2. Эпюра тока углового катода

ВЫВОД

Перспектива использования бора для легирования других металлов наиболее оптимальна для элементов подгрупп ванадия и титана. Соединения этих элементов могут быть использованы для хранения водорода. Большинство работ по созданию материалов, имеющих высокую степень поглощения водорода, посвящено исследованию сплавов, указанных выше элементов, содержащих небольшое количество лигатуры редкоземельных элементов [11]. Однако, перспективность развития этой технологии не вполне реальна вследствие недостаточного природного ресурса этих элементов. Для сплавов на основе никеля с точки зрения увеличения водородопоглощения предпочтительно использование импульсных режимов электролиза с относительно высокой частотой следования импульсов и их большой скважностью. Было установлено, что предельные частоты получения никеля лежат в диапазоне до 50 кГц, а скважность Q изменяется от 1 до 10 [12]. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что число центров кристаллизации для этих режимов может быть резко увеличено, а за счет этого возрастет протяженность межзеренных границ, которые и служат основными точками образования связей $Me - H$. Подтверждением нашего предположения, является тот факт, что металлы, не имеющие явно выраженной кристаллической структуры (аморфное состояние с

наличием островковых зон) поглощают значительное количество водорода [13]. Таким образом, повышение водородопоглощения можно достичь, варьируя концентрациями легирующего компонента (бора) или параметрами импульсного тока.

Список литературы

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. / Галактионова Н.А. – М.:Изд-во «Металлургия», 1967. 303 с.
2. Взаимодействие водорода с металлами / Н.А. Галактионова В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова [и др.] // М.: Наука, 1987. – 296 с.
3. Полторацкий Л.М. Водород в сталях и сплавах (Современное состояние вопроса). / Л.М. Полторацкий, В.Е. Громов, В.Я. Чинокалов // Новокузнецк: Изд – во ГОУВПО «СибГИУ», 2008. – 162 с.
4. Звягинцева А.В. Пат. № 2124072 Россия. Электролит для электрохимического осаждения функциональных покрытий Ni-B. / А.В.Звягинцева, А.И. Фаличева // Заявка №93036355/02. Опубл. 27.12.98. Бюл. № 36.
5. Бор. Получение, структура и свойства. Материалы IV Международного симпозиума по бору. / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. М.: Изд – во «Наука». 1974. – 268 с.
6. Звягинцева А.В. Особенности влияния бора на наводороживание и коррозионно-электрохимическое поведение никелевых пленок. Водородная экономика и водородная обработка материалов. / А.В. Звягинцева //Труды Пятой Международной конференции «ВОМ – 2007». Донецк: ДонНТУ. 2007. С. 418–422.
7. Звягинцева А.В. Физико-механические свойства никелевых покрытий, легированных бором / А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева // Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: 1997. – Т. 5, № 2. – С. 24–29.
8. Лыков А.В. Теория переноса энергии и вещества / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов // Изд–во: Академии наук БССР Минск, 1959. – 331 с.
9. Звягинцева А.В. Кинетика процессов электрохимического наводороживания металлов в присутствии бора / А.В. Звягинцева, А.Л. Гусев, Ю.Н. Шалимов // Альтернативная энергетика и экология – 2009. – № 4 (72). – С. 20–27.
10. Zvyagintseva A.V. Increase of solubility of hydrogen of in electrolytic alloys Ni-B / A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems - Springer, 2011. – P. 519–528.
11. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. / В.С. Постников // М.: Изд-во «Металлургия», 1969. – 332 с.
12. Шалимов Ю.Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе : Дисс. д.т.н. / Ю.Н. Шалимов – Иваново, 2007. – 354 с.
13. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Худзимори, К. Хасимото // Изд-во: М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

Звягинцева А.В. Легування електролітичних сплавів компонентами, що підвищують ступінь поглинання водню / А.В. Звягинцева, Ю.М. Шалимов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 96-102.

У матеріалі статті розглянуті питання легування нікелю бором з метою отримання електролітичних покриттів з певним набором функціональних властивостей. Поданий аналіз результатів досліджень та висловлено припущення про можливий механізм утворення зв'язку в електрохімічній системі Me - H. Встановлено, що енергія зв'язку Me - H має цілий спектр значень. Гідриди з малими значеннями енергії зв'язку утворюються в результаті взаємодії водню з низько потенційними дефектами в структурі металу. Проведено аналіз неадекватності енергій зв'язку Me - H для різних елементарних ділянок електрода, обумовлений їх положенням в електрохімічній системі.

Ключові слова: гідриди металів, енергія зв'язку, енергія переносу речовини, потенціал дефекту структури.

Zvyagintseva A.V. Doping electrolytic alloy by components raising degree of hydrogen absorbtion / A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 96-102.

In paper material questions of alloying of nickel by a pine forest for the purpose of reception of electrodeposited coatings with a certain set of functional properties are considered. The analysis of results of researches is given and the assumption of the possible mechanism of formation of communication in an electrochemical system of Me - N. It is found that the binding energy of Me - H has the whole spectrum of values. Hydrides with small values of a binding energy are formed as a result of interacting of hydrogen with low potential defects in metal structure. The inadequacy analysis energy communications of Me - H for various elementary sections of the electrode, caused by their rule in an electrochemical system is carried out.

Keywords: hydrides of metals, a binding energy, energy of carrying over of substance, potential of defect of structure.

Поступила в редакцию 17.09.2010 г.

УДК 620.93

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА С ОГРАНИЧЕННЫМ ЧИСЛОМ ВОДОРОДНЫХ ЛОВУШЕК

Звягинцева А.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
ФГУП НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru*

В работе проводится анализ теоретических и практических результатов по исследованию процессов наводороживания. Высказано предположение о возможности формирования металлических структур с определенной концентрацией дефектов, по которым возможно взаимодействия металла с водородом с целью его безопасного хранения в металлгидридной форме. Показано, что основные положения феноменологической теории находятся в соответствии с большинством экспериментальных данных полученных нами в ходе работ по изучению наводороживания электролитических покрытий.

Ключевые слова: наводороживание электролитических покрытий, дефекты структуры, водородные ловушки, экстракция, феноменологическая теория.

В последнее время вопрос о наводороживании металлов и сплавов вызывает интерес по двум разнонаправленным позициям: с одной стороны, наводороживание металлов ухудшает их структуру, вызывая водородную хрупкость; с другой стороны, взаимодействие водорода с металлами является предметом исследования для большой группы ученых, работающих в области создания водородных аккумуляторов. Поэтому, в данной работе предпринята попытка обобщить некоторые материалы по особенностям поведения водорода в структуре электролитических покрытий. Кроме того, мы стремились сопоставить результаты, полученные другими авторами с опытными данными наших исследований.

Известно, что взаимодействие атомов водорода с металлами происходит по дефектам структуры [1]. Для электролитических металлов и сплавов такими дефектами могут быть границы зерен, выходящие на поверхность дислокации, а также границы блоков отдельных кристаллитов. Энергия взаимодействия атома водорода с металлом в этом случае определяется величиной потенциала дефекта. Можно считать, что вероятность образования соединения Me-H пропорционально плотности поляризующую тока и в сильной степени зависит от кислотности электролита и наличия поверхностно-активных веществ. В общем случае, число дефектов может быть определено выражением:

$$nd \equiv k \cdot i_k \cdot C_{\text{пав}} \cdot f(\text{pH}),$$

где nd – число дефектов; k – коэффициент пропорциональности зависит от природы электролита; $C_{\text{пав}}$ – концентрация поверхностно-активных веществ в электролите; i_k – катодная плотность тока; $f(\text{pH})$ – функциональная зависимость от pH.

Ранее проведенные нами опыты показывают [2], что зависимость числа дефектов в структуре металла от температуры имеет неоднозначный характер, который учитывает коэффициент k . Так, для процессов никелирования из сульфатных и хромирования из стандартных электролитов повышение температуры электролита приводит к снижению степени наводороживания [3]. Однако, дефектность металлической структуры при этом не уменьшается. По всей вероятности такую закономерность можно объяснить улучшением условий десорбции водорода с поверхности катода при повышении рабочей температуры электролита. В процессе эксперимента было установлено также, что введение в состав раствора стандартного электролита хромирования борфторида натрия NaBF_4 степень поглощения водорода повышается. Нами была предпринята попытка связать механизм процесса наводороживания с изменением температуры в зоне реакции в процессе электрокристаллизации металлической фазы. Косвенные расчеты показывают, что температура в зоне взаимодействия значительно выше, чем средняя в объеме электролита. Нами было установлено, что в процессе изучения термокинетики в растворах сернистого хрома наблюдалось образование конденсата на поверхности стекла, находящегося вблизи поверхности электролита. Хотя, измеряемая температура в прикатодном слое составляла всего 60 °С. Превышение ее (температуры прикатодного слоя) относительно средней в объеме электролита составляло примерно 40 °С. По всей вероятности, зафиксировать точку кипения не удавалось из-за несовершенства конструкции датчика температуры, который фиксировал интегральное изменение температуры в определенной зоне около катодного пространства. Впоследствии при усовершенствованной методике определения температуры через параметры режимов электролиза нами было установлено, что ΔT_s (температура приэлектродного слоя) может достигать значений, лежащих выше точки кипения электролита. Поэтому наше предположение, что образование металлической фазы на катоде может происходить из парогазовой системы, не лишено оснований.

Характер изменения температуры определяется i_k , но не зависимо от природы электролита кривые $\Delta T = f(i_k)$ имеют вид экспоненты насыщения. Они могут быть описаны полиномом n – степени вида:

$$\Delta T = A_0 + B \cdot i_k + C \cdot i_k^2 + \dots + M \cdot i_k^n,$$

где i_k – плотность поляризующего тока, ΔT – повышение температуры в приэлектродном слое, A_0, B, C, M – коэффициенты полинома.

Физический смысл коэффициентов полинома сложно объяснить с позиций закономерностей, поэтому нами была предложена аналитическая формула, связывающая значение превышения температуры с технологическими параметрами процесса. Общий вид этого выражения представлен формулой:

$$\Delta T_k = \tau_{\text{эл-за}} / a + (1/i_k) \cdot \tau_{\text{эл-за}}$$

где a – коэффициент берётся из номограмм. Номограммы имеют линейную зависимость от плотности тока при различном времени проведения электролиза. Следует отметить, что определённые таким образом, значения температуры представляют собой интегрированную величину и не оценивают истинную температуру непосредственно в зоне реакции, но, тем не менее, позволяют экспериментально оценить величину теплового потока для расчёта тепломассопереноса с учётом эффектов тепловыделения.

К подобному выводу пришли известные электрохимики Р.Р. Догондзе и В.Г. Левич, применив для описания этого механизма квантово-механический метод. Было установлено также, что на процесс формирования структуры электролитического хрома и никеля сильное влияние оказывает форма поляризующего тока. Например, при поляризации электрохимической ячейки импульсным униполярным током с использованием остаточного напряжения (фоновое тока) при частотах следования импульса 25 – 75 Гц и скважности $Q = 2$ удалось получить покрытие с наименьшей степенью наводораживания. При этом в структуре металла практически отсутствуют закрытые каналы (потенциальные водородные ловушки). О чем свидетельствует полная экстракция водорода при низкотемпературном отжиге в вакууме ($t_{\text{отж.}} = 200$ °C). На практике мы имеем случаи, когда водород не может быть экстрагирован полностью из объема образца. Зафиксировать это можно только используя метод внутреннего трения в интервале температур близких к жидкому гелию (≈ 4 К), когда молекулярный водород переходит в твердофазную систему. В этом состоянии ему соответствует пик на кривой зависимости $Q^{-1} = f(T)$. Для технологии получения материалов с высокой степенью растворения водорода необходимо выполнить еще одно условие, а именно создать металлическую структуру, внутри которой система должна иметь сочетание n – количества водородных ловушек.

Другими словами должно соблюдаться условие равно потенциальности энергии для водородных ловушек, через которые проходит атом водорода, перемещаясь из наиболее удаленной области от определенной точки объема образца к выходу на поверхность. Можно записать это условие: $\Pi_1 = \Pi_2$, согласно работе [4]. Такое условие трудно выполнимо в реальных системах, и поэтому на перенос вещества должна быть затрачена энергия, общее значение которой определится по формуле:

$$dQ = T \cdot dS = dE + p \cdot dV - \sum_k \mu_k \cdot dv_k, \quad (1)$$

где k – обозначает номер компоненты вещества, участвующего в массообмене.

В данном случае под k следует понимать не разные компоненты системы, а водород, находящийся в ловушках с разными уровнями энергии связи водород – металл. В отдельных случаях система может быть реализована таким образом, что делокализованные атомы водорода могут оказаться в условиях, когда наиболее вероятным может стать процесс их дезинтеграции (образование молекулы). В этом случае транспорт водорода будет описываться уже другими уравнениями, поскольку здесь существует переход к системам макромира. Энергия системы будет изменяться, и это изменение может быть определено согласно выражению:

$$\int_{(V)} \partial E_{\square} / \partial \tau \cdot dV = - \int_{(A)} (j_e)_n \cdot dA, \quad (2)$$

где E_{\square} - объемная концентрация энергии; τ - время изменения энергии; V - объем элементарного участка системы, включающего определенное число водородных ловушек.

$$j_e = dE / A \cdot d\tau, \quad (3)$$

где j_e - удельный поток энергии; n - индекс обозначает нормаль к изопотенциальной поверхности; A - изопотенциальная поверхность, т.е. поверхность, имеющая одинаковый потенциал переноса.

Уравнение (2) отражает состояние системы в идеальной форме и при переходе к реальной картине необходимо воспользоваться другими системами описания поведения атома (атомов – потенциальных ловушек). В частности, математическим аппаратом в феноменологической теории И.Н. Бекмана [5]. На практике имеют место случаи, когда потенциальные водородные ловушки не оказывают влияние на скорость и глубину процессов экстракции водорода при термодиффузии. Подобные случаи описаны в работах [6, 7]. На Рис.1. представлен вид предварительно электролитическим методом наводороженного образца. Степень насыщения водородом этого образца велика, что он представляет собой легко деформированную гибкую структуру (позиция 1, рис.1.). При дальнейшей полной экстракции из него водорода форма образца принимает вид 2. Вторичным наводороживанием образца электролитическим способом можно опять достичь состояния образца позиции 1. Число циклов при этом может быть ограничено только за счет изменения металлической структуры самого образца. Например, механическая деформация с наличием остаточных напряжений или высокотемпературным отжигом, при котором изменяется не только потенциальная энергия ловушек, но и может произойти их ликвидация.

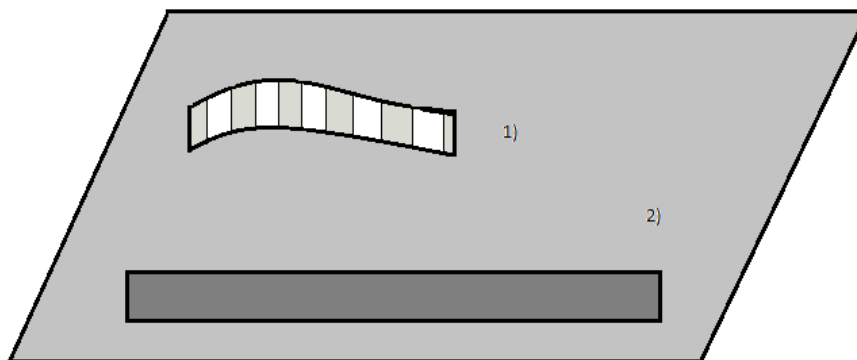


Рис. 1. Образцы ленты из Ni:1. Наводороженный образец; 2. Исходный образец

В работе [5] приводится феноменологическая теория диффузии водорода с описанием видов водородных ловушек и математическим обоснованием их работы. Автор делает важные выводы, согласно которым растворимость и диффузия водорода зависят от структурных неоднородностей металла. При этом параметры переноса газа должны отражать не столько свойства самого металла, сколько особенности микроструктуры, возникшие в ходе термической или механической обработки образца. Действительно, между данными различных авторов о поведении водорода даже в чистых металлах обнаруживаются существенные расхождения, далеко превосходящие ошибки эксперимента. Накопление газообразных примесей – одно из основных свойств ловушек – должно приводить к возникновению локальных неоднородностей в распределении водорода в дефектном металле. Следует отметить, что не во всех металлах дефекты действуют как ловушки. Например, в таких металлах, как Cu и Pd, скоплений водорода не наблюдалось. В данной работе [5] рассмотрены ловушки, возникающие в структуре металлов, полученных металлургическим способом. Имеется принципиальное различие между металлами, полученными при электрокристаллизации из водных растворов электролитов и вышеупомянутыми. В частности было установлено, что многие параметры (плотность, удельная электропроводность, и степень наводороживания) довольно сильно различаются для металлов различных способов производства. Например, поглощение водорода (растворимость) в электролитических металлах может на порядки отличаться от структур полученных методом металлургии. Исследование вторичного наводороживания электролитического Cr покрытий показало, что устойчивость образующихся дефектов по которым возможно образование связей Me - H сохраняется вплоть до температур 600 °C (точка рекристаллизации) [1]. Связи с этим необходимо более детальное уточнение механизмов взаимодействия металл – водород в покрытиях, получаемых методом электрокристаллизации при различных режимах электролиза.

ВЫВОД

По результатам нашего эксперимента и теоретическим обоснованиям, приведенным в других работах, можно сделать заключение, что формируемые в процессе электрокристаллизации водородные ловушки сохраняют свой потенциал и способны удерживать водород при многократном образовании связи Me - H вплоть до температуры рекристаллизации. Воспроизводимость результатов с достаточной степенью достоверности позволяет сделать вывод о том, что потенциальные ловушки в электролитических покрытиях являются как правило, исключаящими возможность удержания водорода в молекулярной форме в покрытии при осуществлении процессов термодиффузии.

Список литературы

1. Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома : Автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук. / Э.А. Гранкин – Воронеж: ВПИ., 1973. – 16 с.

2. Звягинцева А.В. Кинетика процессов электрохимического наводороживания металлов в присутствии бора / А.В. Звягинцева, А.Л. Гусев, Ю.Н. Шалимов // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 4 (72). – С. 20–27.
3. Zvyagintseva A.V. Increase of solubility of hydrogen of in electrolytic alloys Ni-B / A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems - Springer, 2011. – P. 519–528.
4. Лыков А.В. Теория переноса энергии и вещества / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов // Изд-во: Академии наук БССР Минск, 1959. – 331 с.
5. Спивак Л.В. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах / Л.В. Спивак, Н.Е. Скрябина, М.Я. Кац // Пермь: Изд – во Пермского университета, 1993. – 344 с.
6. Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах. С.143–177. В кн. Взаимодействие водорода с металлами / В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова [и др.] – М.: Наука, 1987. – 296 с.
7. Гельд П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов. Гидриды переходных металлов / П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачева // М.: «Наука. Главная редакция физико-математической литературы», 1985. – 232 с.

Звягинцева А.В. Технологія отримання металевих структур для зберегання водню з обмеженим числом водневих пасток / А.В. Звягинцева, Ю.М. Шалимов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 103-108.

У роботі проводиться аналіз теоретичних і практичних результатів з дослідження процесів накопичення водню. Висловлено припущення про можливість формування металевих структур з певною концентрацією дефектів, за якими можливе взаємодія металу з воднем з метою його безпечно зберігання в металогідридній формі. Показано, що основні положення феноменологічної теорії знаходяться у відповідності з більшістю експериментальних даних отриманих нами в ході робіт з вивчення накопичення водню електролітичних покриттів.

Ключові слова: накопичення водню електролітичних покриттів, дефекти структури, водневі пастки, екстракція, феноменологічна теорія.

Zvyagintseva A.V. Technology of metal structures preparing for hydrogen storage with the limited number of hydrogen traps / A.V. Zvyagintseva, Yu.N. Shalimov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 103-108.

The analysis of theoretical and practical results on research of processes hydrogen saturation is in-process carried out. The assumption of possibility of formation of metal structures with certain concentration of defects on which it is possible interacting of metal with hydrogen for the purpose of its safety storage in metalhydride to the form is come out. It is shown that phenomenological theory substantive provisions are according to the majority of experimental data gained by us during works on studying hydrogen saturation electrodeposited coatings.

Keywords: hydrogen saturation electrodeposited coatings, defects of structure, hydrogen traps, extraction, and phenomenological theory.

Поступила в редакцію 17.09.2010 г.

УДК 661.183.124

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) НА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н.

*Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия
E-mail: naivanskaya@yandex.ru*

Для процесса адсорбции катионов никеля(II) и меди(II) на нативной опоке и комбинированном сорбенте определены порядок реакции, скорость реакции и константы скорости реакции. Выявлена зависимость скорости реакции от используемого сорбента и адсорбируемого катиона.

Ключевые слова: адсорбция, природные сорбенты, опока, изотерма адсорбции, скорость реакции, константа скорости реакции, порядок реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционная очистка имеет ряд существенных преимуществ перед другими физико-химическими методами и может быть технически целесообразной и экономически выгодной при создании замкнутых водооборотных систем промышленных предприятий. Эффективность сорбции обусловлена отсутствием вторичных загрязнений, простотой реализации и обслуживания, возможностью управления процессом, отсутствием потребности в реагентах. Однако сорбционный метод является перспективным при условии, что применяемый в технологическом процессе очистки адсорбент способен длительное время выполнять свои функции водоочистителя. Основная практическая задача при очистке сточных вод от загрязнений состоит в подборе адсорбентов, сочетающих невысокую стоимость и достаточную глубину очистки. Природные местные сорбенты – экологически чистое, доступное сырье, в десятки раз дешевле искусственных адсорбентов. Низкая стоимость сорбента позволяет применять деструктивную адсорбцию – уничтожать извлеченные из сточных вод вещества вместе с адсорбентом. Поэтому в процессе очистки воды можно исключить стадию регенерации, и тем самым упростить ее [1–3].

В работе моделировали процесс очистки сточных вод от катионов меди(II) и никеля(II) с использованием в качестве сорбента природного материала опоки. Опока – крепкая тонкопористая порода с плоскораковистым или неровным изломом, от палевых до темно-серых, почти черных тонов, сложенная в основном опаловым кремнеземом. Опока не размокает в воде, её особенностями являются мезопористая структура (объем переходных пор равен половине общего объема, размер основного количества пор $2r_{эфф} = 6,0–10,0$ нм) и высокая механическая устойчивость. Опоки отличаются повышенным содержанием Fe_2O_3 и MgO . Примерный состав опок: SiO_2 – 75-80%; Al_2O_3 – 23-18%; Fe_2O_3 – 0,5-1%; H_2O – 0,2-

0,5%; СаО – 1-1,2% [4–6]. Отработанная опока может быть использована как активная добавка к цементам для устранения вредного влияния гидроксида кальция, образующегося в процессе твердения цемента, или в дорожном строительстве. В последни

В последние годы большой интерес вызывает изучение возможности использования в процессах очистки технологических и сточных вод сорбентов природного происхождения, свойства которых могут быть улучшены путем модифицирования несложными и недорогими способами. В данной работе изучали возможность использования комбинированного сорбента, состоящего из двух природных материалов. К исследуемой нативной опоке добавляли 10% другого природного сорбента (обозначим его как ДКТ), таким образом, получался комбинированный природный сорбент. Влияние добавки определяли, сравнивая полученные равновесные концентрации, величину адсорбции, степень извлечения катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} из растворов на исходной и комбинированной опоке.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Определение эффективности сорбционной очистки воды от катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} проводили с использованием модельных растворов сульфата никеля(II) и сульфата меди(II) с концентрациями катионов от 1 мг/л до 200 мг/л. Сорбция катионов проводилась в статическом режиме при соотношении твёрдой и жидкой фаз 1:100. С качестве сорбента использовали опоку с размером зерен 1-2 мм как нативную месторождений Ульяновской области (Россия), так и комбинированную (с добавлением 10% ДКТ). В процессе исследований рН в растворах не корректировался. Концентрацию ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} определяли до и после процесса сорбции в зависимости от времени контакта сорбента с раствором и концентрации исходного раствора.

Для определения кинетики (вида кинетического уравнения и порядка реакции) процесса сорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} 0,5 г сорбента приводили в контакт с раствором сульфата никеля(II) или меди(II) с концентрацией раствора 50 мг/л и определяли концентрацию катионов данных металлов в растворе через определенные промежутки времени.

Концентрацию катионов металлов определяли на спектрометре ELAN 9000 Perkin Elmer SCIEX.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количественно адсорбция (Γ) определяется избытком вещества на границе раздела фаз по сравнению с равновесным количеством данного вещества в растворе. Сравнивая значения исходной концентрации катиона в растворе с остаточной концентрацией ионов металла после контакта раствора с сорбентом, можно сделать вывод об адсорбционной способности данного иона на исследуемом сорбенте и свойствах самого сорбента [3, 7].

Экспериментально величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте вычисляли по уравнению (1):

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх.}} - C_{\text{равн.}}) \cdot V_{\text{раствора}}}{m_{\text{сорбента}}} \quad (1)$$

где $C_{\text{исх.}}$ – исходная концентрация катионов никеля(II) или меди(II) в растворе, ммоль/л; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация катионов никеля(II) или меди(II) в растворах после процесса сорбции, ммоль/л; $V_{\text{раствора}}$ – объем раствора, л; $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

По полученным экспериментальным данным рассчитана адсорбция (Γ) ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} из растворов их сульфатов с разной исходной концентрацией на нативной опоке (рис 1) и комбинированном сорбенте (рис. 2) и построены изотермы адсорбции.

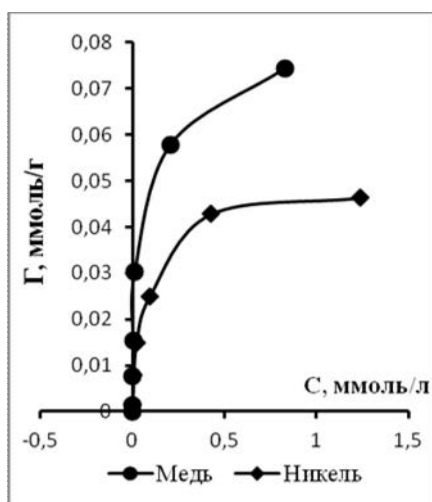


Рис. 1. Изотермы сорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} на нативной опоке.

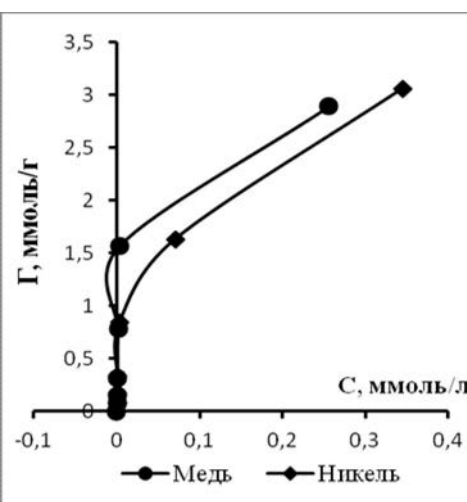


Рис. 2. Изотермы сорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} на комбинированном сорбенте.

Из графиков на рисунках 1 и 2 видно, что величина адсорбции катионов Cu^{2+} имеет более высокие значения по сравнению с величиной адсорбции катионов Ni^{2+} и на нативной опоке, и на комбинированном сорбенте.

Для процесса, протекающего на комбинированном сорбенте, величина адсорбции и для катионов меди(II) и для катионов никеля(II) имеет более высокие значения по сравнению с величиной адсорбции на исходной опоке.

Для определения максимальной адсорбции исследуемых катионов строили графики в координатах $1/\Gamma - 1/C$ и определяли значение максимальной адсорбции, которая соответствует полному насыщению поверхностного слоя (табл. 1). По полученным результатам видно, что и на исходной опоке и комбинированной опоке более высокие значения величины адсорбции и степени очистки растворов получены для катионов Cu^{2+} по сравнению с катионами Ni^{2+} .

Таблица 1
Значение максимальной адсорбции катионов никеля(II) и меди(II) на
нативной опоке и комбинированном сорбенте

Извлекаемый катион	Никель		Медь	
	нативная	комбинированная	нативная	комбинированная
$\Gamma_{\text{макс.}}$, ммоль/г	0,029	4,4	0,085	19,2
Интервал изменения степени очистки с увеличением $C_{\text{исх.}}$ раствора от 1 до 200 мг/л	96–12	99–89	97–41	99–92

В растворах сульфата меди(II) после контакта их с сорбентом (независимо от вида сорбента) получены более низкие значения равновесной концентрации катионов Cu^{2+} по сравнению с равновесной концентрацией катионов Ni^{2+} в растворах сульфата никеля(II) для одних и тех же концентраций катионов металлов в исходных растворах. То есть степень извлечения из раствора катионов выше для Cu^{2+} , чем для Ni^{2+} .

О скорости процесса адсорбции можно судить по скорости уменьшения концентрации катионов никеля(II) или меди(II) в растворе во времени. По результатам, полученным в результате эксперимента (рис.3), можно сделать вывод, что скорость процесса адсорбции на комбинированном сорбенте выше, чем скорость адсорбции на исходной опоке. Вид зависимости концентрации реагирующего вещества от времени обуславливается порядком реакции. Для реакции первого порядка характерна линейная зависимость логарифма концентрации от времени (рис. 4)

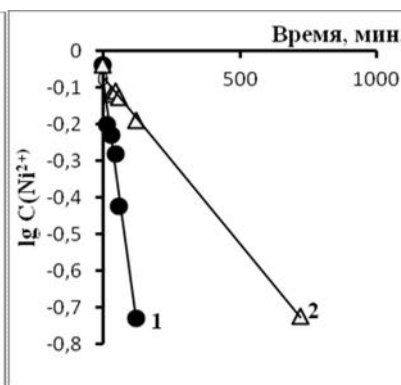
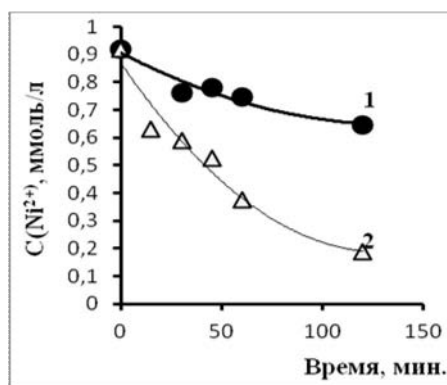


Рис. 3. Изменение концентрации катионов Ni^{2+} во времени: 1- сорбент опока; 2- комбинированный сорбент.

Рис.4. Зависимость $\lg C(\text{Ni}^{2+})$ от времени: 1- опока; 2 – комбинированный сорбент.

Следовательно, процесс адсорбции катионов никеля(II) на исследуемых сорбентах относится к реакциям первого порядка. Константа скорости, вычисленная графическим методом из соотношения $k=2,303tga$, для процесса сорбции на опоке равна 0,0021, а на комбинированном сорбенте – 0,0127. Таким образом, скорость извлечения катионов Ni^{2+} на комбинированном сорбенте практически в 6 раз выше по сравнению со скоростью процесса адсорбции на нативной опоке.

Значения константы скорости реакции, полученные графическим и расчетным методом, имеют близкие значения. Аналогичные результаты получены для процесса адсорбции катионов Cu^{2+} из раствора сульфата меди(II). Процесс адсорбции катионов меди(II) также более активно протекает на комбинированном сорбенте по сравнению с исходной опокой. По результатам эксперимента установлено, что адсорбция катионов меди(II) по сравнению с адсорбцией катионов никеля(II) протекает с большей скоростью (рис. 5). Процесс адсорбции катионов меди(II) на исследуемых сорбентах также относится к реакциям первого порядка (рис. 6). Для процесса адсорбции ионов Cu^{2+} получена более высокая степень очистки раствора за более короткий срок.

Степень извлечения катионов никеля(II) из раствора, равная примерно 80 %, на комбинированном сорбенте достигается через 2 часа, на нативной опоке – через 3,5 часа.

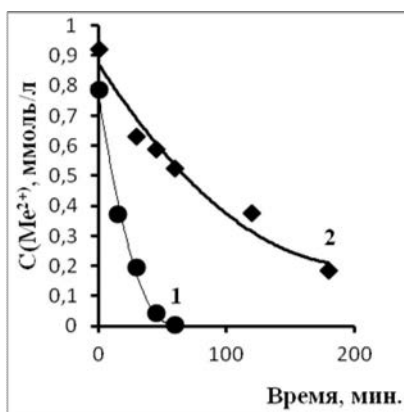


Рис. 5. Изменение концентрации катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} во времени на комбинированном сорбенте: 1- медь(II); 2-никель(II).

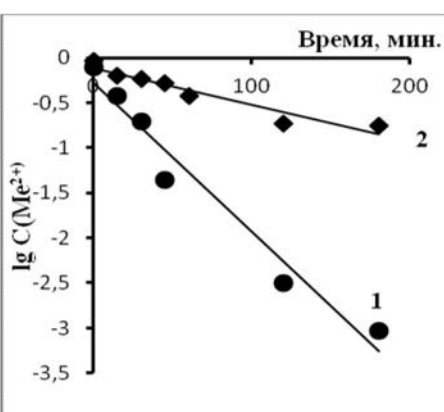


Рис.6. Зависимость lgC от времени: 1- медь(II); 2 –никель(II).

Степень извлечения катионов меди(II) из раствора на комбинированном сорбенте через час равна примерно 99 %, а катионов никеля(II) – 60 %. Константа скорости, вычисленная графическим методом из соотношения $k=2,303tga$, для процесса сорбции катионов Cu^{2+} на комбинированном сорбенте равна $0,037\text{ с}^{-1}$, что почти в 3 раза выше по сравнению константой скорости катионов Ni^{2+} .

ВЫВОД

Величина адсорбции катионов Cu^{2+} и на нативной опоке и на комбинированном сорбенте имеет более высокие значения по сравнению с величиной адсорбции катионов Ni^{2+} для одних и тех же исходных концентраций. Более высокая степень очистки раствора получена из растворов сульфата меди(II).

Независимо от вида используемой в эксперименте опоки скорость процесса адсорбции катионов Cu^{2+} выше, чем скорость адсорбции катионов Ni^{2+} .

Процесс адсорбции катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} независимо от вида сорбента относится к реакциям первого порядка.

С большей скоростью протекает процесс адсорбции катионов меди(II) и характеризуется более высоким значением константы скорости реакции.

Величина адсорбции и скорость реакции и для катионов Ni^{2+} и для катионов Cu^{2+} имеет более высокие значения при использовании комбинированного сорбента.

Список литературы

1. Когановский А. М. Адсорбционная технология очистки сточных вод / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, И.Г. Рода, Р.М. Маруговский // Киев: Техніка, 1981. – 175 с.
2. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов // Л.: Химия, 1982. – 168 с.
3. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод : справочное пособие / А.И. Жуков, И.Л. Монгайт, И.Д. Родзиллер // М.: Стройиздат, 1977. – 204 с.
4. Дистанов У.Г. Минеральное сырье. Опал-кристаллитовые породы : справочник / У.Г. Дистанов // М.: Геоинформмарк, 1998. – 27 с.
5. Дистанов У.Г. Сорбенты природные: справочник / У.Г. Дистанов, Т.П. Конюхова // М.: Геоинформмарк, 1999. – 42 с.
6. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства / В.С. Комаров // Минск: Наука и техника, 1977. – 324 с.
7. Зимон А.Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко // М.: АГАР, 2001. – 320 с.

Калюкова Є.М. Дослідження процесу адсорбції катіонів нікелю (II) та міді (II) на природних сорбентах / О.М. Калюкова, Н.М. Іванська // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 109-114.

Для процесу адсорбції катіонів нікелю (II) та міді (II) на нативній опоці і комбінованому сорбенті визначені порядок реакції, швидкість реакції і константи швидкості реакції. Встановлена залежність швидкості реакції від сорбенту, що використовується та катіона, що адсорбується.

Ключові слова: адсорбція, природні сорбенти, опока, ізотерма адсорбції, швидкість реакції, константа швидкості реакції, порядок реакції.

Kaljukova E.N. Studies of the adsorption process of nickel (II) and copper (II) cations by natural sorbents / E.N. Kajukova, N.N. Ivanskaya // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 109-114.

The reaction order, reaction rate and reaction rate constants of the process of adsorption of nickel (II) and copper (II) cations by the natural opoka and composite sorbent are determined. The dependence of reaction rate on the used sorbent type and adsorbed cation is revealed.

Keywords: adsorption, natural sorbents, opoka, adsorption isotherm, rate of reaction, reaction rate constant, reaction order.

Поступила в редакцію 21.09.2011 г.

УДК 678.02:66.095.3; 678.01:53

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН «ПОЛИКОН» ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Кардаш М.М., Александров Г.В., Вольфович Ю.М.

*Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического
университета, Энгельс, Россия
E-mail: kardash@techn.sstu.ru*

Описаны основные преимущества метода поликонденсационного наполнения для получения мембран, предложен способ его усовершенствования путем использования в качестве армирующей системы ткани из новолачных фенолформальдегидных волокон, представлены основные свойства ткани, приведены результаты ее влияния на свойства композиционных гетерогенных мембран «Поликон К».
Ключевые слова: поликонденсационное наполнение, гетерогенная мембрана, электродиализ.

Во многих отраслях промышленности мембранные технологии доказали своё преимущество по сравнению с традиционными технологиями очистки, разделения, обессоливания и концентрирования жидких и газовых смесей. Расширение областей применения и усовершенствование традиционных мембранных технологий обуславливают повышение требований к мембранам, в том числе, к их компонентам. В связи с чем задача обоснованного поиска оптимальных способов изготовления материалов мембранного назначения и эффективных волокнистых систем приобретает первостепенное значение.

В ряду традиционных мембранных технологий особое место занимает безреагентный и ресурсосберегающий метод электродиализа, позволяющий разделять смеси веществ, очищать воду вплоть до получения сверхчистой, проводить концентрирование и обезвреживание жидких сред [1]. Использование электродиализа для получения пресной питьевой воды с общим солесодержанием 0,5–0,8 г/л из солоноватых вод с общим солесодержанием 3–10 г/л является достаточно традиционным приложением [2]. Известно, что в этой области концентраций экономически более выгодно применение электродиализа, чем обратного осмоса, который становится более эффективным при солесодержании исходной воды > 10 г/л.

Промышленные отечественные и зарубежные гетерогенные катионообменные мембраны, используемые в качестве полупроницаемых перегородок электродиализных аппаратов, имеют схожую структуру и состав, в который входит активный компонент - ионообменная смола; неактивные - инертный наполнитель и армирующая ткань (табл. 1).

Таблица 1

Состав гетерогенных катионообменных мембран

Мембрана	Производитель	Активный компонент/ функциональная группа	Неактивные компоненты	
			Инертный наполнитель	Армирующая ткань
CR 61-CMP	«GE Power and Water» (США)	Полистирол/ SO ₃ H	-	Полиэфир
МК-40	ОАО «Щекиноазот»	Полистирол/ SO ₃ H	Полиэтилен	Полиамид
СМ-PP	«MEGA corp» (Чехия)	Полистирол/ SO ₃ H	Полиэтилен	Полипропилен
СМН-PES				Полиэфир
CF-Ex				-

Большинство гетерогенных волокнистых мембран получают в различных фирмах, используя сложные многостадийные процессы. Так в электродиализе широко используются промышленные гетерогенные катионообменные МК-40 и анионообменные МА-40 мембраны, представляющие собой смесь: мелкодисперсных частиц катионита КУ-2 или анионита ЭД-10П и полиэтилена низкого давления, помещенных между двумя слоями армирующей ткани (лавсан, капрон). Сформированный таким образом пресс-пакет подвергается прессованию в течение длительного времени при повышенных температурах и давлениях. Значительное количество инертного наполнителя (до 40%), необходимого для создания псевдомонolithicности, в гетерогенных мембранах ухудшает их физико-химические и электротранспортные свойства, а его миграция в предповерхностные и поверхностные слои затрудняет эксплуатацию мембран, вызывает необходимость дополнительной механической обработки поверхности мембран при подготовке их к работе. Отсутствие химического взаимодействия между отдельными компонентами в системе приводит к расслоению изделия при внешних изгибающих механических воздействиях.

Новым и перспективным классом ионообменных материалов являются полимерные композиционные волокнистые мембраны «Поликон», разработанные на кафедре химической технологии Энгельсского технологического института Саратовского государственного технического университета. Их получают методом поликонденсационного наполнения, когда синтез и отверждение ионообменной матрицы происходит на поверхности и в структуре волокнистой основы. Сочетание различных видов волокнистых наполнителей и ионообменных матриц позволяет получать материалы с широким диапазоном свойств. Ионообменную смолу синтезируют в фазе волокнистого наполнителя при нанесении на него раствора мономеров, а затем проводят прессование при различном давлении, что позволяет снизить энерго- и трудоемкость производства. Использование в качестве волокнистых наполнителей химических волокон различной природы: полиакрилонитрильных, вискозных, полиэфирных и углеродных, дает возможность

изменения свойств мембран в широком диапазоне. Они имеют пространственную трёхмерную структуру, обладающую высокой гидролитической устойчивостью.

Показано, что процессы сорбции на материалах «Поликон» проходят с высокой скоростью, что объясняется высокоразвитой поверхностью и высокой пористостью. Данная особенность позволяет уменьшить сопротивление фильтрующего слоя, повысить стабильность очистки, упростить конструкции фильтров, снизить энергоёмкость и водопотребление [3–5].

Как показали многочисленные исследования, эффективность метода поликонденсационного наполнения по сравнению с традиционной технологией изготовления отечественных мембран, заключающаяся в сокращении стадийности процесса получения мембран с более высокими эксплуатационными показателями, не вызывает сомнения. Работа над совершенствованием данного метода является в настоящее время весьма актуальной задачей.

Проведенные ранее исследования показали, что наличие в мембране армирующего материала в значительной степени влияет как на физико-механические, так и на электрохимические свойства, структурные характеристики, главным образом, на формирование транспортных каналов. Например, величина максимального влагосодержания для мембран МФ-4СК после армирования уменьшается на 33%, что приводит к снижению транспортных характеристик мембран. Введение в мембрану непроводящей армирующей ткани и экранирование части её проводящей поверхности приводит к значительному уменьшению электропроводности [5, 6].

Ткани, перспективные с точки зрения применения в качестве армирующих систем, проходят комплекс исследований технологического характера: механические испытания, определение физико-химических свойств, отработку технологии производства мембран на их основе. Стремление добиться более равномерного распределения зарядов и лучших электрохимических свойств привело к созданию катионообменных мембран «Поликон К», для которых в качестве армирующей системы служила ткань на основе новолачных фенолформальдегидных (НФФ) волокон. Материал обладает необходимой и достаточной термоустойчивостью (практические температурные пределы продолжительного использования до 150 °С на воздухе и от 200 до 250 °С в отсутствие кислорода), а также устойчивостью к действию агрессивных сред (табл. 2).

Наряду с вышеуказанными особенностями практический интерес представляет основная структурная особенность волокнообразующего полимера: наличие вакантных параположений ароматических колец (рис. 1) [7].

Изучение возможности и эффективности сульфирования новолачных фенолформальдегидных волокон ткани методами инфракрасной спектроскопии (рис. 2) и энергодисперсионного анализа (таблица 3) позволило выявить высокую реакционную способность данных центров и достичь высоких показателей статической обменной емкости.

Таблица 2

Устойчивость НФФ волокон к действию агрессивных веществ

Химикаты	Концентрация, %	Температура, °С	Время, ч	Воздействие на ломкость				
				никакого	слабое	среднее	сильное	разрушающее
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сильные минеральные кислоты								
Хлористоводородная	20	98	1000	•				
Хлористоводородная	35	98	1000	•				
Хлористоводородная	50	60	1000	•				
Азотная	10	20	100	•				
Азотная	70	20	100					•
Серная	10	98	1000	•				
Серная	60	60	100		•			
Серная	98	150	100				•	
Фосфорная	85	135	1000	•				
Фтористая	15	50	40	•				
Органические кислоты								
Уксусная	100	98	100	•				
Муравьиная	91	93	100	•				
Щавелевая	10	98	100	•				
Едкие щелочи								
Едкий аммиак	28	20	100	•				
Гидроксид натрия	10	20	100	•				
Гидроксид натрия	40	20	100		•			

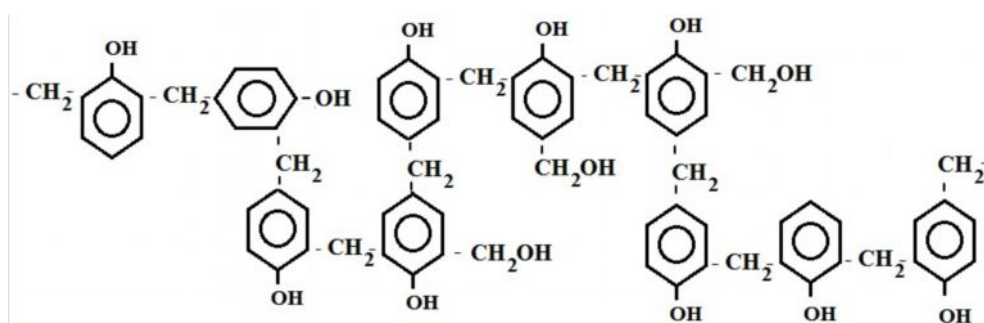


Рис. 1. Химическое строение НФФ волокна

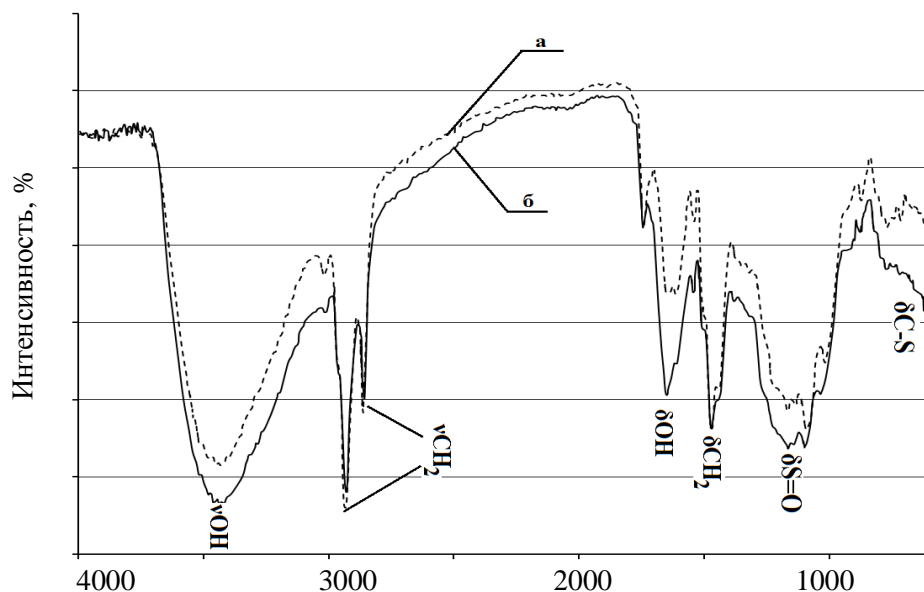


Рис. 2. Результаты инфракрасной спектроскопии НФФ волокон: а - несulfированное; б – sulfированное

У sulfированной ткани более выражена полоса поглощения при 1640 см^{-1} , которая обусловлена деформационными колебаниями -OH гидратированной воды. Также наблюдаются валентные колебания sulfогруппы при $1220 - 1120\text{ см}^{-1}$ и колебания слабой интенсивности, характерные для связи C-S sulfогруппы связанной с бензольным кольцом (паразамещение) при $625, 570\text{ см}^{-1}$.

Таблица 3

Элементный состав НФФ волокон

Тип материала	Содержание элементов, отн. вес. %			Итого
	Углерод (C)	Кислород (O)	Сера (S)	
Несulfированное НФФ волокно	75,2	24,8	0	100.00
Sulfированное НФФ волокно	65,4	30,0	4,6	100.00

Из результатов энергодисперсионного анализа следует, что содержание серы в sulfированном волокне, достигающее $\sim 5\%$ масс., что позволяет говорить о высокой степени замещения параположений ароматических колец волоконобразующего полимера.

Одной из характерных особенностей НФФ волокон является наличие на их поверхности обильного покрова из гидроксильных групп, который в значительной

мере способен оказывать влияние как на адгезионно-прочностные, так и на гидрофильно-гидрофобные свойства материалов на их основе. Сравнительный анализ кинетических характеристик процесса смачивания показал значительные преимущества новолачных фенолформальдегидных перед полиакрилонитрильными (ПАН) волокнами, заключающиеся как в более высокой скорости поднятия пропиточного состава на НФФ волокне (рис. 3 б) по сравнению с ПАН (рис. 3 а), так и в количественных характеристиках процесса.



Рис. 3. Кинетические кривые смачивания раствором мономеров: а – ПАН; б – НФФ волокон

Конечная фиксированная величина смачивания для НФФ волокон превосходит аналогичный показатель для ПАН волокон в 1,4 раза. Основываясь на корреляции между смачиваемостью и адгезионной прочностью на границе раздела фаз волокнистый наполнитель/ионообменная матрица, можно утверждать, что закономерно получение материалов с высокой степенью межфазного взаимодействия за счет доступных гидроксильных групп, участвующих как в химической реакции поперечной сшивки с реакционными группами матрицы материала, так и в образовании значительного количества Ван-дер-Ваальсовых связей.

Проведенные исследования показали, что величина статической обменной емкости для мембран, изготовленных на основе сульфлируемых НФФ, волокон составляет 3,8 мг-экв/г, на 46 % выше, чем у мембран на основе ПАН и на 36 % выше, чем у мембран на основе углеродных волокон, что свидетельствует об увеличении содержания доступных сульфогрупп в единице массы материала за счет групп на поверхности и в структуре волокон, их участия в реакции ионного обмена.

ВЫВОД

Показана возможность использования тканей из новолачных фенолформальдегидных волокон в качестве армирующих систем катионообменных гетерогенных мембран.

Установлено наличие химического взаимодействия между ионообменной матрицей и армирующей тканью, показано, что сульфирование волокнуобразующего полимера позволяет 1,5 раза увеличить статическую обменную емкость мембран.

Список литературы

1. Кардаш М.М. Получение листовых волокнистых хемосорбционных фильтров «Поликон» / М.М. Кардаш, А.В. Павлов, А.И. Шкабара // Химические волокна .–2007 .– № 1 .– С. 30–33.
2. Развитие электродиализа в России / В.И. Заболоцкий, Н.П. Березина, В.В. Никоненко [и др.] // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 1999. – № 4 – С. 7.
3. Кардаш М.М. Исследование структуры и свойств композиционных хемосорбентов на основе углеродных волокон / М.М. Кардаш, И.А. юрин, Г.В. Александров, О.С. Алчанова // Химические волокна. – 2010. – № 5. – С. 35-37.
4. Кардаш М.М. Направленное регулирование структуры и свойств материалов «Поликон» / М.М. Кардаш, Г.В. Александров, Ю.М. Вольфович // Химические волокна. – 2010.– № 5. – С. 38–41.
5. Исследование пористой структуры, гидрофильно-гидрофобных и сорбционных свойств волокнистых ионообменных мембран «Поликон» и их влияния на ионную селективность / Ю.М. Вольфович, Н.А. Кононенко, М.А. Черняева [и др.] // Мембраны. Серия. Критические технологии . – 2008. – № 3(39) . – С. 8–19.
6. Черняева М.А. Структура транспортных каналов и электрохимические свойства модифицированных ионообменных мембран: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. / Черняева М.А. – Краснодар. 2010. – 12 с.
7. American Kynol. / Product Catalogue. 2011. – P. 5.

Кардаш М.М. Синтез і властивості катіонообмінних мембран «Полікон» для електродіалізу / М.М. Кардаш, Г.В. Александров // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 115-121.

Описано основні переваги методу поліконденсаційного наповнення для отримання мембран, запропонований спосіб його удосконалення шляхом використання як армуючої системи тканини з новолачних фенолформальдегідних волокон, представлені основні властивості тканини, приведені результати її впливу на властивості композиційних гетерогенних мембран «Полікон К».

Ключові слова: поліконденсаційні наповнення, гетерогенна мембрана, електродіаліз.

Kardash M.M. Synthesis and properties of cation-exchange membranes "Polycon" for electro dialysis / M.M. Kardash, G.V. Aleksandrov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 115-121.

Describes the main advantages of polycondensation filling for membranes, a method to improve it by using the system as a reinforcing fabric of phenol formaldehyde novolac fibers, are the basic properties of the tissue, the results of its effect on composite properties of heterogeneous membranes "Polycon K".

Keywords: polycondensation filling, heterogeneous membrane electro dialysis.

Поступила в редакцію 24.09.2011 г.

УДК 544.723.212:544.476:544.182

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ГЕОМЕТРИЧНОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ МАЛИХ БІНАРНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ПЛАТИНИ

Корній С.А.

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна
E-mail: kornii@ipm.lviv.ua*

У роботі змодельовані малі бінарні симетричні нанокластери платини Pt_nX_m (де X – перехідні метали Co, Ni; $n+m = 13$) на основі використання квантово-хімічного методу теорії функціоналу густини в кластерному наближенні, розраховано їх геометричні структури, енергії когезії та поверхневі електронні густини. На основі отриманих розрахункових даних зроблено висновки про стабільність малих бінарних нанокластерів платини та їх адсорбційну здатність стосовно їх використання як каталізаторів низькотемпературних паливних комірок для проходження реакції відновлення кисню.

Ключевые слова: нанокластери платини, електронна структура, метод функціоналу густини, енергія когезії, електронна густина.

ВСТУП

Останнім часом для створення каталітичних електродів низькотемпературних паливних комірок широку перспективу отримують бінарні нанокластери типу Pt_nX_m (де X – перехідні метали Cr, Fe, Co, Ni та інші). Як свідчать літературні дані [1–3], такі бінарні нанокластери володіють більшою каталітичною активністю ніж чисті металічні наночастинки та сприяють підвищенню швидкості проходження катодної реакції відновлення кисню. Однак, задовільних пояснень цього немає внаслідок браку інформації про атомну структуру та хімію поверхні бінарних наночастинок, що, очевидно, є головним чинником їх активності. На нашу думку основна причина високої каталітичної активності бінарних нанокластерів платини може бути зумовлена геометричними та електронними властивостями нанокластерів, що дозволяє електронам приймати участь в окисно-відновлювальних процесах, а також легко утворювати хімічні зв'язки з атомами чи молекулами адсорбату. Саме характерні електронні властивості нанокластерів, зокрема значення енергії Фермі та ширина валентної d -зони визначають роль перехідних металів в процесах хімічного каталізу.

Одним із напрямків дослідження фізико-хімічних властивостей бінарних нанокластерів платини є використання атомно-молекулярних підходів, зокрема методів квантової хімії та молекулярної динаміки [4, 5]. Адекватно побудовані моделі та вдало вибрані методи розрахунку дають можливість враховувати зміни

структури поверхні, форми та розміру нанокластерів, а також їх хімічного складу, що може суттєво змінювати питому каталітичну активність та кінетику реакції.

Тому метою даної роботи було змодельовати малі бінарні симетричні нанокластери платини Pt_nX_m (де X – перехідні метали Co, Ni; $n+m=13$) на основі використання квантово-хімічних методів в кластерному наближенні, розрахувати їх геометричні структури, порівняти значення енергії когезії та поверхневих електронних густин нанокластерів, зробивши висновки про їх стабільність та адсорбційну здатність.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Моделі нанокластерів платини будували на основі кристалічної ґратки платини (тип ґратки – ГЦК, параметр ґратки – 3,92 Å), використовуючи принцип щільної атомної упаковки. Із довільних атомних угруповань для ГЦК-структури нами вибрано кубооктаedr Pt_{13} , утворений 13 атомами, який будується на основі чотирьох гранецентрованих ґраток платини із врахуванням симетрії і максимальної площі поверхні. Вибір даного нанокластера зумовлено двома факторами: 1) такий розмір відповідає другій координаційній сфері ГЦК-структур; 2) нанокластери такого розміру є стабільними за результатами маспектрометричних вимірів [6]. Крім того, такі нанокластери можуть утворюватися експериментально, наприклад, під час лазерного випаровування платини та осадження утворених частинок із маспектрометричною калібрівкою на підкладці. Під час утворення бінарних нанокластерів платини, атоми кобальту та нікелю знаходились в центрі структури (рис. 1).

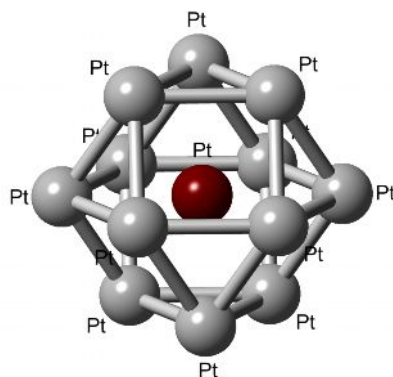


Рис. 1. Геометрична структура бінарних нанокластерів платини із заміщеним центральним атомом перехідного металу.

Електронна та геометричні структури оптимізованих нанокластерів розраховувались із використанням квантово-хімічної програми ORCA 2.8 [7] за допомогою методу теорії функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) [8] для обмінно-кореляційного функціоналу B88-LYP і базисного набору дубль- ζ з валентною поляризацією DZVP [9] для атомів зовнішніх оболонок $Pt(5d^96s^1)$, $Co(3d^74s^2)$ і $Ni(3d^84s^2)$. Вплив атомів внутрішніх оболонок та

ядер враховувалися в моделі ефективного потенціалу (ЕСР). Релятивістські ефекти не враховували. Енергія когезії нанокластерів розраховувалась різницею між повною енергією нанокластера та повними енергіями всіх атомів, що його складають: $W_b = W_{\text{нПтмХ}} - (nW_{\text{Pt}} + mW_{\text{Х}})$. Електронну густину порівнювали у пріоритетних трьохцентрових адсорбційних місцях на поверхні нанокластерів, оскільки молекула кисню адсорбується на даних металах саме в міжвузловому положенні.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В загальному випадку при утворенні 13-атомного кубооктаедричного нанокластера платини із металічного зразка має місце суттєве викривлення геометрії в нанокластері. Тому рівноважна релаксована геометрія нанокластерів отримувалася нами спочатку за допомогою методу молекулярної механіки. Кінцеві розрахунки проводили методом функціоналу густини. В результаті розрахунку знайдено енергетично стабільні 13-атомні нанокластери платини, міжатомні віддалі r яких наведені в таблиці 1.

Таблиця 1
Геометричні характеристики вибраних нанокластерів платини

	$r_{\text{Pt-Pt}}, \text{Å}$	$r_{\text{Pt-Co}}, \text{Å}$	$r_{\text{Pt-Ni}}, \text{Å}$
Кристал платини (експеримент)	2,77	–	–
Нанокластер Pt ₁₃	2,83 (2,80)	–	–
Нанокластер Pt ₁₂ Co ₁	2,69	2,66	–
Нанокластер Pt ₁₂ Ni ₁	2,79	–	2,81

Розраховані міжатомні віддалі для нанокластера Pt₁₃ з оптимізованою геометрією є більшими майже на 4%, ніж в об'ємному кристалі та задовільно співпадають із результатами розрахунків інших авторів [10]. При цьому віддаль до центрального атома є дещо меншою порівняно із поверхневими віддальми. Для нанокластера Pt₁₂Co₁ міжатомні віддалі Pt-Pt на його поверхні дещо зменшуються і становлять 2,69 Å, а віддаль Pt-Co зменшується до 2,66 Å. Даний факт можна пояснити як відмінностями в атомних радіусах платини та кобальту ($r_{\text{Pt}}/r_{\text{Co}} = 1,112$), так і різною кристалічною структурою монокристалів платини та кобальту. Внаслідок одного типу кристалічної ґратки у платини та нікелі віддалі в нанокластерах Pt₁₃ та Pt₁₂Ni₁ відрізняються незначно. Різниця у віддальх на поверхні нанокластерів та їх об'ємі свідчить про те, що в ізольованих нанокластерах різні атоми вже не будуть еквівалентними, як у випадку монокристалу. Це справджується як для ідеального (не викривленого) нанокластера, вирваного із металічного зразку так і для релаксованого (прооптимізованого) нанокластера, геометрія якого отримується в результаті розрахунку. Отримані геометричні характеристики нанокластерів свідчать про те, що 13-атомні нанокластери маю два сорти атомів: центральний атом та атоми, які розташовані на периферії. Слід очікувати, що їх електронна структура буде суттєво відрізняться.

Розрахунки енергії когезії нанокластерів, яка свідчить про їх стабільність, показали, що нанокластери з нікелем володіють найбільшою енергією зв'язку (рис. 2). Даний факт можна пов'язати із наявністю у платини та нікелю однакових типів кристалічної ґратки – гранецентрованої кубічної – та утворенням безперервного твердого розчину при сплавленні даних металів. Енергії когезії для нанокластерів платини та бінарних нанокластерів з кобальтом відрізняються незначно. Слід відмітити залежність енергії когезії нанокластерів від різних значень мультиплетності. Коли нанокластери Pt₁₃ та Pt₁₂Co₁ з вищою мультиплетністю є менш стабільними, то триплетний стан для бінарного нанокластера з нікелем є найстабільнішим. Оскільки можуть існувати стабільні бінарні нанокластери у виді декількох ізомерів з різною мультиплетністю, то можна припустити наявність динамічних переходів між даними ізомерами, що однозначно приводить до зміни поверхневих властивостей.

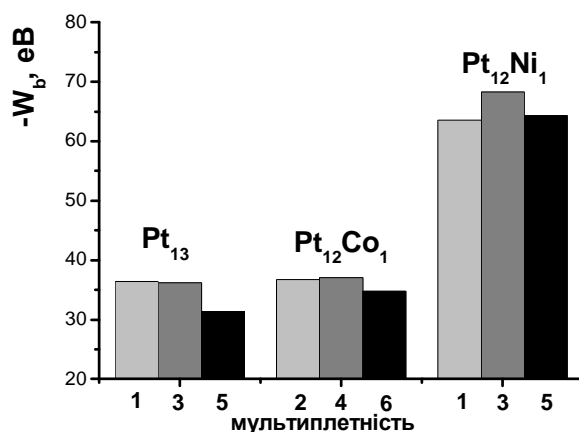


Рис. 2. Розраховані енергії когезії нанокластерів для різних мультиплетних станів.

Результати розрахунку розподілу електронного заряду на поверхні нанокластерів свідчать про зміну його поверхневих густин в трьохкоординатних положеннях. Суттєве збільшення електронної густини заряду спостерігали на поверхні нанокластера Pt₁₂Co₁ (0,1832 e) порівняно із чистим нанокластером платини (0,1585 e). На поверхні нанокластера Pt₁₂Ni₁ електронна густина практично не змінюється (0,1601 e). Даний факт пов'язується нами із особливою формою $d_{x^2-y^2}$ атомної орбіталі кобальту, в результаті чого можуть створюватися сприйнятливі енергетичні умови для перетікання електронного заряду на p -орбіталь однозарядного аніона кисню. Окрім природи змодельованих бінарних нанокластерів, визначальний вплив на зниження енергії активації утворення аніона кисню, а отже, на швидкість відновлення кисню може мати геометричне розташування атомів реакційного центру – трьохкоординатне положення повинно утворюватись трьома поверхневими атомами платини з центруванням атомів кобальту у підповерхневому шарі атомів.

ВИСНОВОК

Отримані результати розрахунків електронної та геометричної структур із використанням методу DFT в даній роботі узгоджуються з відомими експериментальними фактами [11] і теоретичними дослідженнями [12-13] та свідчать про перспективність комп'ютерного дослідження першої стадії гетерогенних каталітичних реакцій з метою теоретичного пошуку хімічного складу і структури ефективних бінарних нанокаталізаторів на основі платини для їх використання в каталітичних реакціях на катодах низькотемпературних паливних комірок. Показано, що утворення бінарних нанокластерів із кобальтом та нікелем в цілому стабілізує 13-атомні нанокластери, а також приводить до підвищення електронної густини в трьохкоординаційних положеннях у нанокластерах Pt₁₂Co₁. Підвищену активність бінарних нанокластерів Pt₁₂Co₁ пояснено зміною міжатомних віддалей, а також перерозподілом електронного заряду за рахунок впливу атомів кобальту підповерхневого шару.

Список літератури

1. Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reaction on “Pt₃Co” Nanoparticles: Direct Evidence of Percolated and Sandwich-Segregation Structures / Shuo Chen, Paulo J. Ferreira, Wenchao Sheng [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130(42). – P. 13818–13819.
2. Do Jing-Shan. Effect of thermal annealing on the properties of Corich core–Pt-rich shell/C oxygen reduction electrocatalyst / Jing-Shan Do, Ya-Ting Chen, Mei-Hua Lee. // *J. of Power Sourc.* – 2007. – V. 172. – P. 623–632.
3. Antolini E. The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells. A literature review and tests on a Pt–Co catalyst / E. Antolini, J. R.C. Salgado, E.R. Gonzalez // *J. of Power Sourc.* – 2006. – Vol. 155. – P. 253–263.
4. Multi-paradigm multi-scale simulations for fuel cell catalysts and membranes / W. Goddard, A. Merinov, A. Van Duin [et al.] // *Molecular Simulation.* – 2006. – V. 32, Is. 3–4. – P. 251–268.
5. Seminario J.M. Density functional theory study of adsorption of OOH on Pt-based bimetallic clusters with Cr, Co, and Ni / J.M. Seminario, L.A. Agapito et al. // *Chem. Phys. Let.* – 2005. – Vol. 410. – P. 275–281.
6. Wales D. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms / D. Wales, J. Doye // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – 101, V. 28. – P. 5111–5116.
7. Orca Version 2.8 (<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>).
8. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98 (7) – P. 5648–5563.
9. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
10. Bazhin I.V. Electronic structure of metal nanoclusters / I.V. Bazhin, O.A. Leshcheva and Ya.I. Nikiforov // *Phys. Sol. State* – 2006. – 48. – P. 774–779.
11. Yu P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs / P. Yu, M. Pemberton // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 144. – P. 11–20.
12. Lamas E.J. Oxygen reduction on Pd_{0.75}Co_{0.25} and Pt_{0.75}Co_{0.25} surfaces: An ab initio comparative study / E.J. Lamas, P.B. Balbuena // *J. of Chem. Theor. and Comp.* – 2006. – Vol. 2. – P. 1388–1395.
13. Yu Hang Chui. Structures and Energetics of Platinum-Cobalt Bimetallic Clusters / Yu Hang Chui, Kwong-Yu Chan. // *Molecular Simulation.* – 2004. – Vol. 30. – P. 579–690.

Корний С.А. Квантово-химический расчет геометрической и электронной структуры малых бинарных нанокластеров платины / С.А. Корний // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С.122-127

В работе смоделированы малые бинарные симметричные нанокластеры платины Pt_nX_m (где X - переходные металлы Co, Ni; $n+m = 13$) на основе использования квантово химического метода функционала плотности в кластерном приближении, рассчитаны их геометрические структуры, энергии когезии и поверхностные электронные плотности. На основе полученных расчетных данных сделаны выводы о стабильности малых бинарных нанокластеров платины и их адсорбционной способности относительно их использования как катализаторов низкотемпературных топливных элементов для прохождения реакции восстановления кислорода.

Ключевые слова: нанокластеры платины, электронная структура, метод функционала плотности, энергия когезии, электронная плотность.

Korniy S.A. Quantum-chemical calculation of geometrical and electronic structure of small binary of platinum nanoclusters / S.A. Korniy // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 122-127.

In work the small binary symmetric platinum nanoclusters Pt_nX_m (where X are transitional metals of Co, Ni; $n+m = 13$) are simulated on the basis of the use quantum-chemical method of density functional theory in a cluster approaching. The geometrical structures, binding energies and superficial electronic densities are expected. It is studied stability of small binary of platinum nanoclusters and their adsorption ability for their use in low temperature fuel cells in the reaction of oxygen reduction.

Keywords: platinum nanoclusters, electronic structure, method of density functional theory, binding energy, electronic density.

Поступила в редакцию 10.09.2011 г.

УДК 541.546

ПОЛУЧЕНИЕ ДЕНДРИТНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВИНЦОВОЙ МАТРИЦЫ

Костыря М.В.¹, Боклаг В.И.¹, Кошель Н.Д.², Захаров В.Д.³, Ваганов В.Е.³

¹*Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, Днепрпетровск, Украина*

²*Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск, Украина*

³*Владимирский государственный университет, Владимир, Россия*

E-mail: kmv@westa-inter.com

Электрохимическим методом получены дендритные свинцовые композиционные материалы с углеродными нанотрубками (УНТ), имеющие повышенную удельную поверхность и структуру с высокой степенью дефектности. Предложен механизм образования нитевидных осадков свинца, в основе которого лежат уникальные физико-химические свойства углеродных наноструктур и особые гидродинамические условия при электроосаждении. Сделано предположение о том, что особенности структуры полученных дендритных свинцовых композитов связаны с анизотропией электропроводимости углеродных нанотрубок. Структура и морфология свинцовых дендритных нанодисперсных осадков исследована методом электронной микроскопии.

Ключевые слова углеродные нанотрубки, свинцовые композиты, электроосаждение.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическим методом получают композиционные покрытия на основе соосажденных металлов и дисперсных неметаллических материалов. Использование наноразмерных включений позволяет получать материалы с высокой удельной поверхностью. [1]. Ранее в [2–3] нами были изучены условия, способствующие образованию композитных осадков с различными дисперсными материалами на основе свинцовой матрицы. В настоящей работе представлены некоторые результаты, полученные при электролитическом соосаждении свинца с углеродными нанотрубками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Углеродные нанотрубки (УНТ) синтезированы методом каталитического пиролиза в лаборатории ВлГУ [2]. Наружный диаметр УНТ 15-150 нм, внутренний – 3-8 нм. Для электроосаждения использовали тетрафторборатные электролиты с добавлением в них УНТ в виде суспензии или порошка. Осаждение композитов проводили в электрохимической ячейке с вращающимся цилиндрическим катодом с использованием 2-х режимов электролиза – гальваностатического и гальванодинамического с разверткой тока со скоростью от 1 до 300-1000 мА/сек.

Топографию поверхности осадков исследовали на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D (ВлГУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами ранее [2-3] материалы синтезированы фактически при относительно слабом перемешивании электролита. В таких условиях УНТ присутствуют в электролите в виде клубков-глобул разных размеров. При осаждении свинца наблюдались седиментационные явления, приращивание крупноразмерных глобул УНТ и образование неоднородных композитных осадков. Анализ структуры материала (рис. 1,2) показывает, что мелкие глобулы включаются в кристаллы свинца. Крупные глобулы с повышенным электрическим сопротивлением ведут себя как непроводящие включения. Но потенциал осаждения ионов Pb^{2+} достигается на торцах трубок на поверхности глобул УНТ, и там растут мелкие тетрагональные кристаллики свинца (рис. 2). Чем крупнее глобула, тем больше длина волокон, сопротивление и размер кристалликов. Кристаллы свинца растут, не изменяя своей формы правильных многогранников, обтекая мелкие глобулы, так что, в конечном счете, глобулы либо полностью оказываются внутри кристаллов (капсулируются), либо частично выходят за их границы.

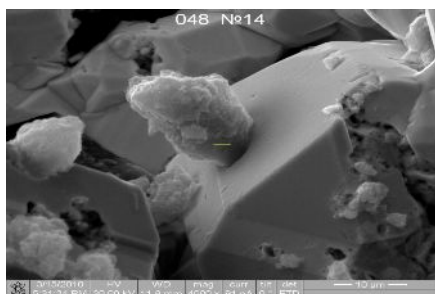


Рис. 1. Глобулы УНТ, врастающие в кристаллы свинца.

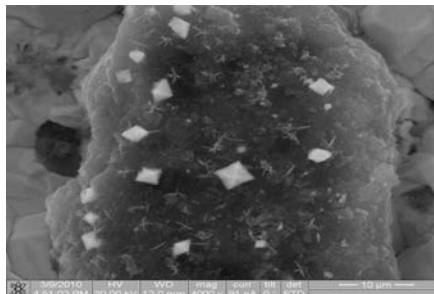


Рис. 2. Рост микрокристаллов свинца на поверхности крупной глобулы.

Чтобы ограничить включение в осадок крупных глобул, использовали вращающиеся цилиндрические электроды в электролите с добавкой коллоидного раствора УНТ. В гальваностатическом режиме при $i < 5 \text{ A/дм}^2$ осадки свинца получались гладкие и равномерные, с неравномерно распределенными по краям электрода мелкими дендритами. Аналогичные результаты были получены в гальванодинамическом режиме в диапазоне $0-5 \text{ A/дм}^2$. При увеличении интервала плотностей тока до $8,0 \text{ A/дм}^2$ параллельно с осаждением пленки свинца наблюдалось образование нитей длиной до 3-5см со скоростью до 2-3 мм/мин и толщиной 100-500 мкм (рис.3). При интенсивном обтекании раствором нити вдоль ее оси в области торца возникает турбулентная зона, обеспечивающая там большую плотность тока. Возможно, что в турбулентной зоне возникают условия для динамического контакта отдельных нанотрубок и микроглобулярных образований с

поверхностью металла, а очень большая скорость осаждения свинца на торце способствует их прирастанию. Кроме того, мелкие глобулы должны быть более электропроводны, поэтому в момент контакта осаждение металла будет идти и на их поверхности, что эквивалентно еще большему ускорению роста нити. Можно утверждать, что процесс роста скачкообразный (рис. 4) – нить растет в толщину только короткий период времени (около 1-3 с), до тех пор, пока не образуется новый отросток, растущий быстрее. На рис. 4 видно, что внутренняя структура нитевидного дендрита представляет собой переплетение из свинцовых нитей толщиной около 300 нм в виде пористой губки. Все нити вытянуты вдоль потока раствора. Пористая губка образуется в углублениях на боковых гранях нитей. Вероятно, там, где небольшое экранирование потока, ламинаризация, или обратный вихрь. На выпуклостях и выпяченных боковых гранях – покрытие плотное, поры зарастают. При снижении концентрации УНТ в электролите до 5 г/л наблюдалось образование редких мелких дендритов свинца по всей поверхности электрода, во всех режимах электролиза. Осадки из стандартного электролита без УНТ в обоих режимах осаждения – гладкие, равномерные по поверхности электрода, без признаков дендритообразования. При добавлении в электролит УНТ в порошковой форме наблюдалось образование равномерного по поверхности катода осадка в виде коротких дендритов длиной 1-3 мм. Доля тока, затраченного на образование дендритной составляющей осадка, составляет 40-60%.



Рис. 3. Нитевидные дендриты, полученные в тетрафторборатном электролите в присутствии УНТ.

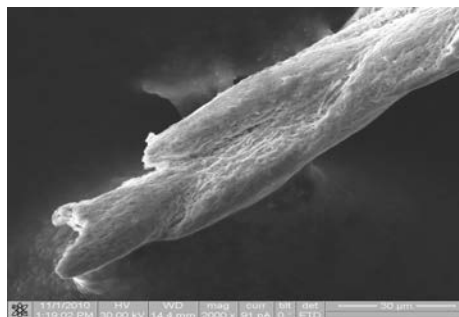


Рис. 4. Строение нити в зоне роста.

ВЫВОД

При осаждении композита в условиях перемешивания электролита кристаллы свинца в осадке сохраняют в целом форму правильных многогранных фигур и содержат внутри себя капсулированные глобулы, грани кристаллов – открытые поры с частично вросшими внутрь глобулами. При периодическом перемешивании происходит приращивание крупных глобул в периоды между перемешиванием раствора. При электроосаждении в условиях интенсивной конвекции кристаллы композита образуются в виде нитей.

Список литературы

1. Ana V.-G. Electrodeposition in the Ni-plating bath containing multi-walled carbon nanotubes / V.-G. Ana, L.-X. Li, H.-X. Li // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 110. – P. 481–485.
2. Электролитическое осаждение свинца из суспензионного электролита с тубулярными углеродными наноструктурами / Н.Д. Кошель, В.Е. Ваганов, В.Д. Захаров [и др.] // *Известия Вузов РФ. Химия и химическая технология*. – 2010. – Т. 53, № 9. – С. 58–62.
3. Костыря М.В. Исследование свойств композиционных электролитических осадков свинца / М.В. Костыря, В.И. Боклаг, Н.Д. Кошель [и др.] // *Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»* – г. Минск (Республика Беларусь). – 2010. – № 2. – С. 224–227.

Костыря М.В. Одержання дендритних нанодисперсних композитів на основі свинцевої матриці / М.В. Костыря, В.І. Боклаг, М.Д. Кошель, В.Д. Захаров, В.Є. Ваганов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 128-131.

Електрохімічним методом одержані дендритні свинцеві композиційні матеріали з вуглецевими нанотрубками, які мають підвищену питому поверхню та структуру з високим ступенем дефектності. Запропоновано механізм створення нитковидних осадів свинцю, в основі якого лежать унікальні фізико-хімічні властивості вуглецевих наноструктур та особливі гідродинамічні умови при електроосажденні. Запропонована гіпотеза про те, що особливості структури дендритних свинцевих композитів пов'язані з анізотропією електропровідності вуглецевих нанотрбок. Структура та морфологія свинцевих дендритних нанодисперсних осадів досліджена методом електронної мікроскопії.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, свинцеві композити, електроосадження.

Kostyrya M.V. Obtaining of dendritic nanodispersed composites on the bases of a lead matrix / M.V. Kostyrya, V.I. Boklag, N.D. Koshel, V.D. Zakharov, V.Ye. Vaganov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 128-131.

Dendritic lead composite materials with carbon nanotubes (CNT) which have the enlarged specific surface and structure with a high degree of deficiency are received by electrochemical method. The mechanism of formation of threadlike lead deposits based on the unique physical and chemical properties of carbon nanostructure and special hydrodynamic conditions during electrodeposition is offered. It is supposed that the structure features of dendritic lead composites are connected to anisotropy of carbon nanotube electroconductivity. The structure and morphology of lead dendritic nanodispersed deposits is studied by electronic microscopy method.

Keywords: carbon nanotubes, lead composites, electrodeposition.

Поступила в редакцію 18.09.2011 г.

УДК 544.344

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ

Красноперова А.П., Ткаченко В.В., Юхно Г.Д.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина
E-mail: alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua*

Изучены условия образования двухфазных систем H_2O – полиэтиленгликоль (ПЭГ) – $(NH_4)_2SO_4$ в зависимости от молекулярной массы ПЭГ (3000, 4000 и 6000), температуры и концентрации серной кислоты. Установлено, что с ростом молекулярной массы ПЭГ область гетерогенности расширяется и уменьшается количество полимера, необходимое для получения гетерогенной системы. Обнаружено, что с увеличением концентрации серной кислоты в системе область гетерогенности уменьшается. Показано, что расширение области гетерогенности для систем вода – ПЭГ – соль с ростом температуры обусловлено особенностями двухфазной бинарной системы ПЭГ – вода.

Ключевые слова полиэтиленгликоль, двухфазные системы, сульфат аммония, высаливание, фазовое равновесие, фазовая диаграмма.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития радиохимии одной из основных проблем является проблема обращения с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами различных производств. Низкие содержания радионуклидов, большое количество других элементов обуславливает необходимость их предварительного концентрирования и разделения [1]. Для этих целей широко применяют экстракционные методы. Однако, используемые органические растворители, как правило, токсичны, пожароопасны и дорогие.

Поэтому поиск новых экстракционных систем для выделения и разделения радионуклидов является одной из важнейших научных и практических задач радиохимии.

Новые системы должны быть столь же эффективными, как традиционные, и в то же время более экологически безопасными, не содержать токсичных экстрагентов и растворителей («зеленая экстракция»), а отработанные растворы должны легко перерабатываться или уничтожаться.

В настоящее время интенсивно разрабатывается новый метод экстракции радионуклидов в системах с двумя несмешивающимися водными фазами [2–4]. Гетерогенность достигается благодаря тому, что в систему вводится водорастворимый полимер и неорганическая соль – фазообразователь. В результате система расслаивается на две фазы, одна из которых содержит преимущественно полимер, вторая – преимущественно фазообразующую соль.

К таким водорастворимым полимерам относятся полиэтиленгликоли (ПЭГ). По своей химической природе полиэтиленгликоли – это неионогенные линейные

полиэфиры с концевыми гидроксильными группами ($\text{HOCH}_2\text{--}[\text{--CH}_2\text{OCH}_2\text{--}]_n\text{--CH}_2\text{OH}$), поэтому свойства полиэтиленгликолей как экстрагентов близки к свойствам низкомолекулярных простых эфиров и спиртов [5–9].

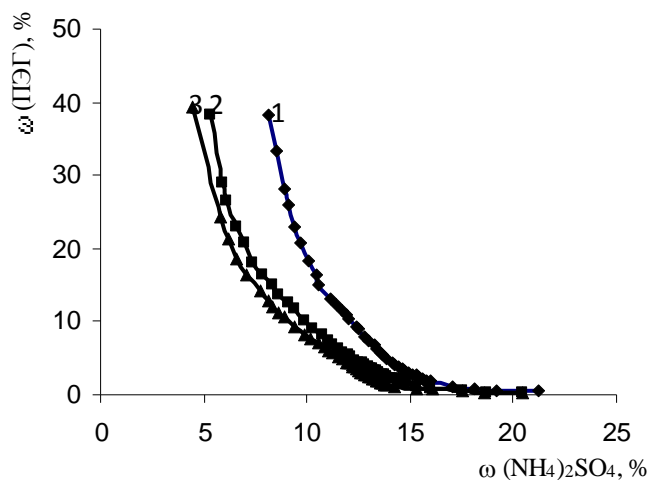
Целью настоящей работы было изучение условия образования гетерогенных систем в водных растворах ПЭГ различных молекулярных масс при их высаливании сульфатом аммония при 298, 308 и 318 К. Исследовано также влияние различных концентраций H_2SO_4 (0; 0,5; 1,0 и 1,5 моль/дм³) на фазовое расслоение в системах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования использовали ПЭГи с молекулярными массами 3000, 4000 и 6000 фирмы «Loba Chemie» и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (квалификации х.ч.) в качестве соли – высаливателя. Условия образования гетерогенных систем в водно-солевых растворах ПЭГ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ изучали методом титрования водного раствора полимера раствором соли до точки помутнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количественной характеристикой фазообразования является фазовая диаграмма [10]. Разделение фаз происходит лишь в том случае, если концентрация полимера и соли превышают определенную критическую величину, в то время как другие смеси, соответствующие более низким концентрациям, дают гомогенный раствор. Сплошная кривая, отделяющая двухфазную область от однофазной получила название бинодали.



1 – ПЭГ-3000; 2 – ПЭГ-4000; 3 – ПЭГ-6000

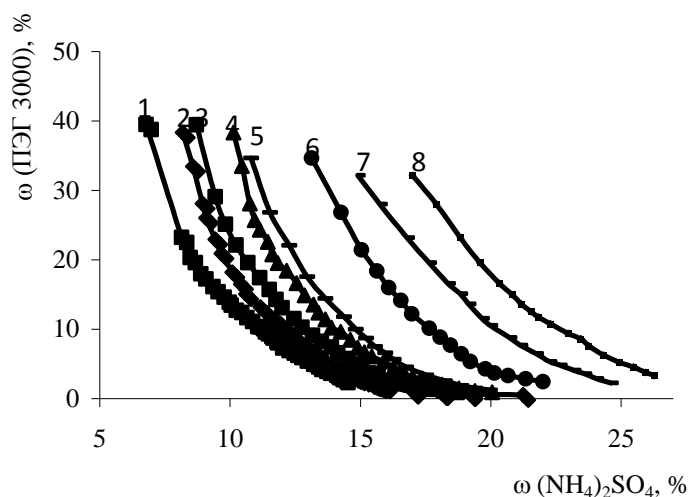
Рис. 1. Фазовые диаграммы систем H_2O – ПЭГ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 298 К.

Анализ фазовых диаграмм (рис. 1) показал, что с увеличением молекулярной массы гликоля область гетерогенности расширяется, т.е. чем выше молекулярная

масса полимера, тем ниже тем ниже его концентрация, требуемая для получения гетерогенной системы и, чем больше различие в молекулярных массах двух смешивающих веществ, тем более ассиметричной становится бинадаль [10].

Это указывает на то, в данных системах фазовое разделение происходит вследствие образования в растворе двух несмешивающихся структур – гидратированных молекул полимера и анионов соли. При одном и том же количестве молекул, более длинная полимерная цепь гидратирована большим числом молекул воды, чем полимер с меньшим значением молекулярной массы. В результате в растворе становится меньше молекул свободного растворителя, разделяющих между собой эти несмешивающиеся структуры, что и приводит к более раннему фазовому разделению. По всей видимости это эффект должен проявляться тем отчетливей, чем выше концентрация обоих компонентов что и наблюдается при сравнении соответствующих диаграмм.

Так как экстракция многих радионуклидов производится из кислых сред, нами изучено влияние различных концентраций H_2SO_4 на фазовое разделение в в системах.



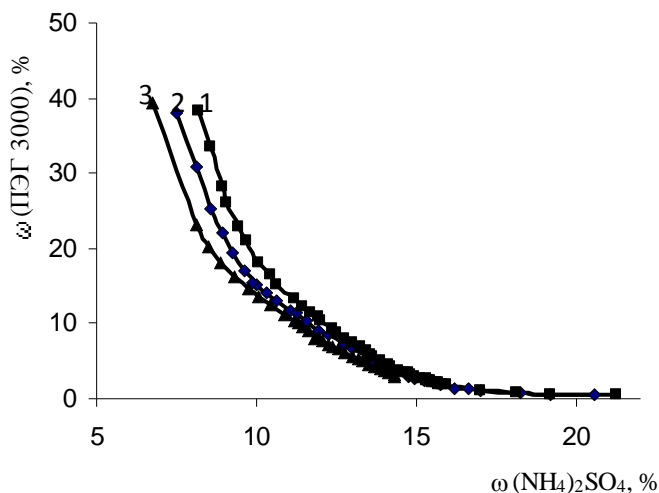
- | | |
|--|--|
| 1 – H_2O – ПЭГ-3000 – $(NH_4)_2SO_4$ (298 K); | 2 – H_2O – ПЭГ-3000 – $(NH_4)_2SO_4$ (318 K); |
| 3 – H_2SO_4 (0.5 моль/дм ³) (298 K); | 4 – H_2SO_4 (0.5 моль/дм ³) (318 K); |
| 5 – H_2SO_4 (1.0 моль/дм ³) (298 K); | 6 – H_2SO_4 (1.0 моль/дм ³) (318 K); |
| 7 – H_2SO_4 (1.5 моль/дм ³) (298 K); | 8 – H_2SO_4 (1.5 моль/дм ³) (318 K) |

Рис. 2. Влияние кислотности раствора на фазовое разделение в системах H_2O – ПЭГ-3000 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 .

На Рис. 2 показано влияние концентрации серной кислоты на фазовое разделение для системы H_2O – ПЭГ-3000 – $(NH_4)_2SO_4$. Для систем H_2O – ПЭГ-4000 – $(NH_4)_2SO_4$ и H_2O – ПЭГ-6000 – $(NH_4)_2SO_4$ это влияние аналогично.

Для изученных систем увеличение концентрации серной кислоты приводит к сужению области гетерогенности. По-видимому, это связано с образованием в кислой среде гидросульфат-ионов, которые являются менее эффективными высаливателями, чем сульфат-ионы [11].

Одним из факторов, влияющим на фазовые разделения в системах, является температура. Нами были изучены фазовые равновесия в исследуемых системах при температурах 298, 308 и 318 К.



- 1 – H_2O – ПЭГ-3000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (298 К); 2 – H_2O – ПЭГ-3000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (308 К);
3 – H_2O – ПЭГ-3000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (318 К)

Рис. 3. Влияние температуры раствора на фазовое разделение в системах H_2O – ПЭГ-3000 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

С ростом температуры (рис. 3) область гетерогенности расширяется. Известно, что при повышенных температурах в водных растворах полиэтиленгликолей образуются двухфазные системы с двумя критическими точками – верхней критической точкой (ВКТ) и нижней критической точкой (НКТ) [12]. Наличие ВКТ является следствием действия ван-дер-ваальсовых сил. Вопрос же о системах с (НКТ) более сложен. Так авторами [13] при измерении осмотических коэффициентов бинарных систем ПЭГ – вода осмометрическим методом обнаружено, что для бинарных систем с НКТ при повышении температуры характерно расширение двухфазной области, что и наблюдается для изученных нами систем. Следовательно, расширение области гетерогенности для систем вода – ПЭГ – соль с ростом температуры обусловлено особенностями двухфазной бинарной системы ПЭГ – вода, а именно энтропийными факторами (атермическим эффектом и структурной перестройкой системы).

ВЫВОДЫ

1. С ростом молекулярной массы гликоля область равновесия двух жидких фаз расширяется;
2. С увеличением концентрации серной кислоты уменьшается область гетерогенности;
3. Расширение области гетерогенности для систем вода–ПЭГ–соль с ростом температуры обусловлено особенностями двухфазной бинарной системы ПЭГ–вода.

Список литературы

1. Мясоедов Б.Ф. Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии / Б.Ф. Мясоедов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2005. – Т. XLIX, № 2. – С.64–67.
2. Молочникова Н.П. Экстракция комплексов актиноидов с фосфорвольфрамат-ионами в двухфазной системе на основе полиэтиленгликоля / Н.П. Молочникова, В.Я. Френкель, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 1989. – Т. 31, № 3. – С.65–69.
3. Молочникова Н.П. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах / Н.П. Молочникова, В.М. Шкинев, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, № 5. – С.385–397.
4. Зварова Т.И. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 273, № 1. – С. 107–110.
5. Красноперова А.П. ЯМР 1H и ИК спектры растворов полиэтиленгликолей / А.П. Красноперова, Ю.Н. Суков, Н.С. Пивненко // Журн. общей химии. – 1995. – Т.65, вып.12. – С. 2053–2058.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори – М. : Мир, 1971. – 320 с.
7. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / [Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк]. – К. : Наук. думка, 1982. – 296 с.
8. Heymann V. Elastic properties of poly(ethylene-glycol) studied by molecular dynamics stretching simulation / V. Heymann, H. Grubmüller // Chem. Phys. Lett.. – 1999. – V. 307. – P. 425–432.
9. Atomic structure of solid and liquid polyethylene oxide / J.A. Johnson, M.L. Saboungi, D.L. Price, S. Ansell // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 109, № 16. – P. 7005–7010.
10. Альберстон П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул / П.О. Альберстон – М. : Мир, 1974. – 318 с.
11. Нифантьева Т.И. Двухфазные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей / Т.И. Нифантьева, В. Магоушова, З. Адамцова, В.М. Шкинев // Высокомолекулярные соединения. – 1989. –Т. 31(A), № 10. – С.2131–2135.
12. Бектуров Е.А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е.А. Бектуров, З.Х. Бакауова– Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1981. – 149 с.
13. Розен А.М. Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль–неорганическая соль–вода. 2. Бинарная система полиэтиленгликоль–вода / А.М. Розен, А.М. Сафиулина, В.М. Шкинев, В.П. Николаев // Радиохимия. – 2002. – Т.44, № 3. – С. 245–247.

Красноперова А.П. Нетрадиційні екстракційні системи / А.П. Красноперова, В.В. Ткаченко, Г.Д. Юхно // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 132-137.

Теоретично та експериментально показано можливість використання закономірностей утворення Вивчено умови утворення двофазних систем H₂O – поліетиленгліколь (ПЕГ) – (NH₄)₂SO₄ в залежності від молекулярної маси ПЕГ (3000, 4000 і 6000), температури і концентрації сірчаної кислоти. Встановлено, що з ростом молекулярної маси ПЕГ область гетерогенності розширюється і

зменшується кількість полімеру, необхідне для отримання гетерогенної системи. Виявлено, що зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти в системі область гетерогенності зменшується. Показано, що розширення області гетерогенності для систем вода-ПЕГ-сіль із зростанням температури обумовлено особливостями двофазної бінарної системи ПЕГ-вода (атермічним ефектом і структурною перебудовою системи).

Ключові слова: поліетиленгліколь, двофазні системи, сульфат амонію, висолювання, фазова рівновага, фазова діаграма.

Krasnoperova A.P. Alternative extraction system / A.P. Krasnoperova, V.V. Tkachenko, G.D. Yukhno
// Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 132-137.

The conditions for the formation of two-phase systems H_2O – polyethylene glycol (PEG) – $(NH_4)_2SO_4$ as a function of molecular weight PEG (3000, 4000 and 6000), temperature and concentration of sulfuric acid. It is established that with increasing molecular weight PEG expanding area of heterogeneity and reduced amount of polymer required to obtain a heterogeneous system. It was found that with increasing concentration of sulfuric acid in the heterogeneity of the region decreases. It is shown that the expansion of the heterogeneity of systems for water-PEG-salt with increasing temperature due to the peculiarities of the two-phase binary system PEG-water (athermal effect, and the restructuring of the system).

Keywords: polyethylene glycol, two-phase systems, ammonium sulfate, salting out, phase equilibrium, phase diagram.

Поступила в редакцію 15.09.2011 г.

УДК 544.54

ФОТОЛИТИЧЕСКАЯ И РАДИОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕТОКСИКАЦИЯ И СТЕРИЛИЗАЦИЯ КОМБИКОРМОВ, ЗАРАЖЕННЫЕ КИШЕЧНЫМИ ПАЛОЧКАМИ И ГРИБКАМИ ASPERGILLUS

Мамедов Х.Ф.

*Институт Радиационных Исследований Национальной Академии Наук, Азербайджан
E-mail: xagani06@mail.ru*

Проведены облучения УФ-светом и ионизирующим излучением ^{60}Co комбикормов, зараженных кишечными палочками и грибами *Asp.flavus*, *Asp.ochraceus*. Поглощенная экспозиция УФ-света, равная 2 кДж, стерилизуя, зараженные кишечными палочками и грибами, тонкие слои комбикормов, обеспечивает их дальнейшее двухмесячное хранение без потерь. Установлены, что поглощенная доза ионизирующей радиации равная 10 кГр, стерилизует комбикормы, зараженные кишечными палочками и грибами, а также обеспечивает детоксикацию комбикормов, загрязненных микотоксинами. Стерилизация комбикормов дозой ионизирующего излучения ^{60}Co , равная 10 кГр, обеспечивает их более длительное хранение (более 6-ти месяцев) и не вызывает отрицательных изменений в них.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, адсорбция, молекулы ПАВ, трехслойная пленка, мыльный пузырь.

ВВЕДЕНИЕ

УФ-излучение обладает эффектом стерилизации облучаемых поверхностей. Ионизирующее гамма и бета – излучения, помимо стерилизации материалов по всему объему, также ионизирует и разрушает связи в молекулах органических веществ. В радиационно-химической технологии широко применяются электронные ускорители и гамма-излучения кобальтовых и цезиевых источников.

Начиная с середины прошлого века, облучение ионизирующим излучением нашло широкое применение для дезинфекции пищевых продуктов и дезинсекции различных плодов, а также для увеличения срока хранения овощей [1].

Известны случаи загрязнения плодов различных растений, зерен токсинами различных грибов и случаи острого пищевого отравления, иногда с летальным исходом, вызванными этими микотоксинами [2–4].

В данной работе использованы фотолитическая и радиолитическая стерилизация комбикормов, зараженных кишечными палочками (*Escherichia coli*, *Citrobacter*) и грибами (*Aspergillus flavus*, *Aspergillus ochraceus*), а также радиолитическое разложение токсинов, продуцируемых грибами в измельченных и гранулированных комбикормах. В качестве вспомогательных систем для определения радиационно-химического выхода разложения микотоксинов в комбикормах были использованы водные растворы микотоксинов с идентичными

концентрациями. Загрязненные афлатоксином и охратоксином комбикормы и водные растворы этих же микотоксинов были облучены одинаковыми дозами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Качественное и количественное определение исходных и конечных компонентов в облучаемых водных растворах и анализ экстрактов анализируемых комбикормов проводили с использованием ЖХ, ГХ, МС, ЖХ-МС, ИФА (LC-10AVP, GCMS-QP 2010, GC-2010 системы фирмы Шимадзу, ИФА-анализаторы фирм R-Biopharm и Teknorol). Определения видов и числа микроорганизмов в зараженных комбикормах проводили с использованием различных селективных питательных сред фирм Hi-media (Индия) и Condalab (Испания), системы RABIT (Англия), счетчиков колоний. В качестве источника УФ-света использовали бактерицидные излучатели ОБПе-450, изготовленные ЗАО «Завод ЭМА» (город Екатеринбург). Эти лампы создают интенсивность излучения $3,6 \text{ Вт/м}^2 = 3.6 \text{ Дж/(м}^2 \cdot \text{с)}$ на расстоянии 1 метра. В комбикорме массой 1 кг, распределенным в форме тонкого слоя (2 мм) на поверхности облучаемой полки площадью 3000 см^2 в течении 30 мин., поглощается энергия УФ-излучения равная 2 кДж. Мощность дозы от источника ^{60}Co радиационно-химической установки составляла 0,34 Гр/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена кинетика разложения микотоксинов (афлатоксин и охратоксин), продуцируемых микроскопическими грибами *Asp.flavus* и *Asp.ochraceus*, и зависимость числа микроорганизмов от поглощенной дозы ионизирующего излучения и от экспозиции УФ-света.

Проведенные фотолитические и радиолитические облучения комбикормов, зараженных кишечными палочками и грибами показали что, применение УФ-света обеспечивает стерилизацию только облученных тонких слоев (2 мм) комбикорма. В то же время ионизирующее излучение обеспечивает равномерную по всему объему стерилизацию больших масс комбикормов (см., табл. 1 и табл. 2).

Таблица 1.

Зависимость числа кишечных палочек и грибов *Aspergillus* от экспозиции УФ-света, излучающей поверхность дециметровой толстой массы измельченного комбикорма.

Энергия поглощенного УФ-света, кДж	0	0.1	1.0	2.0
Число кишечных палочек в 1 гр. комбикорма	3400	3350	2200	2000
Число грибов <i>Aspergillus</i> в 1 гр. комбикорма	680	630	550	500

Таблица 2.
Зависимость числа кишечных палочек и грибов *Aspergillus* от экспозиции УФ-света, излучающей поверхность тонкого слоя измельченного комбикорма

Энергия поглощенного УФ-света, кДж	0	0.1	1.0	2.0
Число кишечных палочек в 1 гр. комбикорма	3400	2500	600	0
Число грибов <i>Aspergillus</i> в 1 гр. комбикорма	680	440	80	0

Поглощенная экспозиция УФ-света равная 2 кДж, стерилизуя зараженные кишечными палочками и грибами *Aspergillus* монослои комбикормов, обеспечивает их дальнейшее двухмесячное хранение без потерь. Поглощенная же доза ионизирующей радиации, равная 10 кГр, стерилизуя комбикормы, обеспечивает также полную детоксикацию этих комбикормов (см., табл. 3 и табл. 4).

Таблица 3.
Зависимость числа кишечных палочек и грибов *Aspergillus* от дозы ионизирующего излучения ^{60}Co , поглощенная в дециметровой толстой массе измельченного и гранулированного комбикормов

Поглощенная доза ионизирующего излучения ^{60}Co , кГр	0	1	5	10
Число кишечных палочек в 1 гр. комбикорма	3400	40	0	0
Число грибов <i>Aspergillus</i> в 1 гр. комбикорма	680	60	1	0

Таблица 4.
Зависимость концентрации афлатоксина и охратоксина от дозы ионизирующего излучения поглощенного в комбикормах и в водных растворах.

Поглощенная доза ионизирующего излучения ^{60}Co , кГр	0	1	5	10
Концентрация афлатоксина в комбикорме, мкг/кг	15	12	6	2
Концентрация афлатоксина в водном растворе, мкг/кг	15	10	2	0
Концентрация охратоксина в комбикорме, мкг/кг	230	130	80	20
Концентрация охратоксина в водном растворе, мкг/кг	230	100	30	0

Стерилизация комбикормов дозой ионизирующего излучения ^{60}Co , равная 10 кГр, обеспечивает их более длительное хранение (более 6-ти месяцев) и не вызывает отрицательных изменений в них. Даже в образцах комбикормов, облученных дозой 1 кГр, после двух месяцев хранения концентрация микотоксинов в десятки раз меньше, чем до облучения. Эти концентрации значительно ниже значений предельно допустимых концентраций (ПДК) соответствующих микотоксинов (см., табл. 5).

Таблица 5.

Образование афлатоксина и охратоксина в стерилизованных от грибов *Asp.flavus* и *Asp.ochraceus* комбикормах при дальнейшем хранении их в складских помещениях средней температурой 10 °С в течении 6-ти месяцев

Доза ионизирующего излучения, кГр	Срок хранения, месяц	Образование микотоксинов, мкг/кг	ПДК микотоксинов, мкг/кг
1	2	афлатоксин 0.6 охратоксин 2.0	5 10
10	6	0	–

ВЫВОДЫ

Наблюдаемые низкие значения радиационно-химического выхода разложения микотоксинов (10^{-2} - $10^{-5}/100$ эВ в зависимости от концентрации микотоксина), вполне достаточны для обеспечения детоксикации комбикормов, загрязненных микотоксинами, снижая концентрацию этих веществ до значений ниже ПДК [5]. Радиолитический метод детоксикации по достигнутой высокой степени деструкции микотоксинов превосходит все традиционные методы детоксикации [3, с.532, 4].

Список литературы

1. IAEA-TECDOC-1337. Radiation processing for safe, shelf-stable and ready-to-eat food. : Proceedings of a final Research Co-ordination Meeting held in Montreal, Canada, 10-14 July 2000. Printed by the IAEA in Austria.-2003. – 37 p.
2. Русанов В.А. Микромицеты и их токсины в зерне кукурузы / Русанов В.А., Фетисов Л.Н., Солдатенко Н.А., Сухих Е.А. // Иммунопатология, Аллергология, Инфектология. – 2010. – №1. – С. 204.
3. Нечаев П.А. Пищевая химия. / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова, В.В. Колпакова, И.С. Витол, И.Б. Кобелева. – Санкт-Петербург : ГИОРД, 2007. – 635 с.
4. Афанасьев В.А. Научно-практические основы тепловой обработки зерновых компонентов и технологии комбикормов : Дисс. Докт. Техн. Наук / В.А. Афанасьев. – Московский Государственный Университет Пищевых Продуктов. ВНИИКЛ. - М., 2003. - 517 с.
5. Комбикорма гранулированные, Общие технические условия, ГОСТ Р 51899-2002.

Мамедов Х.Ф. Фотолітичеськіє і радіолітичеська детоксикація і стерилізація комбікормів, зараження кишковою паличкою і грибоків *Aspergillus* / Х.Ф. Мамедов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 1. – С. 138-142.

Проведено опромінення УФ-світлом та іонізуючим випромінюванням 603 комбікормів, заражених кишковими паличками і грибами *Asp.flavus*, *Asp.ochraceus*. Поглинена експозиція УФ-світла, що дорівнює 2 кДж, стерилізуючи, заражені кишковими паличками і грибами, тонкі шари комбікормів, забезпечує їх дальнійшеє двомісячне зберігання без втрат. Встановлено, що поглинена доза іонізуючої радіації дорівнює 10 кГр, стерилізує комбікорми, заражені кишковими паличками і грибами, а також забезпечує детоксикацію комбікормів, забруднених мікотоксинами. Стерилізація комбікормів дозою іонізуючого випромінювання ^{60}Co , що дорівнює 10 кГр, забезпечує їх більш тривале зберігання (більше 6-ти місяців) і не викликає негативних змін в них.

Ключові слова: поверхневий натяг, адсорбція, молекули ПАР, тришарова плівка, мильний міхур.

Mamedov Kh.F. Photolytic and radio lytic detoxication and sterilization of the mixed fodders, infected with *escherichia coli* and fungi *aspergillus* / Kh.F. Mamedov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 138-142.

Infected with *E. coli* and fungi *Asp.flavus*, *Asp.ochraceus* the mixed fodders are sterilized by UV-light and the ionizing radiation ^{60}Co . The absorbed exposition of UV-light equal 2 кJ sterilized the infected thin layers of mixed fodders and provides them next two-month preservation of fodders lost-free. The absorbed dose of ionizing irradiation equal 10 кГр, provides the detoxication of infected with *E. coli*, fungi *Asp.flavus*, *Asp.ochraceus* and polluted with aflatoxin and ochratoxin mixed fodders and also provides their full sterilization. Sterilization of mixed fodders by an ionizing radiation dose ^{60}Co equal 10 кGy, provides their longer preservation (more than 6 months) and doesn't cause negative changes in them.

Keywords: ionizing radiation, sterilization, a detoxication of mixed fodders.

Поступила в редакцію 15.09.2011 г.

УДК 541.13

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОКСИГЕНВМІСНИХ РЕЧОВИН НА ВЛАСТИВОСТІ СТИБНІТУ

Мусяца О.Н.¹, Антішко О.М.²

¹Національний транспортний університет, Київ, Україна

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАНУ, Київ, Україна

E-mail: mbee@ukr.net

Досліджено вплив іоногенних оксигенвмісних домішок (CaO , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $0,6\text{Na}_2\text{CO}_3-0,4\text{CaCO}_3$, NaOH) на електрохімічні властивості (електропровідність, вольт-амперні характеристики, електроліз) сти́бніту (Sb_2S_3). Встановлено, що заміна «традиційної» гетерополярної домішки (Na_2S) у розплав сти́бніту на оксигенвмісні супроводжується аналогічними змінами у транспорті струму матеріалів систем і характеризується ефективним електролізом розплавів змішаних систем.

Ключевые слова: сти́бніт, оксигенвмісні гетерополярні домішки, електропровідність, електроліз.

ВСТУП

Оснóву сульфідної й сульфідно-оксидної металургійної сировини сти́бію становить сти́бніт - Sb_2S_3 . Фізико-хімія його досліджена [1–3] й він кваліфікований як складний іонно-електронний провідник (ІЕП) з переважаючим (63%) іонним внеском у провідність. Додавання до Sb_2S_3 гетерополярної домішки (ГД) сульфідну натрію (Na_2S) призводить до практично повного пригнічення електронної складової в провідності матеріалів системи $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Na}_2\text{S}$ і роблять їх розплави придатними для ефективного електрохімічного розкладання на сти́бій й сульфур з досить високими виходами за струмом [4]. Висновки з цих досліджень стали основою для розробки піроелектрохімічної технології отримання важких кольорових металів із розплавів сульфідних концентратів [5]. Вплив Na_2S на фізико- і електрохімічні властивості сульфідну сти́бію досить ретельно вивчений. Ця система, що складається з одноаніонних (S^{2-}) часток стала модельною для розуміння явища пригнічення електронної складової провідності ІЕП [6]. З метою підтвердження запропонованих уявлень про механізм впливу ГД на природу провідності ІЕП досліджено вплив заміни катіону лужного металу у сульфурвмісній іонній домішці на більш важкий ($\text{Na} \rightarrow \text{K}$), або на лужно-земельний ($\text{Na} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$) [7]. Заміна катіону у сульфурвмісній ГД супроводжується аналогічними модельним явищами перерозподілу іонно-електронного співвідношення у провідність. Таким чином, крім кількісних співвідношень і нових продуктів взаємодії заміна катіону у сульфурвмісній ГД ніяк не змінює уявлень про вплив іоногенної домішки на перерозподіл іонної і електронної складових у загальному балансі провідності ІЕП. Використання у промислових масштабах сульфідних ГД типу Na_2S для керування

природою провідності сульфідів важких кольорових металів є затратним у економічному і екологічному планах.

У процесах промислового пірометалургійного виробництва металевого стибія із сульфідно-оксидних концентратів застосовуються як флюси і шлакоутворюючі речовини реагенти, що уявляють собою оксигенвмісні сполуки лужних і лужноземельних металів – Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaOH , CaO , CaCO_3 і т.п. Ці речовини є типовими гетерополярними сполуками і тому уявляють теоретичний і практичний інтерес для дослідження їх впливу на фізико- і електрохімічні властивості Sb_2S_3 . У літературі відсутні відомості про такі дослідження.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

За аналогією із системою $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{S}$, викликає теоретичну і практичну зацікавленість дослідження впливу оксигенвмісних домішок на основі сполук лужних і лужно-земельних елементів на електрохімічні властивості Sb_2S_3 і порівняння їх з модельними уявленнями.

Для реалізації поставленої задачі застосовано комплекс методів.

Електропровідність досліджували двохзондовим методом на змінному струмі (1000 Гц) у кварцових і алундових капілярах із застосуванням графітових і скловуглецевих електродів в умовах інертного газу над розплавом. Сумарна погрішність виміру електропровідності не перевищувала 3%.

Електродна поляризація. Дослідження електродної поляризації здійснювалося методом I-V кривих (метод Леблана). Для наших цілей достатнім було встановлення факту хімічної поляризації. У методиці використовувалися графітові електроди й кварцові ячійки, конструкція яких дозволяла піднімати й опускати електроди й змінювати міжелектродну відстань, не припиняючи досліду й не розвантажуючи реактора. Апаратура складалася з печі опору з терморегулятором, платина-платинародієвої термопари, гальванометра М-95, випрямляча, амперметра М-104 і вольтметра М 106. Досліди проводилися таким чином. У пробірку завантажувалося 35–40 г речовини, попередньо переплавленої в атмосфері аргону. Пробірка опускалася у реактор, що закривався пробкою. Електроди при цьому перебували у піднятому стані. Після створення в реакторі інертного середовища й досягнення потрібної температури, як і у випадках виміру електропровідності, електроди опускалися в розплав. Після термостатування знімалися поляризаційні криві.

Електроліз. Електроліз здійснювався в ячійках найпростішого типу. Кожний дослід повторювався 3–5 разів для перевірки відтворюваності результатів. Всі досліди проводилися в інертному газовому середовищі аргону.

Електроліз здійснювався в електролізері простішого типу. Використовувалися графітові або скловуглецеві електроди. Як правило, катод мав форму стержня площею 1см^2 і розміщувався нижче анода, який мав коаксиальну форму. Струмopідводи виготовлялися з молібденового дроту. Метал, що виділявся на електроді, збирався у катодний збірник на дні електролізера. Досліди проводилися так: переплавлений електроліт містився в електролізері, при цьому електроди перебували у піднятому положенні. Після створення в електролізері інертного

середовища, реактор вносився у піч; у розплавленій електроліт опускалися електроди. Задавалася певна міжелектродна відстань, розплав термостатувався й установлювався потрібний режим електролізу. Кількість електрики, що проходила крізь розплав, вимірювалася мідним кулонометром з катодом площею 2,5 дм².

По закінченні досліду електроди виймалися з розплаву, останній швидко заморожувався й піддавався хімічному аналізу.

Помилка у вимірах поляризаційних характеристик, виходів металів за струмом не перевищувала 5%. Помилка у встановленні складу була не вищою за 0,3%.

Комірки, що застосовувалися у роботі, представлено на рис. 1.

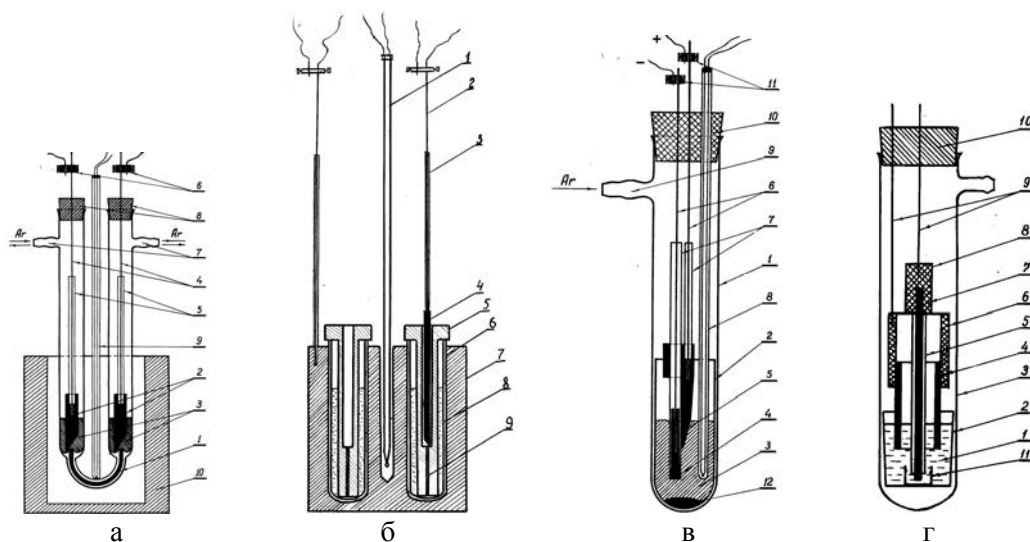


Рис. 1. Ячійки для вивчення властивостей: а) електропровідності у кварцовому капілярі: 1 – капіляр; 2 - графітові електроди; 3 – розплав; 4 – струмопідводи з молібдену; 5 – кварцові чоли; 6 – зажими з латуні; 7 – штуцери; 8 – гумові пробки; 9 -термопара; 10 – тепловий екран; б) електропровідності у капілярі з алунду: 1 - термопара; 2 – струмопідвід з молібдену; 3 – керамічні чоли; 4 – графітові електроди; 5 – алундова втулка з капіляром; 6 – скловуглецеві ампули; 7 – графітовий блок; 8 – розплав; 9 – капіляр; в) електродної поляризації: 1-кварцовий реактор; 2-кварцова пробірка; 3-розплав; 4-графітовий катод; 5-графітовий анод; 6-термопара; 7-кварцові чоли; 8-Мо-струмопідводи; 9-штуцер; 10-гумова пробка; 11-латунні клеми; 12-корольок металу; г) електролізер: 1-розплав; 2-алундовий тигель; 3- кварцовий реактор; 4- скловуглецевий коаксимальний анод; 5-алундовий чохол; 6-графітова муфта; 7-скловуглецевий катод; 8- графітова муфта; 9-Мо-струмопідводи; 10-гумова пробка; 11-алундовий катодний збірник.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Електропровідність. Результати дослідження електропровідності розплавів систем у вигляді ізотерм α представлено на рис. 2.

Система Sb_2S_3 –CaO. Здатність оксидних матеріалів лужних і лужноземельних елементів утворювати гомогенну фазу із сульфідами металів була відзначена давно. Однак даних з дослідження електрохімічних властивостей таких змішаних сульфідно-оксидних композицій немає. Нами вивчена електропровідність розплавів системи Sb_2S_3 – CaO у межах від 0 до 70 мол.% CaO через кожні 5% в інтервалі 480–960°C. Всі зразки є склоподібними і легкоплавкими. Знижуючи леткість стибніту й змінюючи фізичні властивості матеріалів системи, оксид кальцію суттєво впливає й на електропровідність розплавів останніх, зменшуючи величини їх на порядок. Так, якщо при 960°C κ Sb_2S_3 дорівнює 6,20 См/см, то для розплаву, що містить 70 мол.% CaO, за цієї ж температури вона становить 0,63 Ом/см.

Розчинення CaO в стибніті супроводжується хімічними перетвореннями в розплаві з утворенням окситіоантимонітів кальцію, про що свідчить і складний характер ізотерм κ (див. рис. 2, а).

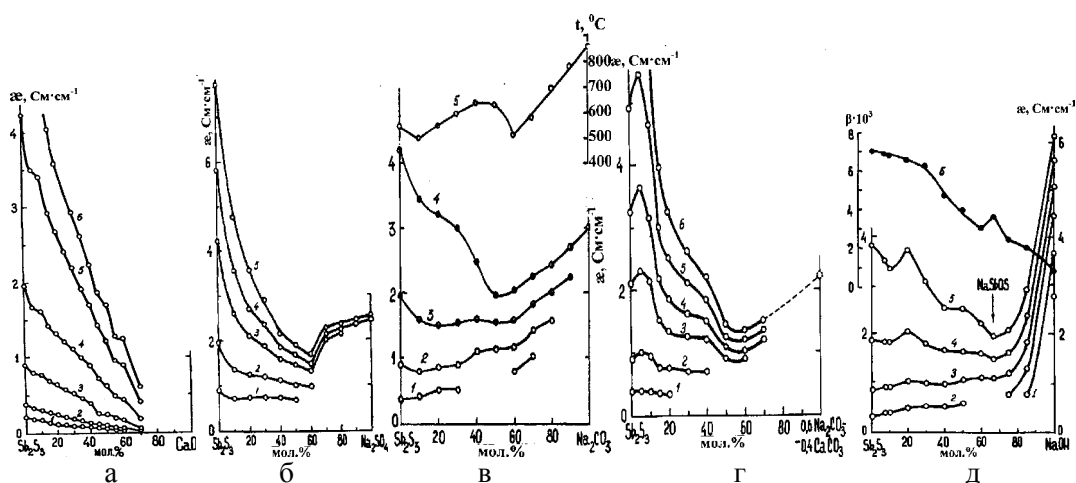


Рис. 2. Ізотерми κ розплавів систем Sb_2S_3 – ГД : а) система Sb_2S_3 – CaO: 1 - 600°C; 2 - 650; 3 - 700; 4 - 800; 5 - 900; 6 - 950°C; б) система Sb_2S_3 – Na_2SO_4 : 1 - 700°C; 2 - 800; 3 - 900; 4 - 950; 5 - 1000°C;

в) система Sb_2S_3 – Na_2CO_3 : 1 - 600°C; 2 - 700; 3 - 800; 4 - 900°C; 5 – лінія ліквідусу; г) система Sb_2S_3 – Na_2CO_3 - $CaCO_3$: 1 - 600°C; 2 - 700; 3 - 800; 4 - 850; 5 - 900; 6 - 950°C; д) система Sb_2S_3 – NaOH: 1 - 500°C; 2 - 600; 3 - 700; 4 - 800; 5 - 900°C; 6 – залежність температурного коефіцієнта β від складу

На залежностях склад - властивість фіксуються екстремальні точки, що відповідають певним співвідношенням компонентів (10 і 50 мол. % CaO). Закономірності на ізотермах найбільш яскраво проявляються при температурах вищих за 600°C.

Дослідження властивостей сульфідно-оксидних матеріалів, у яких використовуються оксиди лужноземельних металів, відкриває широкі можливості для добору ГД, здатних замінити коштовні реагенти у піроелектрохімічних

переділах розплавів мінеральної сировини важких кольорових металів.

Система $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$. Хімічна взаємодія сульфїду стибїю із сульфатом натрію вивчалася раніше [8]. На підставі термодинамічного аналізу показано, що процес відбувається без виділення металу навіть у присутності вуглецю й при відносно високих температурах. Нами отримано зразки системи $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ в межах до 80 мол.% Na_2SO_4 . Результати дослідження електропровідності (рис. 2, б) свідчать про те, що домішка Na_2SO_4 змінює не тільки величини питомої електропровідності Sb_2S_3 , але і її природу, трансформуючи останню убїк іонності. Про це свідчить характер температурної залежності κ , який перетворюється з близького до експоненційного, властивого напівпровідникам (чистий Sb_2S_3), до лінійного, характерного іонним розплавом. Перетворення провідності у зразках системи пов'язане із протіканням хімічних процесів у розплавї, які проявляються на діаграмї склад – властивість у вигляді екстремальних залежностей (на ізотермах κ -склад чїтко проявляються мінімумами). Мінімуми на ізотермах κ зв'язуються із завершенням процесу утворення окситїоантимонїту натрію (NaSbSO). Подальше додавання Na_2SO_4 призводить до збільшення загальної електропровідності розплавів.

Система $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$. Карбонат натрію (рис. 2, в), що володіє типово іонною провідністю (κ в інтервалї 863-980°C зростає від 2,90 до 3,33 См/см за лінійним законом), при додаванні до стибїту у кількостї 50 мол. % практично повністю пригнїчує електронну складову провідності Sb_2S_3 . Розплави системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$, що містять 50 мол. % Na_2CO_3 і більше, квалїфікованї нами як типово іонні. Екстремальний хїд ізотерм κ свідчить про хїмічну сутність процесу трансформації природи провідності стибїту убїк іонності. Найбільша частка іонної провідності відповідає складу, що містить 60 мол.% Na_2CO_3 , і становить 0,92 при температурї 650°C. Висока частка іонної провідності в розплавах системи дає підставу віднести карбонат натрію до ефективних гетерополярних домішок. Примїтним для кривих склад - властивість є зсув мінімуму питомої електропровідності убїк карбонату натрію при збільшенні температури. Тут спостерїгається повна аналогія з діаграмою κ - склад розплавів системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$ [4, 6]. Така закономірність у зміні κ пояснюється тим, що при нагрїванні зростає частка електронного внеску в провідності стибїту, для нейтралїзації якої потрібні додатковї порції ГД. Хїмічні процеси в розплавї ведуть, їмовїрно, до утворення окситїоантимонїтів натрію змінного складу типу $\text{NaSbS}_{2-x}\text{O}_x$ (де x змінюється від 0 до 2), в яких розчинність металевого стибїя суттєво знижується [9]. Пїдвищення частки іонної провідності, зменшення розчинності металевого стибїя в розплавах системи створюють сприятливї умови для електролітичного розкладання останнїх з метою одержання стибїя.

Система $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$. Дослїджено 11 зразків системи, у якїй як ГД використаний евтектичний склад $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$, що відповідає 40 мол.% CaCO_3 , з температурою плавлення 785°C. Данї з електропровідності наведено на рис. 1, г. Як видно, характер впливу ГД на змїну електропровідності у розплавах системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ майже повністю повторює систему $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$.

Система Sb_2S_3-NaOH . Досліджена електропровідність 12 розплавів системи стибніт - гідроксид натрію, що містять від 0 до 100 мол. % $NaOH$ в інтервалі $324-923^\circ C$ (рис. 2, д). Електропровідність розплаву гідроксиду натрію змінюється в інтервалі температур $324-900^\circ C$ від 2,08 до 6,10 См/см, причому тільки початкову ділянку політерми можна вважати лінійною. Нагрівання розплаву $NaOH$ вище за $500^\circ C$ веде до плавного зменшення температурного коефіцієнту електропровідності ($\Delta\sigma/\Delta t$). Домішки гідроксиду натрію до стибніту поступово перетворюють природу провідності останнього у бік іонності. Сутність впливу $NaOH$ на характер електропровідності Sb_2S_3 аналогічна таковій для розплавів систем $Sb_2S_3 - Na_2S$, $Sb_2S_3 - Na_2SO_4$, $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$, $Sb_2S_3 - (0,6Na_2CO_3:0,4CaCO_3)$, що знаходить своє підтвердження не тільки в температурній залежності σ , але й в ефективності електролізу квазібінарних розплавів. Відмінність спостерігається лише у величинах електропровідності й хімізмі процесів, що відбуваються у розплаві. Залежність склад - властивість розплавів системи $Sb_2S_3 - NaOH$ підтверджує хімічну природу пригнічення електронного внеску провідності стибніту, що зв'язується як і в попередніх системах, з утворенням у розплаві окситіоантимонітів натрію.

Відносна доступність і невелика вартість натрієвих і кальцієвих оксигенвмісних сполук робить їх перспективними при використанні в якості ГД при електролітичній переробці стибієвих руд.

Електродна поляризація. На рис. 2 наведені вольт-амперні характеристики для окситіоантимонітів систем $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$ (I) і $Sb_2S_3 - NaOH$ (II), визначених при різних температурах.

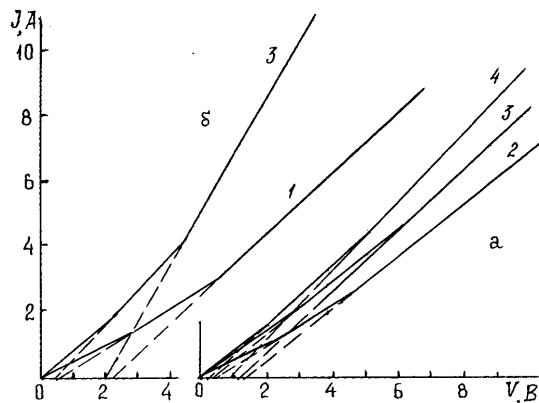


Рис. 2. Вольт-амперні характеристики розплавів окситіоантимонітів : а – для (I); б – для (II): 1 – для $670^\circ C$; 2 – $700^\circ C$; 3 – $750^\circ C$; $800^\circ C$

На $I - V$ залежностях фіксуються по два злами, перший з котрих відповідає початку виділення на катоді стибію, а другий – натрію. Примітним є те, що із збільшенням у системах вмісту окситіосолей потенціали розряду іонів зміщуються у від'ємний бік, і навпаки. Із зростанням температури потенціали розряду іонів

закономірно зменшуються. Характер поляризаційних залежностей знаходиться у повній відповідності із даними про електричну провідність.

Електроліз. Вивчено електроліз розплавів систем $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$, $Sb_2S_3 - (0,6Na_2CO_3:0,4CaCO_3)$, $Sb_2S_3 - NaOH$ в залежності від складу і температури проведення процесу. Катодна густина струму при цьому становила 2 A/cm^2 , а напруга на клеммах ванни підтримувалась не вищою за 3 В. Дані з електролізу показано на Рис. 3.

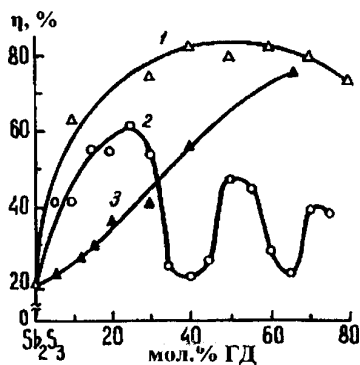


Рис. 3. Залежність виходів стибію за струмом від складу в розплавах оксигенвміщуючих систем - $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$ (1); $Sb_2S_3 - NaOH$ (3) за 700°C у порівнянні з чисто сульфідною системою - $Sb_2S_3 - Na_2S$ (2)

Досліджено 7 зразків системи $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$, що містили від 10 до 80 мол.% Na_2CO_3 . Крайні виходи стибію за струмом (η) для кожного із складів спостерігаються при температурах, наближених до температур плавлення їх зразків. Істотним фактором є висока стабільність параметрів, що задаються при веденні електролізу, й відтворюваність результатів (максимальні відносні відхилення у виходах металу за струмом для електролітів з однаковими складами при рівних інших умовах, становлять 3%), що відіграє важливу роль в оцінці технологічності процесу. Встановлено, що в розплавах на основі Sb_2S_3 при співвідношеннях компонентів, подібних тим, що утворюються при піропереділі стибієвих матеріалів у промисловості, електроліз відбувається з високою ефективністю. Так, для стибніту, що містить 30-60 мол. % Na_2CO_3 , при температурі 700°C виходи за струмом практично стабільні й наближені до 80%, при цьому напруга на клеммах ванни на вище 2 В. Часткова заміна карбонату натрія на карбонат кальцію в системі $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$ у співвідношенні, що відповідає складу умовно потрібної системи $0,60Sb_2S_3 - 0,24Na_2CO_3 - 0,16CaCO_3$ призводить до підвищення виходів металу за струмом. За умов: катодна густина струму - 2 A/cm^2 ; температура - 650°C ; напруга на клеммах електролізера - 2 В, η становить 85 %.

Досліджений електроліз восьми сполук системи стибніт - гидроксид натрію, що містять від 5 до 66,7 мол. % $NaOH$. Результати дослідів представлені на рис. 3, крива 3. У дослідженому інтервалі складів збільшення кількості ГД приводить до зростання виходів стибію за струмом. Розплави, що містять $NaOH$ більш як 67 мол.

%, на практиці є малоймовірними. Найбільша електрохімічна ефективність струму спостерігається для розплаву з максимальною добавкою гідроксиду натрію й становить 74%.

Аналіз матеріалів з дослідження α , I-V характеристик і електролізу розплавів Sb_2S_3 , що вміщують ГД на основі оксигенвмісних сполук лужних металів, показує, що в них відбувається перетворення природи провідності сульфиду стибію, обумовлене протіканням хімічних процесів. Взаємодія супроводжується утворенням тіо- і окситіоантимонітів лужних і лужноземельних металів [NaSbS_2 , Na_3SbS_3 , $\text{NaSbS}_{2-x}\text{O}_x$, $\text{Ca}(\text{SbS}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{SbSO})_2$, $\text{Ca}(\text{SbS}_{2-x}\text{O}_x)_2$] – сполук, що є типовими іоногенними речовинами.

Всі отримані дані та їх обговорення повністю відповідають модельним уявленням про керування іонно-електронним співвідношенням у провідності сульфідних матеріалів, які розглянуті на прикладі системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$ [4, 6].

Показано, що заміна "традиційної" ГД, якою є Na_2S , на оксигенвмісні, застосовувані у різних металургійних переділах, веде до аналогічних змін у транспорті струму вивчених об'єктів і істотному підвищенню ефективності електролізу.

ВИСНОВОК

Досліджено електропровідність, електродну поляризацію і електроліз зразків систем $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CaO}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - (0,5\text{Na}_2\text{CO}_3:0,5\text{CaCO}_3)$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{NaOH}$.

Встановлено, що заміна ГД, яка має однаковий аніон з сульфідом стибію, на оксигенвмісні, що широко застосовуються у різних металургійних переділах (індивідуальні сполуки та їх суміші), призводить до аналогічних змін у транспорті струму досліджуваних об'єктів і супроводжується підвищенням ефективності електролізу.

Використання більш дешевих і екологічно незабруднюючих навколишнє середовище гатерополятих домішок забезпечить значний економічний ефект металургійним підприємствам кольорової металургії.

Список літератури

1. Мустьяца О.Н. Транспорт тока в сульфидно-оксидных сурьмосодержащих расплавах / О.Н. Мустьяца // Расплавы. – 1997. - № 1. – С. 55–64.
2. Мустьяца О.Н. Физико-химические свойства расплавленных смесей стибнита и кислородсодержащих соединений щелочноземельных металлов / О.Н. Мустьяца // Расплавы. – 1998. - № 2. – С. 76–83.
3. Мустьяца О.Н. Электропроводность расплавленных смесей на основе стибнита / О.Н. Мустьяца // Укр. хим. журнал. – 1999. – Т. 65, № 4. – С. 89–94.
4. Великанов А.А. Электрохимическое исследование расплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$ / А.А. Великанов, О.Н. Мустьяца, Ю.К. Делимарский // Электрохимия. – 1971. – Т. 7. – № 2. – С. 203–207.
5. А.с. 285241 СССР, МКИ С 22 В 31/00. Способ переработки сульфидного сырья / А.А. Великанов, Ю.К. Делимарский, О.Н. Мустьяца, Г.И. Миронюк, А.А. Розловский, П.П. Шевчук. – № 1333217; Заявл. 05.05.69; Решение о выдаче от 13.08.70.

6. Мустяца О.Н. Исследование электрохимических и электрофизических свойств расплавов халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута. Дис...канд. хим. наук. – К.: ИОНХ АН УССР. – 1970. – 133 с приложениями 95 стр. (228 с.). – Библиогр.: 193 назв.
7. Мустяца О.Н. Электрохимические свойства расплавов систем Sb_2S_3 – MeO (Me – Mg , Ca , Sr , Ba) / О.Н. Мустяца, А.М. Сыч // Вестник Киевского университета. Химия. Киев: КГУ. – 1990. – № 31. – С. 29–33.
8. Оспанов Ж. Физико-химические закономерности реакций взаимодействия сульфидов металлов с сульфатом натрия: Автореф. Дис.- канд. техн. наук. / Ж. Оспанов– Алма-Ата, 1970. – 30 с.
9. Мустяца О.Н. Природа розчинності сурми у іонно-електронних розплавах на основі Sb_2S_3 / О.Н. Мустяца // Вісник НТУ та ТАУ. – К.: НТУ. – 2002. – № 7. – С. 475–479.

Мустяца О.Н. Электрохимическое исследование влияния кислородсодержащих веществ на свойства стибнита / О.Н. Мустяца, А.Н. Антишко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С.143-151

Исследовано влияние ионногенных кислородсодержащих добавок (CaO , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $0,6Na_2CO_3$ – $0,4CaCO_3$, $NaOH$) на электрохимические свойства (электропроводность, вольт-амперные характеристики, электролиз) стибнита (Sb_2S_3). Установлено, что замена «традиционной» гетерополярной добавки (Na_2S) в расплав стибнита на кислородсодержащие сопровождается аналогичными преобразованиями в транспорте тока материалов систем и характеризуются эффективным электролизом расплавов смешанных систем.

Ключевые слова: стибнит, кислородсодержащие гетерополярные добавки, электропроводность, электролиз.

Mustyatsa O.N. The electrochemical research of influence of oxygenic substances on stibnite's properties/ Mustyatsa O.N., Antishko A.N. // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 143-151.

It has been conducted the research of influence of oxygenic additives (CaO , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $0,6Na_2CO_3$ – $0,4CaCO_3$, $NaOH$) on stibnite's (Sb_2S_3) electrochemical properties (electroconductivity, volt-ampere characteristics, electrolysis). It has determined that substitution of “traditional“ heteropolar additive (Na_2S) in stibnite's melt for oxygenic ones, was accompanying with similar transformations in transportation of the current of systems' materials. It is also characterized by effective electrolysis of mixed systems' melts.

Keywords: stibnite, oxygenic heteropolar additives, electroconductivity, electrolysis.

Поступила в редакцию 10.09.2011 г.

УДК 541.13

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ СУЛЬФІД СТИБІЮ(III) – ХЛОРИД КУПРУМУ(I)

Мустяца О.Н.¹, Янкович В.М.²

¹*Національний транспортний університет, Київ, Україна*

²*Національний технічний університет України “КПІ”, Київ, Україна*

E-mail: vnyan@ukr.net

Методами попередньої термодинамічної оцінки можливостей перебігу процесів, гравіметрії, візуально-термічного і рентгенофазового аналізу, а також методом електропровідності досліджено і встановлено взаємний вплив індивідуальних Sb_2S_3 , $CuCl$ на властивості їх сумішей у повному інтервалі складів при температурах - від кімнатної до $900^\circ C$. На основі комплексного фізико-хімічного дослідження матеріалів системи $Sb_2S_3 - CuCl$ у розплавленому і твердому станах розроблено спосіб одержання $SbCl_3$.

Ключевые слова: синтез, розплави, фізико-хімічне дослідження, електропровідність.

ВСТУП

Металевий стибій та його сполуки завдяки своїм специфічним фізико-хімічним властивостям знайшли широке застосування у різних галузях промисловості і є суб'єктами різних наукових досліджень. Особливе місце серед сполук стибію займає його сульфід Sb_2S_3 . У першу чергу, він є основною мінеральною складовою сульфідної промислової сировини і досить легко методом зейгерування може бути отриманий як товарний продукт. У твердому стані Sb_2S_3 проявляє напівпровідникові властивості, а у розплавленому – йонно-електронні. Він має шарувату структуру і може бути легко інтеркальований, що є важливим при застосуванні його як катодної маси у хімічних джерелах струму (ХДС) нового покоління. Якщо у твердому стані сульфід стибію(III) досліджений досить повно, то для високотемпературної фізико-неорганічної хімії він є об'єктом досліджень.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Виходячи з попереднього огляду літературних джерел, а також з теоретичної і практичної точок зору цікавим є фізико-хімічне встановлення можливості синтезу матеріалів системи $Sb_2S_3 - CuCl$, дослідження електропровідності її зразків у розплавленому і твердому станах з подальшим наданням рекомендацій щодо практичного їх застосування.

Для досягнення поставленої мети використано хімічний, візуально-термічний, рентгенофазовий (Дрон-3М) аналізи, а також контактний, двозондовий метод дослідження електропровідності на змінному струмі (1-10 кГц).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Фізико-хімічному дослідженню синтезу матеріалів системи передувало вивчення властивостей індивідуальних сульфиду стибію(III) (Sb_2S_3) різної кваліфікації і хлориду купруму (I) – $CuCl$. Встановлено, що у розплавленому стані домішки, які (до 3%) присутні у досліджуваних зразках Sb_2S_3 , практично не впливають на характер і величини його α . Із зміною температури в межах $t_{пл.} - 800^\circ C$ електропровідність зростає від 0,18 до 1,80 $См/см$ майже за експоненційним законом (рис. 1, крива 1). Дослідження термо-ЕРС (α), йонної частки провідності (v_i) і вольт-амперних залежностей розплаву Sb_2S_3 [1-9] свідчать про йонно-електронну природу його провідності. Йонна частка провідності зменшується із зростанням температури ($650-800^\circ C$) від 0,62 до 0,53. Електронна складова, як показали дослідження α і α , має напівпровідникову природу. $CuCl$ у розплавленому стані є типовим йонним провідником із провідністю вищою за таку для Sb_2S_3 (рис. 1, крива 2). Тому необхідно було вивчити взаємний вплив вихідних речовин на фізико-хімічні властивості їх сумішей.

Попередньо вивчена можливість утворення гомогенних матеріалів в системі у всьому концентраційному діапазоні. Синтез зразків проводили у скловуглецевих тиглях, розміщених у кварцових реакторах, в атмосфері інертного газу (Ar). Наважки речовин у відповідних співвідношеннях нагрівали до температур на 50 градусів вищих за температуру плавлення сульфиду стибію(III) із постійним перемішуванням розплаву і витримуванням його за цих умов протягом однієї години. Після охолодження зразки легко відлущувались від скловуглецю, диспергувались і аналізувались рентгенофазовим методом.

Одержано гомогенні матеріали у всьому інтервалі складів через кожні 5 мол. % $CuCl$; матеріали із вмістом 20-40 мол. % $CuCl$ склоподібні. Дані з вивчення електропровідності і гравіметричних досліджень представлені на рисунках 1, 2 і в таблиці 1.

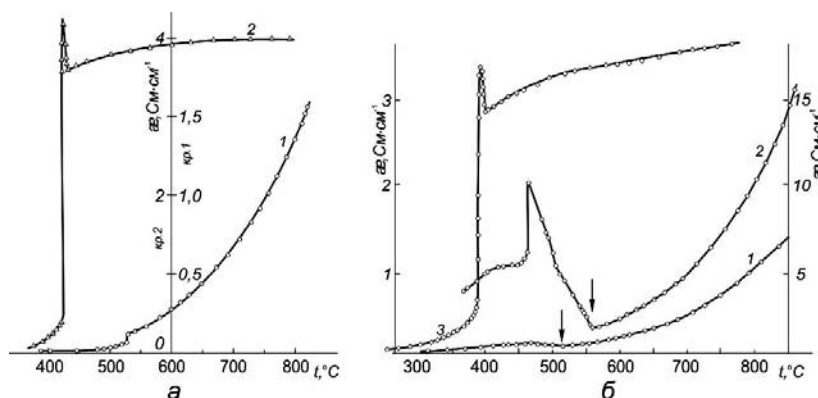


Рис. 1. Політерми питомої електропровідності матеріалів системи сульфід стибію(III) – хлорид купруму (I) у рідкому і твердому станах: а) для індивідуальних сульфиду стибію (кр. 1) і хлориду купруму (I) (кр. 2); б) для зразків, які містять: 1 – 55; 2 – 65; 3 – 95 мол. % $CuCl$.

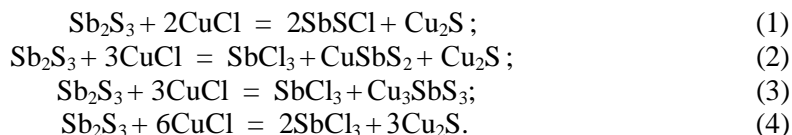
Політерми електропровідності зразків системи, що містять більше 50 мол.% CuCl, мають складний характер (рис. 1, б) і свою закономірність: в рідкому стані κ з підвищенням температури зростає за законом наближеним до експоненційного; із початком кристалізації і зниженням температури електропровідність зростає майже за лінійним законом, а починаючи із 470°C падає. За неї кристалізується евтектика (рис. 2, а, кр. 4 – лінія ліквідусу). Особливі властивості у твердому стані мають склади системи із вмістом 70 і 80 мол.% CuCl (табл. 1).

Електропровідність для них за кімнатної температури (20°C) вже складає $0,70 \cdot 10^{-2}$ і 6,19 См/см, відповідно. При 288°C для першого вона зростає майже на два порядки, а для другого – у 1,5 рази. Ці склади за своїми електрофізичними властивостями є цікавими об'єктами для подальшого їх дослідження у якості катодних матеріалів високопотужних хімічних джерел струму нового покоління.

Таблиця 1
Електропровідність (κ) і її абсолютний температурний коефіцієнт (α) матеріалів системи сульфід стибію – монохлорид міді

70 мол. % CuCl			80 мол. % CuCl		
t, °C	$\kappa \cdot 10^2$, См/см	α , См/см·град.	t, °C	$\kappa \cdot 10^2$, См/см	α , См/см·град.
20	0,7	$1,72 \cdot 10^{-1}$	20	619	$2,5 \cdot 10^{-2}$
40	1,6		40	668	
52	2,2		51	693	
66	2,8		86	782	
96	4,6		100	821	
130	6,3		114	855	
152	7,3		136	912	
180	8,8		160	965	
214	14,0		190	1050	
230	19,0		218	635	
242	22,0		223	666	
256	30,5		240	734	
276	43,0		266	855	
288	51,0		296	988	
		310	1090	$4,94 \cdot 10^{-2}$	
		330	1160		
		366	1350		
		378	1380		
		395	1543		

Закономірність у зміні фізико-хімічних властивостей зразків обумовлена протіканням при синтезі хімічних процесів, що супроводжуються утворенням нових речовин за реакціями:



Підтвердженням цьому є гравіметричне дослідження (рис. 2, б). Зміна маси зразків матеріалів системи в залежності від співвідношення компонентів повністю відповідає наведеним реакціям, підтверджується даним рентгенофазового аналізу і системного дослідження електропровідності. Утворення при синтезі зразків системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuCl}$ газоподібного хлориду стибію(III), який у конденсованому вигляді збирався на холодних стінках кварцового реактора стало причиною більш ретельного вивчення режимів синтезу.

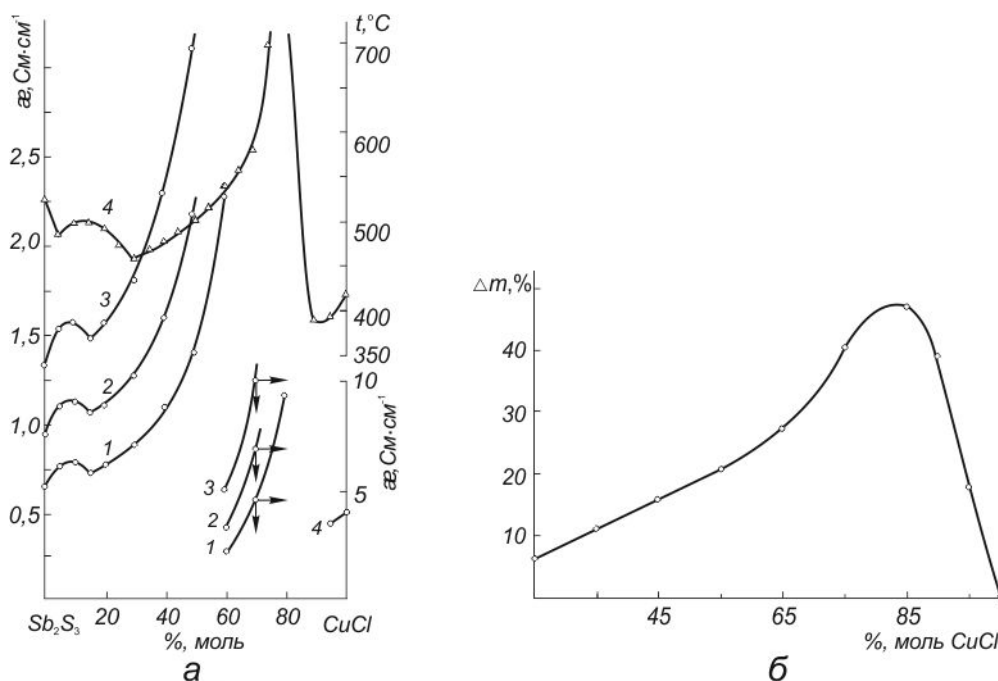


Рис. 2. Ізотерми питомої електропровідності (а) (1 – 600; 2 – 700; 3 – 800°C) матеріалів системи $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuCl}$ у порівнянні із лінією ліквідусу (4) і відносна зміна маси зразків (б) після проведення синтезу матеріалів системи в залежності від доданої кількості CuCl .

Наслідком проведеного комплексного фізико-хімічного дослідження системи стала розробка нового способу одержання хлориду стибію (III). Його використовують для виготовлення чистого оксиду стибію(III), застосовуваного для одержання металу особливої чистоти та напівпровідникових матеріалів [10].

Синтез $SbCl_3$ проводять у кварцовому реакторі, заповненому інертним газом (аргоном), сплавленням у скловуглецевому тиглі певних кількостей хлориду міді (I) і сульфїду стибїю (III) за температур, не вищих за температуру плавлення Sb_2S_3 . Час проведення процесу у всіх дослідах після досягнення температури не перевищує 30 хв.

Для дослідів були використані сульфід стибїю(III) кваліфікації "технічний" і хлорид купруму(I) "чда".

Техніко-економічна ефективність забезпечується тим, що синтез здійснюють сплавленням сульфїду стибїю (III) і хлориду купруму (I) у молярному співвідношенні 1:(4,8-6,2) моль в атмосфері аргону за температури 450-550°C. Запропонований спосіб значно спрощує технологію, підвищує практично на порядок продуктивність процесу й поліпшує умови праці [10] (табл. 2).

Таблиця 2

**Порівняння технологічних параметрів синтезу $SbCl_3$ із розплавів системи $Sb_2S_3 - CuCl$ (досліди 1-8) і розчинів на основі соляної кислоти (дослід 9) [10].
Навжка 20 г**

№ Дослід	Співвідношення компонентів у шихті, моль		t, °C	τ, хв.	Вихід $SbCl_3$, %	Примітка
	CuCl	Sb_2S_3				
1	4,0	1	500	25	88,0	Низький вихід
2	4,8	1	500	25	97,3	
3	6,2	1	500	25	99,8	
4	7	1	500	25	82,9	Низький вихід
5	5,5	1	450	25	99,6	
6	5,0	1	550	25	96,4	Низький вихід
7	5,0	1	400	25	85,7	
8	6,0	1	600	25	94,1	
9	6,0(HCl)	1	80-90	25	8,4	Домішка купруму Пара HCl і H ₂ S

Він дозволяє вести процес із великою інтенсивністю, оскільки швидкість процесу взаємодії в розплавах у десятки разів вище за таку у розчинах. При цьому забезпечується екологічна чистота й значно поліпшуються умови праці на робочому місці. Спрощується апаратурне оформлення процесу за рахунок зменшення об'ємів реагентів (використовуються тверді матеріали) і суттєво зменшуються виробничі площі.

При проведенні синтезу із вмістом хлориду купруму(I) менше 4,8 моль знижується вихід основного продукту $SbCl_3$. Якщо процес вести при співвідношенні компонентів, зокрема хлориду купруму(I), більше 6,2 моль, процес протікає з утворенням, крім основного продукту, складних сполук купруму, які, частково сублимуючись, забруднюють $SbCl_3$. Проведення синтезу хлориду стибїю (III) за температур, нижчих за 450°C, веде до збільшення часу перебігу процесу й

зниженню його інтенсивності, а підвищення температури вище 550°C збільшує виніс неосновного продукту реакції в результаті сублимації в приймач основного продукту.

ВИСНОВКИ

1. Методами попередньої термодинамічної оцінки можливостей перебігу процесів, гравіметрії, візуально-термічного і рентгенофазового аналізів, а також методом електропровідності досліджено і встановлено вплив індивідуальних Sb_2S_3 , $CuCl$ на властивості їх сумішей у широких межах складів від 5 до 95 мол. % хлориду купруму(I) в діапазоні температур від кімнатної до 900°C.
2. Встановлено оптимальні параметри (склад, температурний режим, час) для проведення синтезу хлориду стибію (III) із вихідних Sb_2S_3 і $CuCl$.
3. На основі комплексного фізико-хімічного дослідження матеріалів системи $Sb_2S_3 - CuCl$ у розплавленому і твердому станах розроблено спосіб одержання $SbCl_3$.

Список літератури

1. Мустяца О.Н. Исследование электропроводности расплавов системы $Sb - S$ / О.Н. Мустяца, А.А. Великанов, Ю.К. Делимарский // Электрохимия. – 1969. – Т.5, № 3. – С. 366–371.
2. Velikanov A.A. Current transport in chalcogenide melts / A.A. Velikanov, T.A. Kusnitsina, O.N. Mustyatsa, V.F. Zinchenko //6–International Conference on amorphous and liquid semiconductors (Leningrad, USSR, November 18-24, 1975): Abstr. – USSR: Leningrad, 1975. – P. 185–186.
3. Мустяца О.Н. Электрохимическое исследование расплавов сульфидных, сульфидно-окисленных и окисленных сурьмяных материалов/ О.Н. Мустяца, А.А. Великанов //Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов. – К.: Наукова думка, 1979. – С. 3–29.
4. Мустяца О.Н. Ионно-электронная природа проводимости расплавов стибнита/ О.Н. Мустяца, А.А. Великанов, Г.М. Загорский //Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Ч.1. Физическая химия ионных расплавов. – Свердловск: Наука, 1979. – С. 42–44.
5. Великанов А.А. Переработка сульфидных материалов электролизом из расплавов/ А.А. Великанов, О.Н. Мустяца //Физическая химия и электрохимия редких металлов в солевых расплавах. – Апатиты. – 1984. – С. 119–123.
6. Великанов А.А. Электропроводность расплавов халькогенидов и параметры переноса зарядов в них/ А.А. Великанов, О.Н. Мустяца, В.Ф. Зинченко и др. //Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1983. – С. 304–306.
7. Засуха В.А. Природа изменения электропроводности в халькогенид-галогенидных расплавах / В.А. Засуха, В.Д. Присяжный, В.И. Лысин, О.Н. Мустяца, Б.Л. Голуб //Расплавы. – 2002. – № 1. – С. 56–61.
8. Мустяца О.Н. Транспорт струму в високотемпературних розплавах на основі халькогенідів кольорових металів / О.Н. Мустяца //LXIV Наук.-практ конф. наук.-педагог. прац.,асп.,студ. та стр.підр. у-ту (Київ, 14-16 травня 2008 р.): Тез. доп. – К., 2008. – С. 64–65.
9. Лисін В.І. Електрохімічні властивості розплавів систем сульфід стибію – іонногенні добавки / В.І. Лисін, О.Н. Мустяца, Г.В. Гедзь //Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 122–127.
10. Мельников С.М. Сурьма / С.М. Мельников, А.А. Розловский, А.М. Шуклин и др. [Под ред. С.М. Мельникова]. – М.: Металлургия, 1977. – 536 с.

Мустьяца О.Н. Физико-химическое исследование процесса синтеза материалов системы сульфид сурьмы(III) – хлорид меди(I) / О.Н. Мустьяца, В.Н. Янкович // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С.152-158.

Методами предварительной термодинамической оценки возможности протекания процессов, гравиметрии, визуально-термического и рентгенофазового анализов, а также методом электропроводности исследовано взаимное влияние индивидуальных Sb_2S_3 , $CuCl$ на свойства их смесей во всем интервале составов при температурах – от комнатной до $900^\circ C$. На основе комплексного физико-химического исследования материалов системы $Sb_2S_3 - CuCl$ в расплавленном и твердом состояниях разработан способ получения $SbCl_3$.

Ключевые слова: синтез, расплав, физико-химическое исследование, электропроводность.

Mustjatsa O.N. Physico-chemical investigation of the synthesis of the systems antimony(III) sulphide – copper(I) chloride / O.N. Mustjatsa, V.M. Yankovich // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 152-158.

By rough thermodynamics appreciation of the possibility of the of the process and with the help of methods of the thermal, X-ray diffraction analysis, conductivity it was invastigated the mutual influences of the pure Sb_2S_3 , $CuCl$ on the properties of the system $Sb_2S_3 - CuCl$ in the temperature range $25 - 900^\circ C$.

On the base the complex physico-chemical investigation melted and condensed system $Sb_2S_3 - CuCl$ it was proposed the method of preparation of $SbCl_3$.

Keywords: synthesis, melting, physical and chemical investigation, conductivity.

Поступила в редакцию 11.09.2011 г.

УДК 544.72

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА В КОМПОЗИТАХ С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ КРЕМНЕЗЁМОМ

Носач Л.В., Гребенюк А.Г., Воронин Е.Ф., Пахлов Е.М., Оранская Е.И.

*Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: nosachlv@ukr.net*

Нитрат серебра получен в наноразмерном состоянии путём образования монослойного покрытия на поверхности наночастиц кремнезёма в условиях механоактивации в газовой дисперсионной среде. В полученном нанокompозите AgNO_3 находится в виде монослоя высокогидратированных ионов на поверхности частиц. После прогрева на воздухе при 550°C образцы приобретают тёмно-коричневый оттенок, а в его дифрактограмме появляются пики, характерные для металлического серебра, а в УФ-спектре - полоса поглощения с $\lambda = 389$ нм. С целью интерпретации полученных данных выполнены квантовохимические расчеты методом конфигурационного взаимодействия спектров поглощения моделей адсорбционных комплексов различного состава, включающих окисленные и восстановленные формы серебра.

Ключевые слова: нанокompозиты серебро-кремнезем, электронные спектры поглощения, квантовохимическое моделирование.

Высокодисперсный кремнезём, допированный серебром или его соединениями, может использоваться в качестве бактерицидного наполнителя [1]. В настоящей работе мы применили механоактивацию [2] для получения такого материала. Был использован наноразмерный кремнезем А-300 ($S_{\text{БЭТ}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$), состоящий из сферических частиц диаметром 9–10 нм. Путём механоактивации в шаровой мельнице во влажной атмосфере смеси нанокремнезём-нитрат серебра (8:1 масс. частей) был получен нанокompозит, в котором AgNO_3 находится в виде монослоя высокогидратированных ионов на поверхности частиц. Об этом свидетельствуют отсутствие пиков на дифрактограмме образца (рис. 1, а) и полосы поглощения поверхностных свободных силанольных групп в ИК-спектре (рис. 1, б), а также количество выделившейся воды при прогреве до 300°C (20 % мас.).

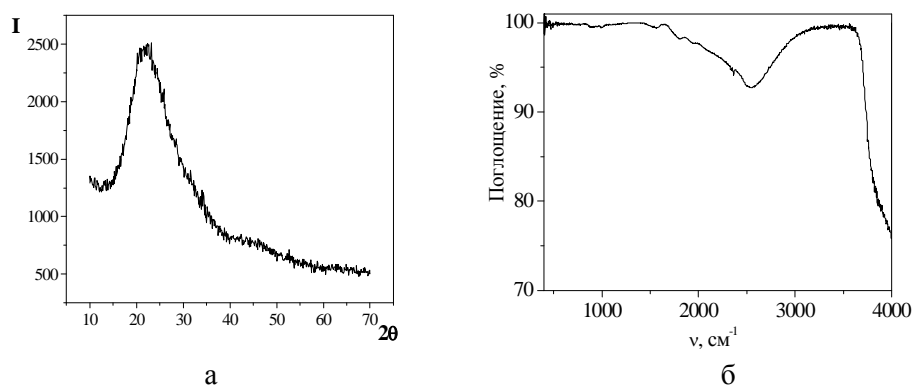


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и ИК-спектр (б) нанокompозита кремнезём–AgNO₃

УФ-спектр нанокompозита (рис. 2, а) содержит интенсивную полосу поглощения с $\lambda=212$ нм, характеризующая ионы Ag⁺.

После прогрева на воздухе при 550°C образец приобрёл тёмно-коричневый оттенок, а в его дифрактограмме появились пики, характерные для металлического серебра (JCPDS № 87–597). Рассчитанные из дифрактограмм размеры частиц из дифрактограмм составили примерно 20 нм. В УФ-спектре атомы (кластеры) восстановленного серебра проявляются в виде полосы с $\lambda=389$ нм (рис. 1, б).

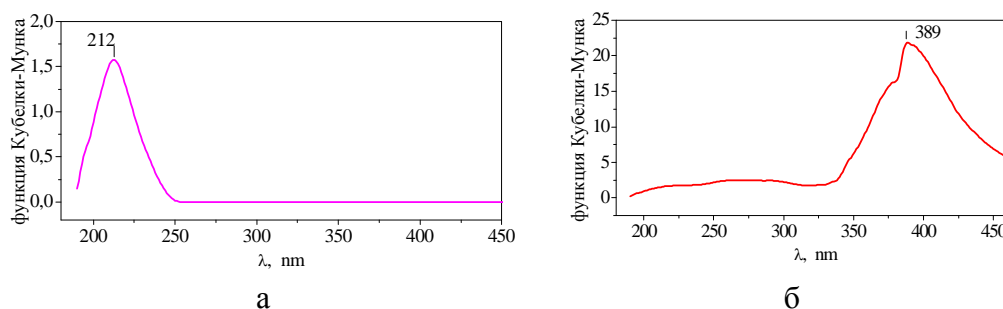


Рис. 2. УФ-спектры нанокompозита: а) исходного, б) после прогрева при 550°C

Для интерпретации электронных спектров поглощения были выполнены квантовохимические расчеты кластеров серебра методом конфигурационного взаимодействия (процедура CIS в программе GAMESS для MS Windows (версия 7.1G, созданная А.А.Грановским, МГУ, Россия) [3]. Типичные результаты расчетов приведены на рис. 3.

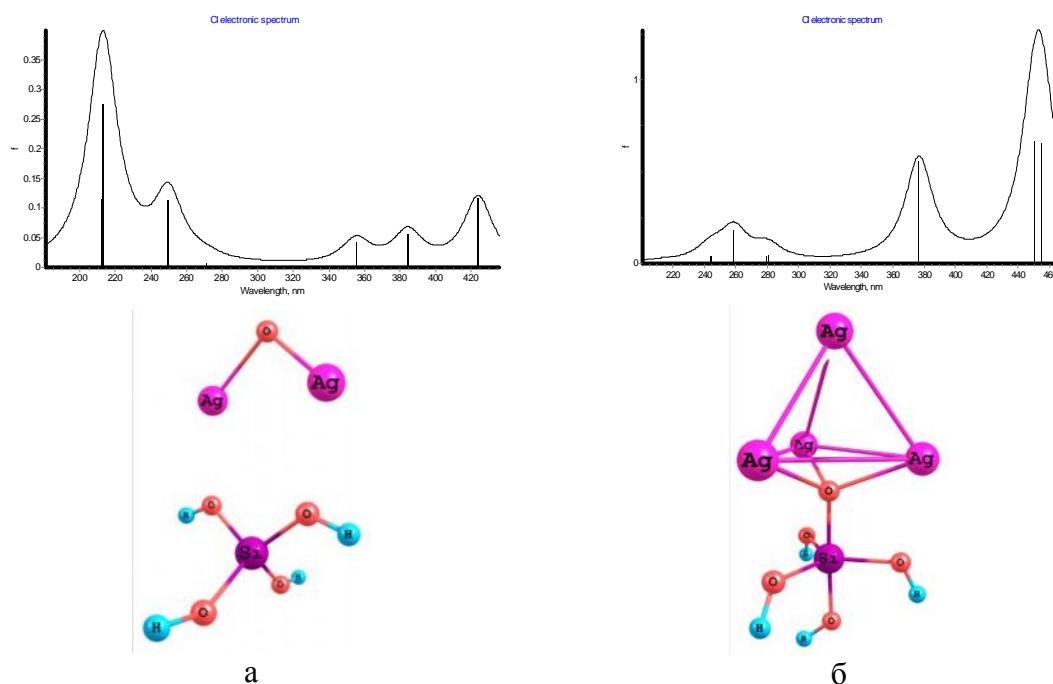


Рис. 3. Теоретически рассчитанные УФ-спектры моделей кластеров серебра на поверхности кремнезема в окисленной (а) и восстановленной (б) формах

ВЫВОДЫ

Для окисленной формы серебра экспериментальный и рассчитанный УФ-спектры неплохо согласуются. Спектр восстановленного серебра в полученном нанокompозите более сложный. Он содержит полосы ~375 и 389-395 нм, а также плечо в длинноволновой области. Рассчитанный спектр для представленного кластера содержит полосу 260 нм (окисленный Ag во фрагменте Ag–O–Si), 375 и 428 нм (металлическое серебро). Смещение и уширение последней полосы поглощения можно, по-видимому, объяснить тем, что полученный нанокompозит Ag-кремнезём содержит кластеры различного состава, включающие окисленные и восстановленные формы серебра.

Работа выполнена в рамках проекта 6.22.7.21 Государственной целевой научно-технической программы "Нанотехнологии и наноматериалы"

Список литературы

1. Chen G.S. Synthesis, characterization, and antibacterial activity of silver-doped silica nanocomposite particles / G.S. Chen, C.N. Chen, T.T. Tseng et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – V. 11, No 1. – P. 90–97.
2. Воронин Е.Ф. Стабилизация высокодисперсного состояния CuSO₄ путём образования монослоя на поверхности наночастиц кремнезёма в условиях механоактивации / Е.Ф. Воронин, Л.В. Носач, Е.И. Оранская, Н.В. Борисенко, И.С. Чекман // Доп. НАН України. – 2010. – № 10. – С. 109–113.

3. Schmidt M.W. General atomic and molecular electronic-structure system: A review / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, No 11. – P.1347–1363.

Носач Л.В. Будова та електронні спектри наноструктур срібла в композитах з високодисперсним кремнеземом / Л.В. Носач, А.Г. Гребенюк, Е.Ф. Воронин, Е.М. Пахлов, Е.И. Оранская // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 159-162.

Нітрат срібла одержано в нанорозмірному стані шляхом утворення моношарового покриття на поверхні наночастинок кремнезему в умовах механоактивації в газовому дисперсійному середовищі. В одержаному нанокompозиті AgNO_3 міститься у вигляді моношару високогідратованих іонів на поверхні частинок. Після прожарювання на повітрі при 550°C зразки набувають темно-коричневого відтінку, а в їх дифрактограмах з'являються піки, характерні для металічного срібла, а в УФ-спектрі – смуга поглинання з $\lambda=389$ нм. С метою інтерпретації одержаних даних, виконано квантовохімічні розрахунки методом конфігураційної взаємодії спектрів поглинання моделей адсорбційних комплексів різного складу, які містять окиснені та відновлені форми срібла.

Ключові слова: нанокompозити срібло-кремнезем, електронні спектри поглинання, квантовохімічне моделювання.

Nosach L.V. Structure and electronic spectra of silver nanostructures in composites with high disperse silica / L.V. Nosach, A.G. Grebenyuk, E.F. Voronin, E.M. Pakhlov, E.I. Oranskaya // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 159-162.

Silver nitrate has been obtained in a nanosize state via formation of a monolayer cover on silica nanoparticle surfaces under mechanoactivation in gaseous disperse medium. In the nanocomposite obtained, AgNO_3 is present as a monolayer of high hydrated ions on particles. When heated in air at 550°C , the samples turn dark-brownish, and peaks appears in their diffractograms characteristic of metal silver along with an absorption band at $\lambda = 389$ nm in the UV spectrum. In order to justify the data obtained, quantum chemical calculations have been carried out by means of configuration interaction method on the absorption spectra of model adsorption complexes with various composition containing both oxidized and reduced silver species.

Keywords: silver-silica nanocomposites, electronic absorption spectra, and quantum chemical simulation.

Поступила в редакцію 15.09.2011 г.

УДК 544.726

ИОННЫЙ ОБМЕН НА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ

*Пономарева Л.Н.¹, Дзязько Ю.С.¹, Беляков В.Н.¹, Литвиненко Ю.А.²,
Щербатюк Н.Н.³*

¹*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины*

²*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины*

³*Институт ботаники им. М.Г. Холодного НАН Украины*

E-mail: Ponomarouva@gmail.com

Исследован обмен $Cd^{2+} \rightarrow H^+$, $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ и $Ca^{2+} \rightarrow H^+$ на органо-неорганических ионитах, основу которых составляет сильнокислотная ионообменная смола, включающая как нативные наночастицы, так и агрегаты наночастиц гидрофосфата циркония. Обнаружено, что наибольшую избирательность по отношению к ионам тяжелых металлов демонстрируют иониты, для которых достигается наибольший прирост массы при введении неорганической составляющей.

Ключевые слова: органо-неорганические иониты, наноккомпозит, наночастицы, гидрофосфат циркония.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии очистки воды от нежелательных примесей, часто включают ионный обмен [1], при этом возникает задача получения селективных ионитов, в частности, органо-минеральных [2]. При этом неорганическая составляющая обеспечивает избирательное поглощение тех или иных ионов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основу органо-неорганических ионитов, полученных аналогично [3], составляла сильнокислотная гелевая катионообменная смола Dowex HCR-S (Dow Chemical). Гидрофосфат циркония (ГФЦ) многократно вводили в полимерную матрицу, иониты маркировали согласно номеру цикла синтеза. Образцы изучали при помощи сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии.

В статических условиях исследовали обмен $Cd^{2+} \rightarrow H^+$, $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ и $Ca^{2+} \rightarrow H^+$ из хлоридных растворов при соотношении объемов ионит : раствор 1:100. Равновесный раствор анализировали атомно-абсорбционным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы ГФЦ находятся в полимерной матрице (КС) как в нативной форме (2-20 нм), так и в виде агрегатов микронного размера (рис. 1). Гомогенное распределение наночастиц в фазе ионитов позволяет отнести полученные материалы к наноккомпозиционным. Наибольший прирост массы при введении ГФЦ

достигается для образца 3, очевидно, в ходе первых циклов синтеза образуются как наночастицы, так и их агрегаты. Последние могут растягивать полимер, результатом чего является увеличение набухаемости, связанное с увеличением расстояния между группами $-\text{SO}_3\text{H}$, что приводит к достройке гидратных оболочек противоионов [4]. Следствием возрастания набухаемости является уменьшение обменной емкости образца. Дальнейшее введение ГФЦ не приводит к заметному приросту массы: при этом, вероятно, образуются преимущественно наночастицы. Уменьшение набухаемости, следствием чего является возрастание обменной емкости, связано с заменой групп $-\text{SO}_3\text{H}$ на слабокислотные фосфорнокислые и, соответственно, со снижением концентрации осмотически активных противоионов в фазе ионита.

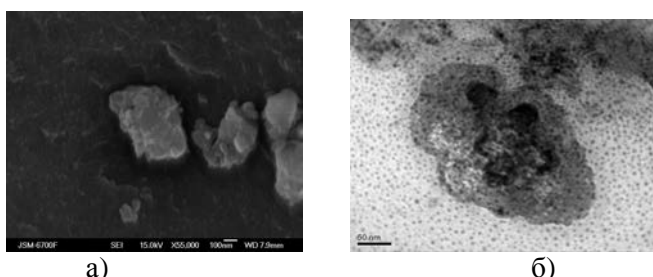


Рис.1. СЭМ (а) и ТЭМ (б) изображения нанокompозитов.

В случае КС получены изотермы обмена, типичные для сильнокислотных ионитов: кривые демонстрируют резкий подъем в области низких концентраций раствора (рис. 2). Для ГФЦ значительное увеличение обменной емкости (A) наблюдается в области высоких концентраций (C). Изотермы обмена на нанокompозитах носят промежуточный характер. Наибольшее соотношение коэффициентов распределения (K_d [4]) Cd^{2+} и Ca^{2+} получено для образца 3. Можно предположить, что улучшение избирательности связано с образованием агрегатов: вероятно, “сильные центры” ГФЦ представляют собой функциональные группы, локализованные на поверхности соседних наночастиц.

Таблица 1.

Характеристики ионитов

Образец	КС	1	3	5	7	ГФЦ	
Прирост массы, %	–	23	54	57	59	–	
Набухаемость Н-формы, об. %	54	66	97	85	69	–	
Обменная емкость, моль м^{-3}	2400	1900	1700	2550	3100	3300	
$K_{d,\text{Cd}}/K_{d,\text{Ca}}$	$C=0.2$ моль м^{-3}	2.08	1.40	1.63	1.48	1.31	2.16
	$C=1$ моль м^{-3}	2.60	1.46	1.65	1.54	1.40	2.60
	$C=5$ моль м^{-3}	2.50	1.20	1.68	1.76	1.46	2.09

При переходе от образца 3 к образцу 7 соотношение $K_{d,\text{Cd}}/K_{d,\text{Ca}}$ уменьшается, вероятно, вследствие ухудшения селективности собственно смолы: наночастицы могут

экранировать ответственные за это свойство микропоры, которые формируются в полимере при набухании.

ВЫВОД

Избирательность органо-неорганических ионитов, основу которых составляет сильнокислотная ионообменная смола, содержащая нативные наночастицы гидрофосфата циркония и их агрегаты, определяется неорганической составляющей. Наибольшее соотношение $K_{d,Cd}/K_{d,Ca}$ найдено для ионитов, демонстрирующих наибольший прирост массы при введении неорганической составляющей, что связано, по видимому, с образованием агрегатов наночастиц.

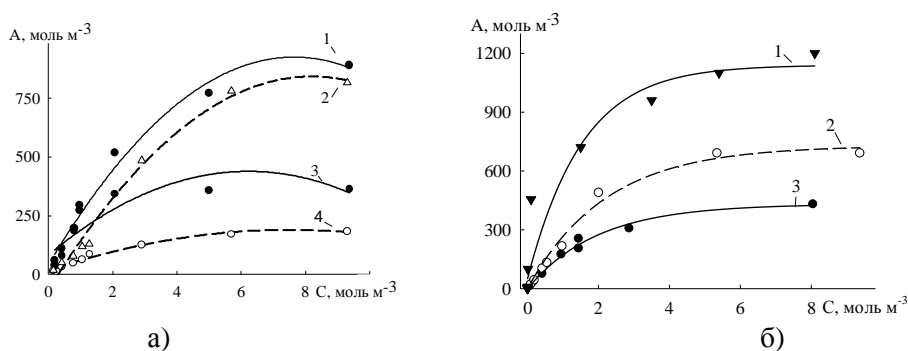


Рис.2. Изотермы обмена: а – Cd^{2+} (1, 3) и Ca^{2+} (2, 4) на КС (1, 2) и ГФЦ (3, 4); б – Cu^{2+} (1), Cd^{2+} (2), Ca^{2+} (3) на образце 3.

Список литературы

1. A Demirbas. Adsorption of Cu (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II), and Cd (II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin / A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, G. Arslan // J. Coll. & Interface Sci. – 2005. – 282. № 1. – P. 20–25.
2. Беляков В.Н. Катионообменная способность наноматериалов, включающих катионообменную смолу и гидрофосфат циркония / В.Н. Беляков, Л.Н. Пономарева, Ю.С. Дзязько, Т.Е. Митченко // Доповіді Національної академії наук України. – 2011. – № 3, – С. 134–140
3. Alvarado L. Cr (VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies / L. Alvarado, A. Ramirez, I. Rodriguez-Torres // Desalination. – 2009. – 249, № 1. – P. 423–428.
4. Helfferich F. Ion Exchange. New York: Dover, – 1995. – 836 p.

Пономарьова Л.М. Іонний обмін на органо-неорганічних наноконкомпозитах / Л.М. Пономарьова, Ю.С. Дзязько, В.М. Беляков, Ю.О. Литвиненко, М.М. Щербатюк // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 163-166.

Досліджено обмін $Cd^{2+} \rightarrow H^+$, $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ та $Ca^{2+} \rightarrow H^+$ на органо-неорганічних іонітах, основа яких – сильнокислотна іонообмінна смола, які включають як нативні наночастинки, так і агрегати наночастинок гідрофосфату цирконію. Встановлено, що найбільшу селективність по відношенню до Cd^{2+} демонструє іоніт, для якого досягається найбільший приріст маси під час введення неорганічної складової.

Ключові слова: органо-неорганічні іоніти, наноконкомпозит, наночастинки, гідрофосфат цирконію.

Ponomarova L.N. Ion exchange on organic-inorganic nanocomposites / L.N. Ponomarova, Yu.S. Dzyazko, V.N. Belyakov, Yu.A. Litvinenko, N.N. Shcherbatyuk // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 163-166.

The exchange of $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ and $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ on organic-inorganic exchangers based on ion exchange resin, which include native nanoparticles and nanoparticle aggregates of zirconium hydrophosphate was investigated. Found that the greatest selectivity against Cd^{2+} ion shows for nanocomposite which achieved the largest increase in weight during the administration of inorganic component.

Keywords: organic-inorganic ion exchangers, nanocomposite, nanoparticles of zirconium phosphate.

Поступила в редакцию 14.09.2011 г.

УДК 544.6

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАНОРАЗМЕРНОЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$,
СИНТЕЗИРОВАННОЙ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ**

Потапенко А.В.¹, Чернухин С.И.¹, Романова И.В.², Кириллов С.А.^{1,2}

¹*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев,
Украина*

²*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: katherinepersh@gmail.com*

Исследованы физико-химические и электрохимические свойства наноразмерной нестехиометрической литий-марганцевой шпинели состава $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$, синтезированной цитратным методом. Произведено сравнение электрохимических параметров полученного материала и коммерческого образца. Показаны значительные преимущества $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$ по сравнению с коммерческим образцом, в частности, перспективность его использования в высокомоощных литий-ионных аккумуляторах.

Ключевые слова: литий-марганцевая шпинель, литий-ионные аккумуляторы.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 широко используется в качестве положительного электрода для литий-ионных химических источников тока (Li-ХИТ) в силу ее дешевизны и доступности. Исходя из этого, выбор методов синтеза и подбор условий термообработки с целью получения материала с высокими энергетическими характеристиками является актуальной задачей. К основным недостаткам LiMn_2O_4 , синтезированного твердофазным методом [1], относят пониженное по сравнению с теорией значение удельной емкости и существенное падение емкости при циклировании (до 10 % после 50 циклов).

Решить проблему потери емкости при циклировании удастся, вводя в подрешетку марганца избыточные ионы лития и получая замещенные шпинели [2]. Доля Mn^{3+} при этом падает, удельная емкость уменьшается (напр., до 117 мАч/г для $\text{Li}_{1,063}\text{Mn}_{1,932}\text{O}_4$), но средняя степень окисления марганца превышает 3,5, что препятствует возникновению эффекта Яна-Теллера и деградации структуры при заряде.

Улучшить электрохимические параметры электродных материалов возможно при их получении в наноразмерной форме. При уменьшении размера частиц наблюдается не только увеличение длительности циклирования Li-ХИТ, но и становится возможным разряжать их большими токами [3-5]. Для этого проводится синтез электродных наноматериалов, которые обладают улучшенными

электрохимическими характеристиками. Особый интерес представляют методы синтеза наноразмерных шпинелей, основанные на разложении прекурсоров, содержащих соли металлов с оксикислотами, в особенности, с лимонной [6-10]. Преимуществами этих приемов по сравнению с твердофазным синтезом являются высокая гомогенность конечных продуктов и более низкие температуры термической обработки, при которых не происходит укрупнение частиц катодного материала.

В данной работе речь идет о физико-химических свойствах замещенной шпинели состава $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$ с соотношением $\text{Li}:\text{Mn}=1,05:2$, синтезированной из цитратных прекурсоров [11], и об электрохимических характеристиках изготовленных из неё электродов. Полученные данные сравниваются с результатами исследования $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ [12] и коммерческого образца фирмы МТИ (США/Китай).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Цитратные прекурсоры были получены по методу [11, 12]. Содержание лития и марганца в них контролировали при помощи метода атомно-адсорбционной спектрофотометрии (AA-8500, Jarrell-Ash). Для выбора температуры пиролиза прекурсоров и последующего отжига пиролизованных образцов использовали метод дериватографии (Q-1500D, MOM). Удельную поверхность (метод БЭТ) и пористость (метод Баррета-Джойнера-Галенды) определяли по изотермам адсорбции/десорбции азота на приборе ASAP 2000 (Micromeritics). Фазовый состав образцов, морфологию и размер частиц изучали, используя метод рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4-07, ЛОМО, $\text{Co K}\alpha$ и $\text{Cu K}\alpha$ излучение). Электрохимические измерения осуществляли на автоматизированном испытательном стенде собственной конструкции. Для этого изготавливали макеты Li-ХИТ пуговичного типа в габаритах 2016 с сепаратором Celgard 2500 и электролитом, представляющим собой 1М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната в массовом соотношении 1:1:1. Рабочий электрод состоял из 82% активного вещества, 10% электропроводной добавки (сажи) и 8% связующего (поливинилидендифторида). Противоеlectродом и электродом сравнения служил металлический литий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [13] исследовано термическое разложение кристаллогидрата цитрата лития. Разложение цитратных прекурсоров оксидов переходных металлов происходит иначе [11,12]. Два главных участка потери массы при разложении прекурсора шпинели, как и в случае прекурсора оксидов марганца, наблюдаются в температурном интервале 150–200 °С и 200–400 °С. Первый отражает удаление воды и образование цитраконатов металлов, а наличие второго, сопровождающегося экзотермическим эффектом, связано с разложением цитраконатов и горением выделяющихся цитраконового и изомерного ему итаконового ангидридов.

Дифрактограммы отожженных образцов и коммерческого продукта хорошо согласуются со стандартными данными для LiMn_2O_4 (JCPDS 35-782). Установлено, что при повышении температуры кристаллиты литий-марганцевой шпинели растут за счет ускорения диффузии, характеризуясь поперечниками 12–30 нм, т.е. являются наноразмерными.

Значения удельных поверхностей S_{sp} исследуемых веществ и объемов пор V_p в них, полученные методом адсорбции-десорбции азота, составляют 20-35 $\text{м}^2/\text{г}$. Средние величины радиусов пор в них составляют 10-30 Å , что характерно для мезопористых образцов. Для коммерческого образца величина удельной поверхности составила 1,6 $\text{м}^2/\text{г}$. Анализ данных порометрии указывает на то, что он является беспористым.

Электрохимические испытания электродов, изготовленных из вышеуказанных материалов, проводились в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Первоначальный контроль осуществлялся при скорости развертки 0,1 мВ/с. Полученные стационарные вольт-амперные кривые приведены на рис. 1. Видно, что для наноразмерного образца характерно более четкое разделение электрохимических пиков, отвечающих интеркаляции и деинтеркаляции лития в интервале составов $0 \leq x \leq 0,5$ и $0,5 \leq x \leq 1,0$, что свидетельствует о возможности разряда электрода при более высоких плотностях тока. Кроме того, для образца фирмы МТИ потенциалы пика (E_p) в анодной области смещены в более положительную сторону, что говорит о более высокой поляризации процесса при деинтеркаляции лития.

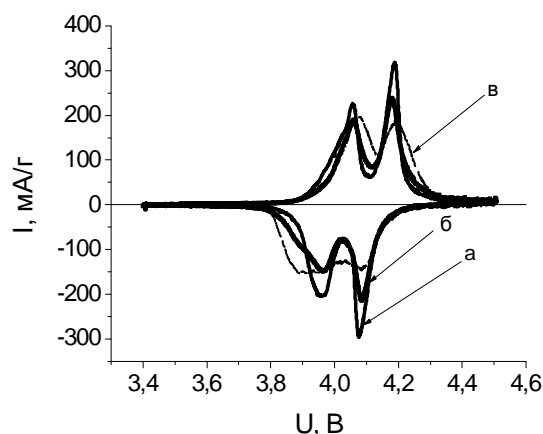


Рис. 1. Стационарные вольт-амперные характеристики образцов а) наноразмерной $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$; б) наноразмерной $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$; в) коммерческого образца фирмы МТИ.

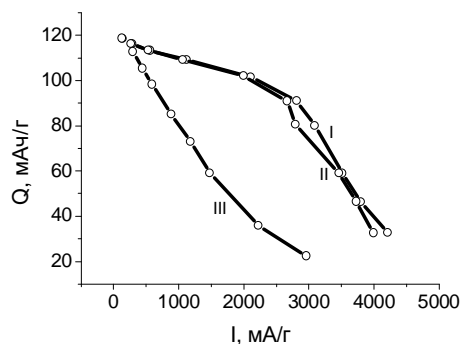


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости от плотности разрядного тока для: (I) - наноразмерной $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$; (II) - наноразмерной $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$; (III) - коммерческого образца фирмы МТИ.

График зависимости емкости от плотности разрядного тока приведен на рис.2. Из него следует, что наноразмерные образцы шпинели нестехиометрического состава характеризуются более высокими токами разряда по сравнению с коммерческим образцом и, следовательно, перспективны для использования в высокоомощных Li-ХИТ.

ВЫВОД

Исследованы физико-химические и электрохимические свойства наноразмерной нестехиометрической литий-марганцевой шпинели состава $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$, синтезированной цитратным методом. Произведено сравнение электрохимических параметров полученного материала и коммерческого образца. Показаны значительные преимущества $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$ по сравнению с коммерческим образцом, в частности, перспективность его использования в высокоомощных литий-ионных аккумуляторах.

Список литературы

1. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries / J.W. Fergus // J. Power Sources. –2010. – V. 195. – P. 939–954.
2. Xia Y. An investigation of lithium ion insertion into spinel structure Li-Mn-O compounds / Y. Xia., M. Yoshio // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N. 3. – P. 825–833.
3. Aricò A.S. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices / A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati et al. // Nat. Mater. – 2005. – V. 4, N 5. – P. 366–377.
4. Nikkan N. The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries / N. Nikkan, N. Munichandraiah // J. Indian Inst. Sci. – 2009. – V. 89, N 4. – P. 381–392.
5. Park O.K. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? / O.K. Park, Y. Cho, S. Lee et al. // Energy Environ. Sci. – 2011. – V. 4, N 5. – P. 1621–1633.
6. Liu W. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the Pechini process / W. Liu, C.C. Farrington, F. Chaput // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N. 3. – P. 879–884.
7. Hwang B.J. Characterization of nanoparticles of LiMn_2O_4 synthesized by citric acid sol-gel method /

- B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu // J. Power Sources. – 2001. – V. 97–98. – P. 443–446.
8. Hwang B.J. Effect of various synthetic parameters on purity of LiMn₂O₄ spinel synthesized by sol-gel method at low temperature / B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu // J. Power Sources. – 2001. – V. 101, N 1. – P. 86–89.
 9. Yi T. Effect of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide by citric acid-assisted sol-gel method / T. Yi, C. Dai, K. Gao, X. Hu // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 425, N 1–2. – P. 343–347.
 10. Shena P. LiMn₂O₄ cathode materials synthesized by the cellulose–citric acid method for lithium ion batteries / P. Shena, D. Jia, Y. Huang, L. Liu, Z. Guo // J. Power Sources. – 2006. – V. 158, N 1. – P. 608–613.
 11. Фарбун И.А. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из цитратных растворов / И.А. Фарбун, И.В. Романова, Т.Е. Териковская и др. // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1773–1778.
 12. Потапенко А.В. Физико-химические и электрохимические свойства наноразмерного Li[Li_{0,033}Mn_{1,967}]O₄ / А.В. Потапенко, С.И. Чернухин, И.В. Романова, С.А. Кириллов // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2011. Т. 2. № 2. С. 175–181.
 13. Tobon-Zapata G.E. Thermal behaviour of pharmacologically active lithium compounds / G.E. Tobon-Zapata, E.G. Ferrer, S.B. Etcheverry, E.J. Baran // J. Therm. Anal. Calorim. – 2000. – V. 61, N 1. – P. 29–35.

Потапенко Г.В. Фізико-хімічні та електрохімічні дослідження літій-марганцевої шпінелі, синтезованої цитратним методом / Г.В. Потапенко, С.І. Чернухін, І.В. Романова, С.О. Кириллов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 167-171.

Досліджені фізико-хімічні, а також електрохімічні властивості нанорозмірної нестехіометричної літій-марганцевої шпінелі складу Li[Li_{0,017}Mn_{1,983}]O₄, синтезованої цитратним методом. Здійснено порівняння електрохімічних параметрів одержаного матеріалу та комерційного зразка. Показані значні переваги Li[Li_{0,017}Mn_{1,983}]O₄ у порівнянні з комерційним зразком, зокрема, перспективність його використання у високопотужних літій-йонних акумуляторах.

Ключові слова: літій-марганцева шпінель, літій-йонні акумулятори.

Potapenko A.V. Physico-chemical and electrochemical properties of nanosized Li[Li_{0,033}Mn_{1,967}]O₄, synthesized by a citric acid route / A.V. Potapenko, S.I. Chernukhin, I.V. Romanova, S.A. Kirillov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 167-171.

Physico-chemical and electrochemical properties of the nanosized non-stoichiometric lithium-manganese spinel of the composition of Li[Li_{0,017}Mn_{1,983}]O₄ synthesized by means of a citric acid route have been studied. A comparison of electrochemical parameters of the material obtained and a commercial sample has been performed. Great advantages of Li[Li_{0,017}Mn_{1,983}]O₄ compared to the commercial sample have been shown, especially its prospects for the use in high-rate lithium ion batteries.

Keywords: lithium-manganese spinel, lithium ion batteries.

Поступила в редакцію 11.09.2011 г.

УДК 544.726.3

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
НАНОКОМПОЗИТОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И
ОКСИНИТРАТА ВИСМУТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ F⁻
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Руденко А.С.¹, Дзязько Ю.С.¹, Беляков В.Н.¹, Цыба Н.Н.², Юхин Ю.М.³

¹*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

²*Институт сорбции и эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина*

³*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: hlrdekan@meta.ua

Синтезированы композиционные мембраны, содержащие нанокompозит гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) и оксинитрата висмута (ОНВ), которые проявляют селективность к F⁻. Представлены результаты исследования зарядовой селективности мембран по отношению к ионам Cl⁻ и F⁻ потенциометрическим методом. Найдены условия синтеза мембран с оптимальным сочетанием кинетических параметров и селективных характеристик.

Ключевые слова: неорганическая мембрана, нанокompозит, зарядовая селективность.

ВВЕДЕНИЕ

Гидратированные оксиды многовалентных металлов, в частности, циркония (ГДЦ) демонстрируют анионообменную способность (как правило, в кислых средах) [1]. Эти иониты применяют в качестве наполнителей керамических мембран, предназначенных для электродиализа [2]. При использовании ионита, селективного к тем или иным ионам, можно ожидать, что композиционная мембрана будет проявлять аналогичные свойства. Оксинитрат висмута (ОНВ) характеризуется избирательностью к F⁻ в широком интервале pH [3]. Нами предложен способ модифицирования керамики нанокompозитом ГДЦ–ОНВ, где ГДЦ выполняет функцию носителя, а ОНВ – селективной составляющей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез мембран включал: (1) получение золя ГДЦ; (2) получение суспензии ОНВ в золе при использовании ультразвуковой активации; (3) импрегнирование матрицы (Al₂O₃-ZrO₂ керамики) суспензией; (4) осаждение гидрогеля в порах матрицы; (5) трансформацию гидрогель → ксерогель при 298 К; (6) термообработку при 423 К. Стадии (3)-(6) повторяли семикратно. Пористую структуру мембран исследовали методом тепловой десорбции азота. Измеряли также мембранный

потенциал: соотношение концентраций растворов HCl или HF по обе стороны мембраны составляло 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ионит ГДЦ-ОНВ, полученный при исключении стадии (3) из процедуры синтеза, представляет собой нанокомпозит: частицы ОНВ ($\approx 3-4$ нм) гомогенно распределены в фазе ГДЦ (рис. 1), мольное соотношение Zr:Vi составляло 1:0.5. Структура матрицы включает микро-, мезо- (рис. 2), а также макропоры [2]. Крупные поры носят, очевидно, сквозной характер, что определяет отсутствие зарядовой селективности у матрицы. После модифицирования крупные поры зарастают и происходит развитие микропористости, обусловленной нанокомпозитом, образующим, очевидно, “пробки” в порах матрицы, а также гофрирующим их.

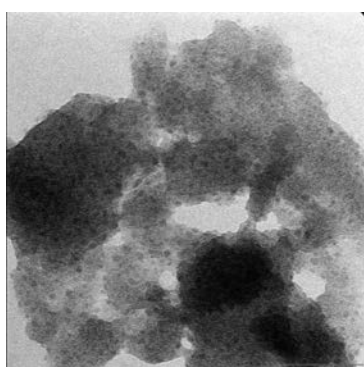


Рис. 1. ТЭМ изображение нанокомпозита ГДЦ-ОНВ.

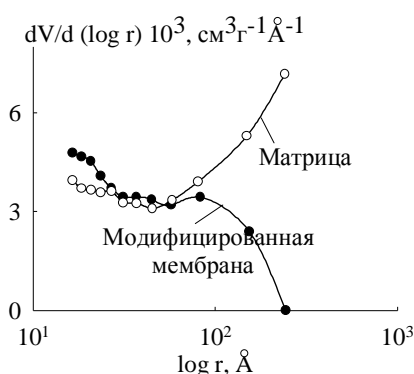


Рис. 2. Дифференциальное распределение объема пор по радиусам.

Вследствие этого мембраны приобретают анионообменные свойства – для мембранного потенциала найдены отрицательные значения в широком диапазоне концентраций (рис. 3). В то же время для мембран, модифицированных только ГДЦ, в слабокислых растворах функцию противоионов выполняют также и H^+ , о чем свидетельствует изменение знака мембранного потенциала [4]. Зависимости соотношения потенциометрических чисел переноса F^- и Cl^- от соотношения удельных сопротивлений растворов указывают на селективность мембраны по отношению к F^- (рис. 4).

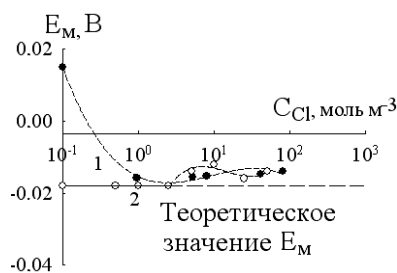


Рис. 3. Зависимость мембранного потенциала от концентрации Cl^- в более концентрированном растворе. Мембраны содержали ГДЦ (1), ГДЦ-ОНВ (2).

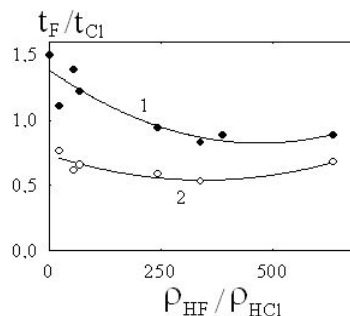


Рис.4. Зависимость соотношения чисел переноса F^- и Cl^- , от соотношения удельных сопротивлений растворов HF и HCl . Мембраны содержали ГДЦ-ОНВ (1) и ГДЦ (2).

ВЫВОД

Модифицирование керамической матрицы наноккомпозитом ГДЦ-ОНВ приводит к зарастанию пор, радиус которых превышает 200 А. При высоких концентрациях электролита радиус пор превышает дебаевский – зарядовая селективность связана, вероятно, с закупоркой пор матрицы частицами наноккомпозита. ОНВ обеспечивает анионообменные свойства в широком интервале рН, а также селективность к F^- , вероятно, вследствие специфической адсорбции на поверхности наноккомпозита.

Список литературы

1. Ярославцев А.Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах / А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 1997. – Т.66, № 7. – С. 641–659.
2. Dzyazko Yu.S. Cr (VI) transport through ceramic ion-exchange membranes for treatment of industrial wastewaters / Yu.S. Dzyazko, A. Mahmoud, F. Lapique, V.N. Belyakov // J. Appl. Electrochem. – 2007. – V. 37, N 2. - P. 209–217.
3. Kodama H. The Removal and solidification of halogenide ions using a new inorganic compound // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1994. – V. 67, No 7. – P.1788–1791.
4. Дзязько Ю.С. Перенос анионов SO_4^{2-} через неорганические мембраны, модифицированные ионообменником / В.Н. Беляков, В.М. Линков // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 12. – С. 1440–1447.

Руденко О.С. Неорганічні мембрани, модифіковані наноккомпозитом гідратованого діоксиду цирконію та оксинітрату вісмуту для селективного вилучення іонів F^- з водних розчинів / О.С. Руденко, Ю.С. Дзязько, В.М. Беляков, М.М. Циба, Ю.М. Юхін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 172-175.

Синтезовані композиційні мембрани, що містять наноккомпозит гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ) та оксинітрату вісмуту (ОНВ), які проявляють селективність до F^- . Представлені результати дослідження зарядової селективності мембран по відношенню до Cl^- і F^- потенціометричним методом. Знайдені умови синтезу мембран з оптимальними поєднанням кінетичних та селективних характеристик.

Ключові слова: : неорганічна мембрана, наноккомпозит, зарядова селективність.

Rudenko A.S. Inorganic membranes modified with nanocomposites of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate for selective extraction of ions F⁻ from Solutions / A.S. Rudenko, Yu.S. Dzyazko, V.N. Belyakov, N.N. Tsyba, Yu.M. Yukhin // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 172-175.

Composite membranes containing nanocomposite of hydrated zirconium dioxide and bismuth oxynitrate, which exhibit selectivity for F⁻ were synthesized. The results of investigation of the charge selectivity of the membrane with respect to the ions Cl⁻ and F⁻ with potentiometric method are present. Conditions for the synthesis of membranes with optimal kinetic parameters and selective characteristics are found.

Keywords: inorganic membrane, nanocomposite, the charge selectivity.

Поступила в редакцию 21.09.2011 г.

УДК 666.762

РОЛЬ СОЗДАННОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА В НАНОУПРОЧНЕНИИ УГЛЕРОДИСТОЙ МАТРИЦЫ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

Семченко Г.Д.¹, Борисенко О.Н.¹, Повшук В.В.²

¹*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина*

²*ООО «ПО «Запорожспецогнеупор», Запорожье, Украина
E-mail: sgd@kpi.kharkov.ua*

Описан механизм создания нанопропроченной частицами карбида кремния и шпинели углеродистой матрицы в периклазоуглеродистых огнеупорах. Установлено, что повышение стойкости к действию шлаков происходит за счет образования плотной пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак, которая не смачивается шлаком.

Ключевые слова. периклазоуглеродистые огнеупоры, нанопропроченная матрица, карбид кремния.

Периклазоуглеродистые огнеупоры благодаря их высоко коррозионной стойкости, термостойкости, низкому тепловому расширению, высокой стойкости к проникновению шлака и низкой смачиваемости широко применяются в сталеплавильной промышленности. Однако добавка углерода снижает механическую прочность огнеупора и подвержена окислению при высоких температурах. Прямое окисление углерода является понижением механической прочности, связанное со значительным увеличением пористости, что снижает стойкость к проникновению воздуха и шлака [1].

Для улучшения физико-механических свойств периклазоуглеродистых материалов, а также снижения выброса вредных веществ при их эксплуатации авторами [2–3] предложено модифицирование фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением и золею на его основе с целью синтеза из образующегося органо-неорганического комплекса карбида кремния в углеродистой связке.

Сшивание полисилоксановых связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ кремнийорганического соединения со связями “резитной” структуры фенолформальдегидной смолы приводит к повышению свойств материалов на этих модифицированных смолах, в первую очередь, прочностных. В данном случае полости резитной структуры являются нанореактором для синтеза $\beta\text{-SiC}$ из компонентов клатрата ($-\text{CH}_3$) образованного при термодеструкции этильных и этоксильных групп и SiO . Кремнийорганическое соединение в процессе карбонизации фенолформальдегиновой

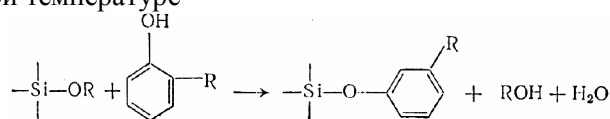
смола вовлекается в резитную структуру, которая образуется при карбонизации смолы, образуя химические связи Si-C между встроенным в резитную структуру тетраэтоксисиланом и продуктом карбонизации смолы, что и является прообразом будущего тетраэдра SiC, антиоксиданта, синтезирующегося в нанореакторе

Образующийся карбид кремния, в процессе карбонизации модифицированной фенолформальдегидной смолы, при взаимодействии органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n$ и продуктов карбонизации смолы затрудняют доступ кислорода в полости резитной структуры и способствует уменьшению выхода CO, CO₂ и фенола в процессе термообработки и эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров во внешнюю среду, что приводит к улучшению экологической обстановки при производстве и эксплуатации данных материалов.

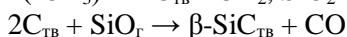
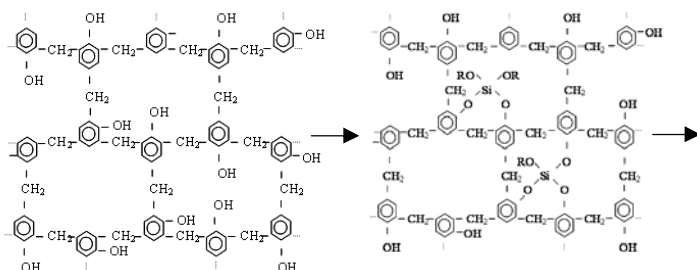
Использование кремнийорганических соединений и золя на их основе приводит к повышению эксплуатационной надежности данных огнеупоров, что достигается в результате физико-химического взаимодействия компонентов шихты в ходе его эксплуатации, в результате чего происходит самоармирование связующих углеродистых пленок между зернами MgO и графитом наночастицами синтезирующегося β -SiC. Для синтеза β -SiC источником SiO служит SiO₂ кремнийорганического соединения, а в качестве источника углерода служит суммарно накопленный углеродный прекурсор (углерод коксового остатка фенолформальдегидной смолы и атомарный углерод радикалов $(-CH_3)$ модификатора).

Эволюция превращений модифицированной фенолформальдегидной смолы и синтез карбида кремния следующий:

1. при комнатной температуре



2. в процессе термообработки до 1000 °C



Наноразмерный β -SiC в процессе эксплуатации периклазоуглеродистых огнеупоров, с одной стороны самоармирует углеродистую связку, уплотняя периклазоуглеродистые материалы, а с другой стороны служит дополнительным

антиоксидантом, способствуя повышению стойкости к окислению периклазоуглеродистых материалов.

При использовании кремнийорганических модифицирующих добавок проникновение шлака в периклазоуглеродистый огнеупор уменьшается. Проникновение шлака в огнеупор уменьшается за счет образования плотной пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак в процессе службы (рис.), в которой синтезируются наночастицы карбида кремния и шпинели (при взаимодействии MgO связки и алюминия) в углеродистой связке, что уплотняет структуру огнеупора. В результате смачивания поверхности модифицированного периклазоуглеродистого огнеупора со шлаком создается пленка, которая не смачивается расплавом металла.

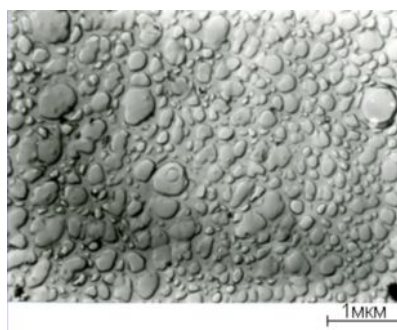


Рис. Поверхность пленки на контакте периклазоуглеродистый огнеупор – шлак

Таким образом, образование из органо-неорганического комплекса нанопорочной углеродистой матрицы приводит к повышению эксплуатационных характеристик периклазоуглеродистых материалов.

ВЫВОД

Предложен механизм образования органо-неорганического комплекса $[(-\text{CH}_3)-(\text{SiO}_2)_n]-\text{C}$ при модифицировании фенолформальдегидной смолы кремнийорганическим соединением.

Установлено, что образующийся карбид кремния при взаимодействии органо-неорганического комплекса самоармирует углеродистую связку и служит дополнительным антиоксидантом, что приводит к повышению эксплуатационных характеристик периклазоуглеродистых материалов.

Список литературы

1. Сильвейра В. Коллоидная обработка антиоксидантов для манипулирования микроструктурой в MgO-C кирпиче / В. Сильвейра, Г. Фальк, Р. Клазен // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 10. – С. 32–41.
2. Углеродсодержащие модифицированные огнеупоры / Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, Л.А. Анголенко, О.Н. Борисенко. – Харьков: Олейникова Ю.В., 2009. – 258 с.
3. Исследование влияния модификаторов на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / О.Н.

Борисенко, Г.Д. Семченко, В.В. Повшук [и др.] // Зб. Наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – Харків: Каравела, 2009. – № 109. – С. 22–26.

Семченко Г.Д. Роль створеного органо-неорганічного комплексу в нанозміцненні вуглецевої матриці периклазовуглецевих вогнетривів / Г.Д. Семченко, О.Н. Борисенко, В.В. Повшук // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 176-179.

Описаний механізм створення нанозміцненою частками карбіду кремнію і шпінелі вуглецевої матриці в периклазовуглецевих вогнетривах. Встановлено, що підвищення стійкості до дії шлаків відбувається за рахунок утворення щільної плівки на контакті периклазовуглецевий вогнетрив – шлак, яка не змочується шлаком.

Ключові слова. периклазовуглецеві вогнетриви, нанозміцнена матриця, карбід кремнію.

Semchenko G.D. A role of the created organo-neorganic complex is in workhardening of carbon matrix of periklazouglerodistykh refractoriess / G.D. Semchenko, O.N. Borisenko, V.V. Povshyk // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 176-179.

The mechanism of creation is described workhardened the particles of carbide of silicon and shpineli of carbon matrix in periclase-carbon refractory. It is set that the increase of firmness to the action of slags takes place due to formation of dense tape on a contact periclase-carbon refractory is a slag, which does not moisten a slag.

Keywords. periclase-carbon refractory, workhardened matrix, carbide of silicon.

Поступила в редакцію 10.09.2011 г.

УДК 546.41.185

КАЛЬЦИЙПОЛИФОСФАТЫ – НОВЫЕ РЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИОКЕРАМИКИ

Скогарева Л.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук,
Москва, Россия
E-mail: skog@igic.ras.ru*

Представлены результаты синтеза и исследования методами ИК-спектроскопии, РФА, ДСК–ТГА, электронной микроскопии (РЭМ) конденсированных фосфатов кальция цепочечной и кольцевой структуры с числом PO_3 -групп в цепи, равным 3, и в цикле, равным 3, 4 и 6. Использование в синтезе органической матрицы позволило получить частицы разной дисперсности от макрокристаллических до микро- и микро-нанокристаллических форм. Исследованные соединения обладают рядом необходимых для биокomпозитов свойств.

Ключевые слова. кальций, полифосфаты, биокерамика.

Современное направление исследований в области биокomпозитов связано с изучением процессов, моделирующих биоминерализацию – осаждение из межтканевой жидкости на фибриллах коллагена фосфатсодержащих частиц с последующей трансформацией их в гидроксиапатит. Регулятором таких процессов выступают высокомолекулярные фосфаты, основное содержание которых в живом организме приходится на остеобласты костной ткани [1, 2]. Полифосфаты способствуют апатитной минерализации посредством гидролиза до фосфатов или ингибируют кальцификацию за счёт полимеризации. Многочисленные исследования биохимической роли полифосфатов в живом организме дали импульс для изучения нами химии полифосфатов в аспекте их медицинского применения.

Попытки имитировать костную ткань с целью создания имплантатов предпринимаются по разным направлениям, общим для них является разработка материалов на основе фосфатов кальция, поскольку минеральная часть кости образована сложным кальцийфосфатом – замещённым гидроксиапатитом. Применяемые в качестве фосфатных составляющих биокomпозитов биорезистивный гидроксиапатит и биорезорбируемые карбонатгидроксиапатит, ортофосфаты и пирофосфат кальция [3–8] могут быть дополнены кальцийполифосфатами. Сходство по составу с натуральной костной тканью, связанное с этим предотвращение иммунного отторжения, исследованная в ИОНХ РАН способность ряда полифосфатов образовывать наноструктуры, повышенная пористость, резорбируемость позволяют рассматривать их в качестве потенциальных компонентов биокерамических материалов. Поскольку нативная

костная ткань наноструктурирована, в данной работе поставлена задача разработки методов получения и исследования современными методами (ИК-спектроскопия, электронная микроскопия (РЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом, РФА, ДСК–ТГА) наноразмерных конденсированных (цепочечных и циклических) фосфатов кальция, что делает представленную работу весьма перспективной.

Цепочечный полифосфат кальция состава $\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{2,3}\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I) и циклические полифосфаты кальция состава $\text{NaCaP}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), $\text{Ca}_3\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (IV) получены реакцией хлорида кальция с соответствующими полифосфатами натрия. Циклогексаполифосфат выделяли из водных растворов в виде стекла, остальные полифосфаты – в виде порошков. Дифрактограмма натрийкальцийтриполифосфата представлена на рис. 1.

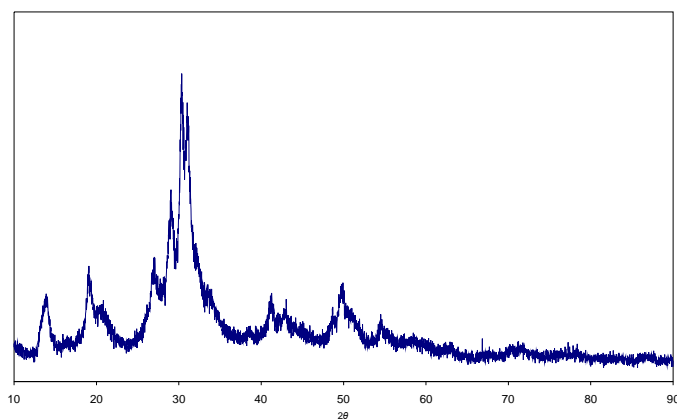


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Na}_{0,4}\text{Ca}_{2,3}\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Степень кристалличности цепочечного натрийкальцийтриполифосфата небольшая, это типичное аморфно-кристаллическое вещество, дифрактограмма которого сходна с дифрактограммой синтетического гидроксиапатита [9], но более сложна, чем дифрактограмма натуральной кости [9, 10]. Макрокристаллический и наноструктурированный образцы (см. ниже) натрийкальцийтриполифосфата имеют одинаковые дифрактограммы, характер которых определяется вкладом аморфной составляющей или крайне малым размером частиц. В отличие от кристаллических циклотри- и циклотетраполифосфатов циклогексаполифосфат рентгеноаморфен.

Резорбируемость кальцийфосфатов, обычно определяемая по содержанию переходящего в жидкую фазу иона кальция при контакте вещества со слабокислым раствором при физиологических рН и температуре, может быть оценена косвенно по растворимости веществ в воде. Исследованные полифосфаты характеризуются более высокими растворимостями в воде, чем гидроксиапатит, который обладает наибольшим отношением Са/Р и наименьшей среди фосфатов растворимостью, что объясняет его применение в биокерамике. Однако относительно высокая растворимость в воде или межтканевой жидкости (так называемая пассивная резорбируемость) полифосфатов приведёт к осаждению кальцийфосфатов –

продуктов гидролиза полифосфатов, которые далее будут участвовать в процессе апатитной минерализации и остеосинтеза, тем самым повышая прочность кости в зоне дефекта в случае использования полифосфатов в биокompозите. Поэтому повышенная в определённых пределах растворимость (речь идёт о значениях менее половины процента в пересчёте на безводную соль) не является исключющим фактором для вхождения полифосфатов в состав композитов.

ИК-спектры соединений содержат характерные для концевых и мостиковых фосфатных групп полосы поглощения: $\nu_{as}(P-O)$ в области 1070–1320 cm^{-1} , $\nu_s(P-O)$ при 740–1020 cm^{-1} , $\nu_{PO_{связ.}}$ при 430–700 cm^{-1} , а также полосы, отвечающие колебаниям связей Ca – O в низкочастотной области спектра при 310–400 cm^{-1} , и полосы воды. Широкие полосы поглощения в ИК-спектре циклогексаполифосфата свидетельствуют о высокой степени полимерности фосфатных групп.

По данным ДСК–ТГА, в условиях непрерывного нагревания на воздухе (I), (II) и (III) при 45–135°C протекает дегидратация с соответствующими эндотермическими эффектами 92.2 (I), 2.5 (II) и 105.0 (III) кал/г. В интервале температур 480–580°C происходит разрыв фосфатных цепей с выделением тепла до 12.8 кал/г.

Проведение синтеза полифосфатов на органической матрице с активными центрами (желатине) приводит к образованию наноструктурированных полифосфатов. В случае натрийкальцийтриполифосфата образуются высокопористые сфероидные частицы размером 1–4 мкм, состоящие из пластинчатых наночастиц толщиной 10–30 нм (рис. 2а и 2б).

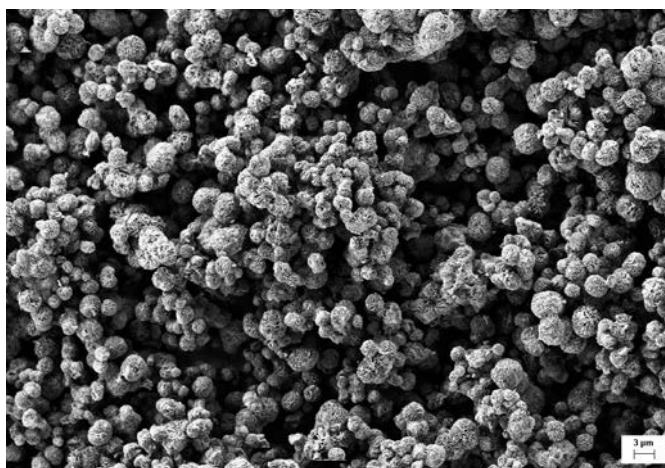


Рис. 2а. Микрофотография наноструктурированных частиц натрийкальцийтриполифосфата.

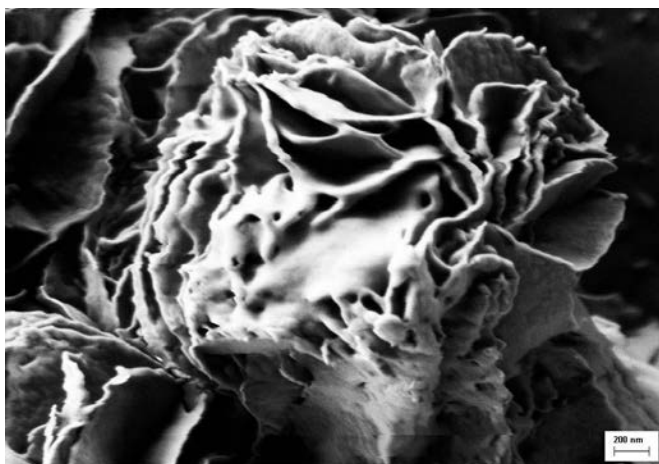


Рис. 2б. Микроструктура зёрен натрийкальцийтриполифосфата.

В области температур, при которых происходит распад полифосфата (до 600°C), наноструктура вещества не изменяется, но изменяется микроморфология – разрушаются нанопластинки по поверхности сфер, то есть морфология исходного полифосфата определяет морфологию продукта разложения.

В зависимости от концентрации желатина в реакционных смесях (не более 1%) образуются частицы циклополифосфатов разной дисперсности от крупных кристаллических форм до микрокристаллических и микро-наноструктурированных – “трубок” размером 1.5x0.5 мкм и гранул до 60 нм циклотриполифосфата и микропластин толщиной около 30 нм и агломератов наночастиц от 40 нм циклотетраполифосфата. При небольшом содержании желатина в исходной смеси реагентов (0.03%) продукт реакции не содержит органической примеси, при концентрациях 0.2–1% следы желатина присутствуют в полученных соединениях, возможно, образуя поверхностную плёнку.

ВЫВОД

Синтезированные в данной работе цепочечный и циклические конденсированные фосфаты кальция благодаря их свойствам могут быть потенциальными компонентами для биокomпозитов, включая и стеклообразный циклогексаполифосфат. Введение в реакционную среду органической матрицы – желатина – позволяет регулировать форму и размер частиц до нано и тем самым создавать материалы, приближенные к натуральной кости. Необходимая для врастания новообразованной костной ткани высокая пористость может быть достигнута в случае полифосфатов двумя способами: за счёт их повышенной растворимости и за счёт высокой структурированности.

Список литературы

1. Шрёдер Х.С. Полифосфаты в костной ткани / Х.С. Шрёдер, Л. Курц, В.Е. Мюллер и др. // Биохимия. – 2000. – Т. 65, № 3. – С. 353–361.
2. Omelon S.J. Relationships between Polyphosphate Chemistry, Biochemistry and Apatite Biomineralization / S.J. Omelon, M.D. Grynaps // Chem. Rev. – 2008. – V. 108, No. 11. – P. 4694–4715.
3. Wang L. Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution / L. Wang, G.H. Nancollas // Chem. Rev. – 2008. – V. 108, No. 11. – P. 4628–4669.
4. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины / С.М. Баринов // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 1. – С. 15–32.
5. Kovaleva E.S. Bioresorbable carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ powders for bioactive materials preparation / E.S. Kovaleva, M.P. Shabanov, V.I. Putlyaev et al. // Centr. Eur. J. Chem. – 2009. – V. 7, No. 2. – P. 168–174.
6. Сафронова Т.В. Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу / Т.В. Сафронова, В.И. Пугляев, М.А. Шехирев и др. // Стекло и керамика. – 2007. – № 3. – С. 31–35.
7. Bohner M. Calcium orthophosphates in medicine : from ceramics to calcium phosphate cements / M. Bohner // Injury. – 2000. – V. 31 (Suppl. 4). – P. 37–47.
8. LeGeros R.Z. Calcium Phosphate-Based Osteoinductive Materials / R.Z. LeGeros // Chem. Rev. – 2008. – V. 108, No. 11. – P. 4742–4753.
9. Narasaraju T.S.B. Review: Some physico-chemical aspects of hydroxyapatite / T.S.B. Narasaraju, D.E. Phebe // J. Mater. Sci. – 1996. – V. 31, No. 1. – P. 1–21.
10. Tadic D. Mechanically stable implants of synthetic bone mineral by cold isostatic pressing / D. Tadic, M. Epple // Biomaterials. – 2003. – V. 24. – P. 4565–4571.

Скогарева Л.С. Кальцийполифосфаты - нові резорбовувані матеріали для біокераміки / Л.С. Скогарева // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 180-184.

Представлені результати синтезу та дослідження методами ІЧ-спектроскопії, РФА, ДСК-ТГА, електронної мікроскопії (РЕМ) конденсованих фосфатів кальцію ланцюгової і кільцевої структури з числом PO_3 -груп в ланцюзі, що дорівнює 3, і в циклі, які дорівнюють 3, 4 і 6. Використання в синтезі органічної матриці дозволило отримати частинки різної дисперсності від макрокристалічних до мікро- та мікро-нанокристалічних форм. Досліджені сполуки мають ряд необхідних для біокомпозитів властивостей.

Ключові слова. кальцій, поліфосфати, біокераміка.

Skogareva L.S. Calcium Polyphosphates are a New Resorbable Materials for Bioceramics / L.S. Skogareva // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 180-184.

We present the results of synthesis and investigation by methods IR spectroscopy, X-ray powder diffraction, DSC–TGA, electron microscopy of condensed calcium phosphates with a chained and circular structure with 3 PO_3 groups in chain and 3, 4, or 6 PO_3 groups in cycle. The use of organic matrix in the synthesis allowed us to obtain particles of different dispersion—from macro- to micro- and micro-nanocrystalline form. The compounds examined have properties potentially useful for preparation of biocomposites.

Keywords. calcium, polyphosphates, bioceramics.

Поступила в редакцію 13.09.2011 г.

УДК 544.723:543.42:546.33:546.41:546.723

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ВИНОДЕЛИИ

Толстенко Д.П., Вяткина О.В.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: tol-dim@mail.ru*

В статье приведены результаты исследования динамики выхода из структуры винодельческого набухшего и не набухшего бентонита обменных катионов Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} в воде и системах, моделирующих виноматериалы. Показано, что спирты и кислоты активируют выход обменных катионов в водную фазу. Установлено, что концентрации ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} , выделяющихся в условиях, наиболее приближенных к условиям виноделия, способны повлиять на стабильность готовой продукции.

Ключевые слова. бентонит, обменный катион, набухание, динамика выделения.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных показателей качества винодельческой продукции является ее стабильность к помутнениям различного характера, в первую очередь коллоидной природы. Помутнение вина, даже если вкус не ухудшается, вызывает у потребителя отрицательное отношение и снижает оценку продукта. Поэтому перед виноделами стоит задача обеспечить стойкую прозрачность вина без ухудшения его органолептических качеств.

За последние годы в результате исследований, проведенных в разных научных учреждениях, разработан ряд технологических приемов и способов обработки и осветления виноматериалов с целью стабилизации их против различных видов помутнений. Переход на крупномасштабное поточное производство потребовал новых высокоэффективных средств, для достижения гарантийной стабильности вин в течение года и более. Для удаления биополимеров, вызывающих коллоидные помутнения виноградных вин используется достаточно большое количество как природных, так и синтетических соединений. Среди них одно из первых мест занимают бентониты.

Бентонитовые глины, или бентонит, получили свое название от города Форт-Бентон, штат Вайоминг (США), где добывается высоко коллоидная набухающая глина. Бентонитовые глины представляют собой алюмосиликаты и состоят преимущественно из монтмориллонитов. Для них характерна слоистая структура, состоящая из кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных (магнийкислородных) октаэдров, образующих элементарные пакеты, и заключенных между ними обменных катионов. Они отличаются большим

разнообразием. В частности, в их число входят катионы, отрицательно влияющие на стабильность вин (Ca^{2+} , Fe^{3+}).

Потому целью данной работы явилось изучение динамики выделения катионов железа, кальция и натрия из винодельческого бентонита в модельных водно-спиртово-кислотных растворах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования был использован бентонит Асканского месторождения (Грузия). Исследуемый бентонит относится к Na-монтмориллониту и имеет степень набухаемости 40 %.

Для уточнения структурных особенностей исследуемого бентонита был использован анализ методом инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Изучение динамики выделения катионов железа, кальция и натрия из бентонита проводилось на модельных растворах этилового спирта и винной кислоты, которые выдерживались на ненабухшем и набухшем бентоните определенные промежутки времени (0,25-10 суток). В качестве модельных растворов использовались: дистиллированная вода, водный раствор этилового спирта концентрацией 100 г/дм^3 , водный раствор винной кислоты концентрацией 5 г/дм^3 , водный раствор, содержащий 100 г/дм^3 этилового спирта и 5 г/дм^3 винной кислоты. Отделение твердой фазы от жидкой осуществлялось центрифугированием на центрифуге ЦЛН-2 при 8000 оборотов в минуту.

Исследование влияния кислотности и спиртуозности раствора, а также времени выдержки его на бентоните на выделение в раствор ионов соответствующих металлов проводилось для бентонита на модельных растворах, содержащих попарно 4; 5,5; 7 г/дм^3 винной кислоты и 100; 140; 180 г/дм^3 этилового спирта.

Определение массовой концентрации натрия, железа и кальция в растворах проводилось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение структурных особенностей минералов

Результаты, полученные при проведении ИК-спектроскопических исследований (рис. 1, таблица 1) подтверждают литературные данные по составу исследуемого образца [1-3].

Так в спектре исследуемого бентонита были идентифицированы все наиболее характерные для минералов Асканского месторождения полосы поглощения, а именно: полосы поглощения с максимумами 470, 1050 – обусловлены колебаниями Si–O связей; 525 – Si–O–Al, колебания OH-групп проявляются в виде полос поглощения в областях 1600-3200 и 3200-4000 см^{-1} [3].

Расщепление пика 3640 свидетельствует о наличии в составе образца наряду с Na-монтмориллонитом, заметного количества Ca-монтмориллонита.

Анализ ИК-спектра также показал смещение основной полосы с 3630 до 3640 см^{-1} , что характерно для термически обработанных образцов монтмориллонита и

может являться следствием частичной миграции обменных катионов Ca^{2+} в вакантные октаэдрические позиции структуры минерала. [4, 5].

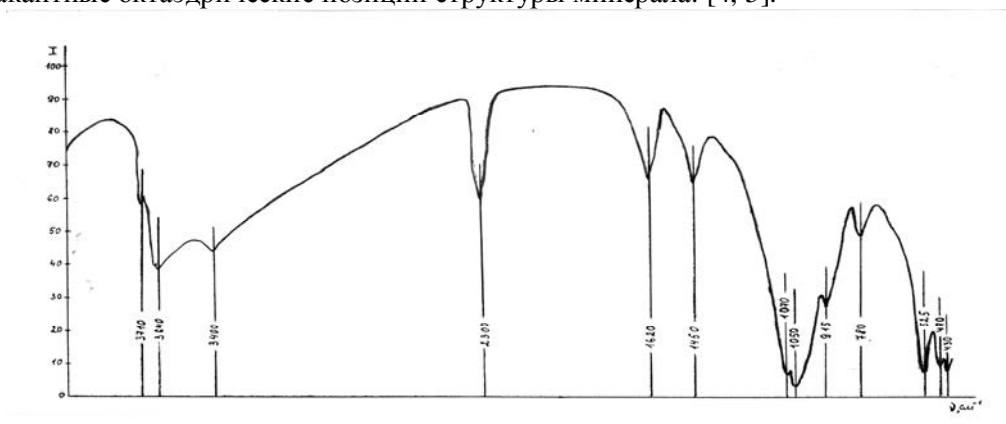


Рис. 1. ИК-спектр бентонита

Таблица 1

Положение полос поглощения в ИК-спектре бентоните

Частота колебаний(cm^{-1})		Тип колебаний	Атомная группа
Асканит (стандарт) [3]	Образец		
3710	3710	ν	Si-OH, водородные связи координированы по H
3630	3640	ν	-OH (структурн.)
3400	3400	ν	H_2O (адсорбц.)
2300	2300	ν	H_2O
1640	1620	δ	H_2O
1450	1450	δ	-OH
1070	1070	ν	Si-OH, водородные связи координированы по O
1050	1050	ν	Si-O-Si
915	915	ν	Al-OH
780	780	ν	H_2O , координированная с Si
525	525	δ	смешанные Si-O-Al и Mg-O
470	470	δ	Si-O
430	430	ν	Fe(III)-O в окт. позициях

Динамика выделения катионов из бентонита в раствор.

В результате изучения процесса выделения из бентонита в раствор катионов железа, кальция и натрия были получены данные, согласно которым построены зависимости концентрации ионов, выделившихся из 1 грамма бентонита, от времени. Полученные зависимости представленные на рисунках 2-4.

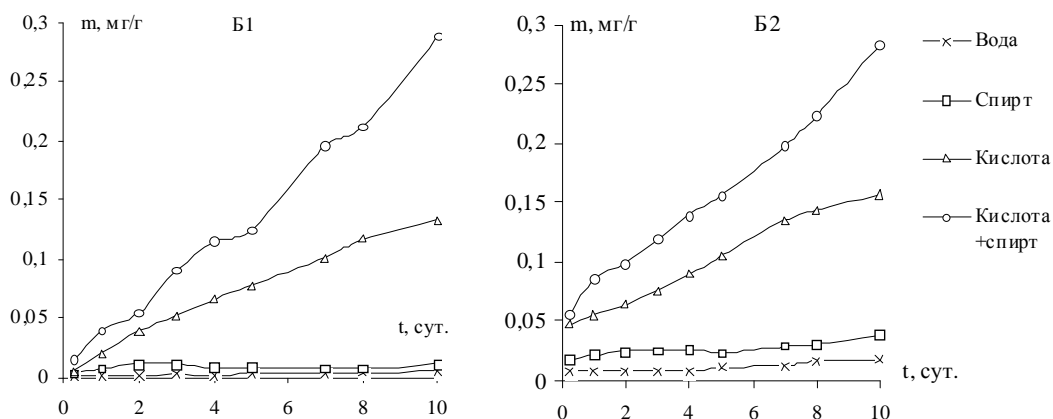


Рис. 2. Динамика выделения ионов железа в раствор из ненабухшего (Б1) и набухшего (Б2) бентонита.

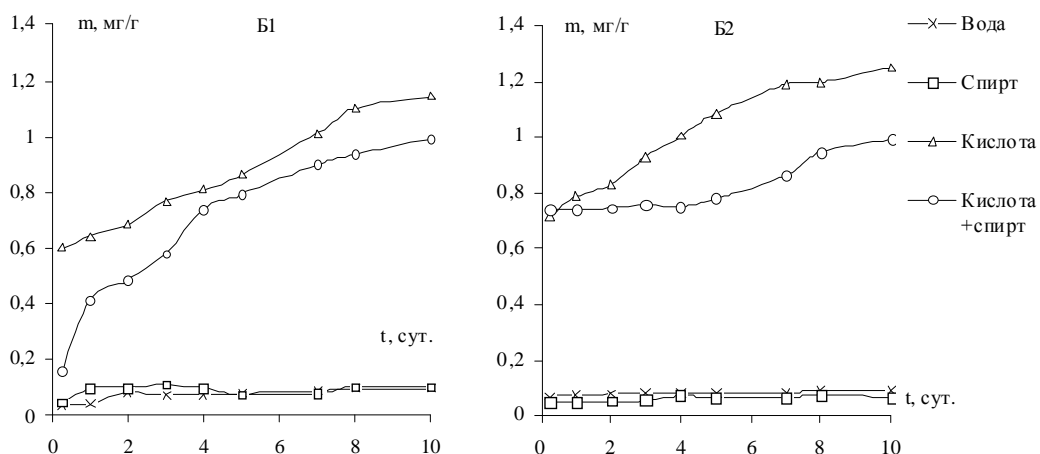


Рис. 3. Динамика выделения ионов кальция в раствор из ненабухшего (Б1) и набухшего (Б2) бентонита.

Как видно из графиков, в воде и спиртовом растворе наблюдаются достаточно низкие концентрации выделяющихся катионов. Это объясняется тем, что молекулы воды и спирта адсорбируются на поверхности и во внутренних полостях бентонита, не нарушая его структуры. Это возможно, так как бентониты относятся к минералам с расширяющейся кристаллической решеткой [6, 7]. Таким образом, все ионы, выделившиеся в раствор, являются исключительно обменными катионами. Это подтверждается и тем, что в воде и спиртовом растворе наиболее интенсивно выделяются ионы Na^+ , как главного обменного катиона. В то время как

концентрация ионов Fe^{3+} очень мала, так как они относятся к примесным обменным катионам [8].

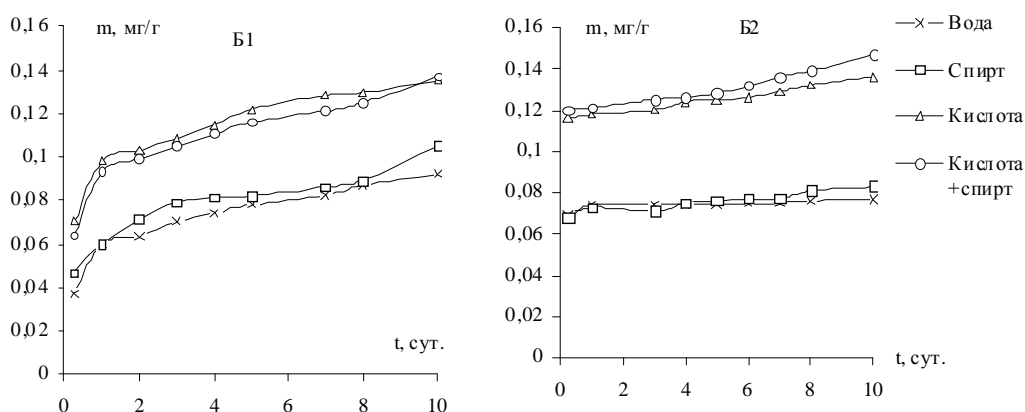


Рис. 4. Динамика выделения ионов натрия в раствор из ненабухшего (Б1) и набухшего (Б2) бентонита.

В кислотном и кислотно-спиртовом растворах наблюдается более интенсивное выделение катионов. Однако концентрация ионов Na^+ ниже концентрации Ca^{2+} и Fe^{3+} . Это объясняется тем, что повышение концентрации ионов Na^+ обусловлено только лишь более интенсивным разрушением структуры бентонита в кислой среде и, следовательно, более интенсивным выходом обменных катионов в среду. Для ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} высокие концентрации объясняются не только более интенсивным выделением обменных катионов, но и их высвобождением из структуры бентонита, вследствие его растворения. Так обогащение ионами Ca^{2+} происходит за счет растворения кальцийсодержащих компонентов (кальцит), а Fe^{3+} – оксида железа (III).

Интенсивность выделения ионов Fe^{3+} в кислой среде меньше, чем в кислотно-спиртовой, так как при наличии спирта наблюдается синергизм его действия с кислотой. Так молекулы спирта понижают прочность связи обменных ионов Fe^{3+} со структурой бентонита и делают их более доступными для винной кислоты, которая образует с ними комплексы, выносящиеся в среду. Подобный эффект наблюдается и для ионов Ca^{2+} , однако интенсивность их выделения в кислой среде, напротив, выше, чем в кислотно-спиртовой, так как в присутствии молекул спирта ухудшается растворимость кальцийсодержащих компонентов за счет снижения полярности раствора.

Ступенчатый характер обогащения среды ионами Ca^{2+} и Fe^{3+} кислотно-спиртового раствора при его выдержке на ненабухшем бентоните вызван специфическими взаимодействиями молекул спирта с данными обменными катионами. Так согласно результатам, полученным Ю.И. Тарасевичем, количество адсорбированных слоев этилового спирта соответствует валентности обменного катиона [9].

При сравнении результатов, полученных при использовании набухшего и ненабухшего бентонитов, видно, что к концу исследуемого периода концентрация выделившихся ионов практически одинакова. На начальных стадиях этот показатель выше для набухшего бентонита, так как уже в процессе получения суспензии происходит значительное нарушение его структуры. При использовании ненабухшего бентонита этот процесс происходит в процессе выдержки. Этим объясняется также и отсутствие ступенчатого характера обогащения среды ионами Ca^{2+} и Fe^{3+} кислотного спиртового раствора при его выдержке на набухшем бентоните.

Влияние концентрации спирта и кислоты на выделение катионов в раствор

В результате изучения роли концентраций спирта и кислоты были получены уравнения, иллюстрирующие зависимость концентрации выделяющихся ионов из бентонита от концентрации этилового спирта, винной кислоты и времени выдержки:

$$C(\text{Na}^+) = 0,235 \cdot t - 0,166 \cdot \omega_c - 0,517 \cdot C_k + 12,65 ; r^2 = 0,665$$

$$C(\text{Ca}^{2+}) = 2,175 \cdot t - 3,382 \cdot \omega_c - 1,192 \cdot C_k + 90 ; r^2 = 0,831$$

$$C(\text{Fe}^{3+}) = 1,453 \cdot t - 0,256 \cdot \omega_c - 0,728 \cdot C_k + 2,15 ; r^2 = 0,929$$

где: t – время выдержки раствора на бентоните (сут.);

ω_c – концентрация этилового спирта (%);

C_k – концентрация винной кислоты (г/дм^3).

Согласно величине коэффициентов регрессии, наиболее тесно связь между концентрацией спирта и кислоты и количеством экстрагируемых ионов наблюдается для ионов Fe^{3+} , являющихся как обменными так и входящими в состав оксидных примесей, вследствие их высокой реакционной способности с указанными компонентами модельных систем. Относительно невысокое значение коэффициента регрессии для ионов Na^+ , свидетельствует о том, что он является основным обменным катионом, электростатически взаимодействующим с поверхностью минерала и не вступает в химические взаимодействия со спиртом и кислотой.

ВЫВОД

Выяснено, что количество выделяющихся катионов из ненабухшего и набухшего бентонита одинаково при длительных сроках выдержки.

Показана зависимость концентрации выделяющихся ионов из бентонита от концентрации этилового спирта, винной кислоты и времени выдержки. Наиболее тесная связь наблюдается для ионов Fe^{3+}

Установлено, что концентрации ионов кальция ($\approx 1 \text{ мг/дм}^3$ из 1 г бентонита) и железа ($\approx 0,3 \text{ мг/дм}^3$ из 1 г бентонита), выделяющихся в модельных системах, наиболее приближенных к условиям виноделия, способны повлиять на стабильность готовой продукции [10].

Список литературы

1. Гримм Р.Е. Минералогия глин / Р.Е. Гримм. – М.: Иностранная литература, 1959. – 454 с.

2. Гугушвили В.И. Асканская группа бентонитовых месторождений ГССР / В.И. Гугушвили, Т.А. Магулария, И.У. Швелидзе, В.Г. Гвахария, К.И. Омиадзе // Литология и полезные ископаемые. – 1987. – №3. – С. 71-87.
3. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов / А.И. Болдырев. – М.: Недра, 1976. – 199 с.
4. Толстенко Д.П. Методы исследования свойств бентонитов для их использования в виноделии / Д.П. Толстенко, О.В. Вяткина, Н.В. Толкачева, Д.С. Капитонов // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т. 19 (58), №2. – С. 126-133.
5. Таланян О.Р. Модифицированные сорбенты для осветления сула и виноматериалов / О.Р. Таланян, В.Т. Христюк // Виноделие и виноградарство. – 2002. – №6. – С. 10–11.
6. Воюцкий С.С. Коллоидная химия / С.С. Воюцкий. – М.: Наука, 1969. – 367 с.
7. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии / А. Г. Булах. – М.: Недра, 1989. – 252 с.
8. Вяткина О.В. Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде / О.В. Вяткина, Е.Д. Першина, К.А. Каздобин // Украинский химический журнал. – 2006. Т.72, №7-8. – С. 19-24.
9. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, 1975. – 498 с.
10. Валуйко Г.Г. Технология виноградных вин / Г.Г. Валуйко. – Симферополь: Таврида, 2001. – 624 с.

Толстенко Д.П. Порівняльний аналіз іонообмінних властивостей бентонітів, використуваних у виноробстві / Д.П. Толстенко, О.В. Вяткіна // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 185-191.

У статті наведені результати дослідження динаміки виходу із структури виноробського набухлого і ненабухлого бентоніту обмінних катіонів Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} у воді і системах, що моделюють віноматеріали. Показано, що спирти і кислоти активують вихід обмінних катіонів у водну фазу. Встановлено, що концентрації іонів Ca^{2+} і Fe^{3+} , що виділяються в умовах, найбільш наближених до умов виноробства, здатні вплинути на стабільність готової продукції.

Ключові слова. бентоніт, обмінний катіон, набухання, динаміка виділення.

Tolstenko D.P. Comparative analysis of ion-exchange properties of bentonites, used in vinemaking / D.P. Tolstenko, O.V. Vyatkina // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 185-191.

In the article the results of research of dynamics of exit from the structure of vine-making swelled and unswelled bentonite of exchange cations of Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , are resulted in water and systems, modelated wine materials. It is rotined that alcohols and acids activate the output of exchange cations in a water phase. It is set that the concentrations of ions of Ca^{2+} and Fe^{3+} , selected in terms, most close to the terms of the winemaking, are able to influence on stability of the prepared products.

Keywords. bentonit, exchange cation, swelling, dynamics of selection.

Поступила в редакцію 14.09.2011 г.

УДК 541.545.13

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Fe^{4+} ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Трунов А.М.

*Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина
E-mail: trunov_am@paso.net*

Для разработки накопителей энергии перспективными могут быть электрохимические системы на основе соединений железа, которые не предполагают применение дорогих и экологически опасных активных веществ. Способность таких систем к перезаряду была проверена на примере устройства, в основе которого использовалась электрохимическая система из хлоридов железа и анионообменной мембраны.

Обсуждена возможность разработки электрохимической системы на основе оксидов железа Fe^{4+} , например, $BaFeO_4$.

Ключевые слова. химические источники тока, соединения железа.

Непрерывное получение электротока от преобразователей солнечной энергии требует использования недорогих перезаряжаемых электрохимических устройств. Для разработки таких устройств перспективными могут быть электрохимические системы на основе соединений железа, которые не предполагают применение дорогих и экологически опасных (например, свинец, кадмий) активных веществ (см. таблицу).

В таблице электрохимические системы представлены в двух вариантах.

В системах первого варианта активные материалы находятся в растворе. Особенностью таких систем является применение циркуляции растворов активных материалов и использование ионообменных мембран для разделения растворов. Из-за сложности организации циркуляции растворов активных материалов в случае многоэлементных батарей, редокс-системы пока на практике не используются. Поэтому представляет интерес изучить характеристики таких систем без циркуляции электролита.

Второй вариант объединяет системы с активными материалами в твердой фазе. Такие системы (например, никель-железные аккумуляторы) широко используются на практике.

Наиболее простой редокс-системой является "Iron Cell 1". Она составлена из активных веществ только одного химического элемента. Способность такой системы к перезаряду без циркуляции электролитов была проверена на примере устройства, в основе которого использовалась электрохимическая система [1]



Таблица 1

Характеристика электрохимических аккумуляторных систем по стоимости активных материалов на основе соединений железа

Электрохимическая аккумуляторная система	Электрохимическая реакция	\$ kAh ⁻¹
Активные материалы в жидкой фазе (редокс-системы)		
Железо-хромовая кислотная	$FeCl_3 + CrCl_2 \leftrightarrow FeCl_2 + CrCl_3$ (анионообменная мембрана)	21
Железо-цинковая щелочная	$Zn + 2 K_3[Fe(CN)_6] + 4 KOH \leftrightarrow K_2ZnO_2 + 2 K_4[Fe(CN)_6] + 2 H_2O$ (катионообменная мембрана)	н/д*
“Iron Cell 1” нейтральная [1]	$Fe + 2 FeCl_3 \leftrightarrow 3 FeCl_2$ (анионообменная мембрана)	6
Активные материалы в твердой фазе		
Никель-железная щелочная	$Fe + 2 NiOOH + 2 H_2O_{(ж)} \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2 Ni(OH)_2$	90
“Iron Cell 2” щелочная [2]	$Fe + 2 BaFeO_3 + H_2O_{(ж)} \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2 BaFeO_{2,5}$	н/д*

* н/д – нет данных

В устройстве применялись анионообменная мембрана МА-40 в хлоридной форме, растворы солей $FeCl_3$ и $FeCl_2$, железная просечная фольга, графитовая пластина. Активная площадь мембраны МА-40 составляла порядка 10 см². Для повышения электропроводности электролита вводилась добавка NaCl. Ток заряда составлял 20 мА, ток разряда 40 мА. Время заряда 1 час, время разряда 30 мин. Результаты испытаний представлены на рисунке.

Проведенные испытания показали достоинства электрохимической аккумуляторной системы “Iron Cell 1”

1. Относительно недорогие активные материалы
2. Активные материалы не являются экологически опасными
3. Отсутствуют агрессивные небезопасные компоненты электролита (концентрированные кислоты H_2SO_4 или HCl , щелочи KOH или $NaOH$)
4. Благодаря восстановлению состава электролитов при заряде батареи отсутствует опасность порчи электролитов из-за самодиффузии солей через дефекты мембраны

Автор полагает, что использование современных образцов анионообменных мембран и совершенных углеродных материалов, оптимизация состава электролита, совершенствование структуры железного электрода позволят существенно улучшить токовые параметры “Iron Cell 1”.

Выполнена оценка объемной характеристики электрохимического устройства “Iron Redox Battery” мощностью 1 кВт с параметрами:

- количество электрохимических элементов в батарее 20,
- площадь электродов в электрохимическом элементе 10000 см²,
- рабочее напряжение 20 В, ток 50 А, время работы 1 час.

В расчете на электролитную часть получен параметр 3,3 кВт ч/м³. Величина этого параметра для “Vanadium Redox Battery” и “Iron-Chromium Redox Battery” при

оценке работы в режиме без циркуляции электролита оказалась несколько ниже (2,5 кВт ч/м³). Принимая во внимание соотношение стоимости соединений ванадия, хрома и железа, можно прогнозировать наименьшую стоимость в случае “Iron Redox Battery” при прочих равных конструкционных затратах.

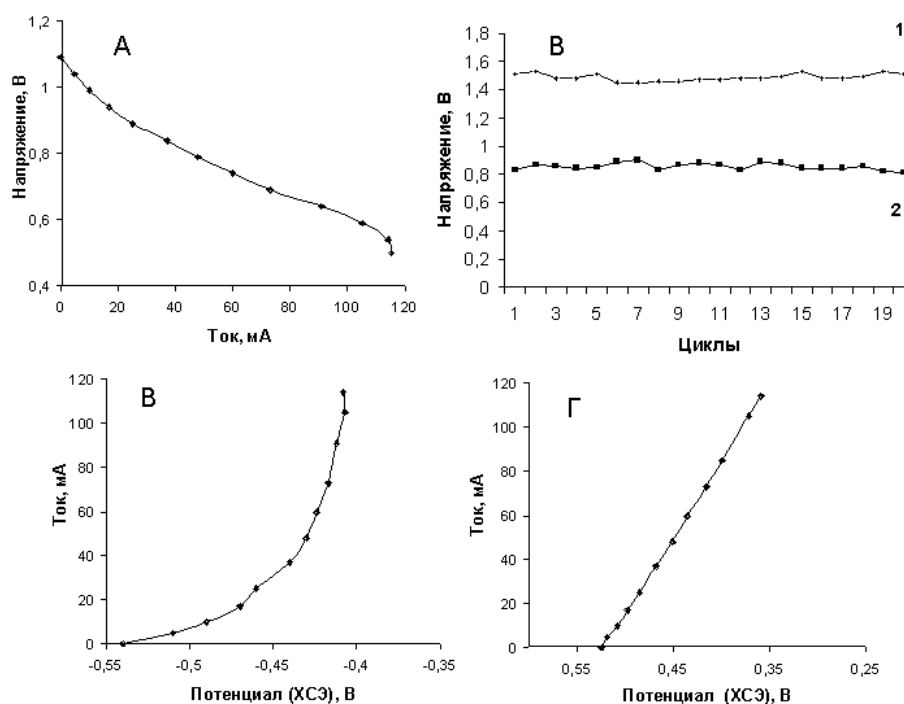


Рис.1. Характеристика разряда “Iron Cell 1”.

А - вольт-амперная кривая, Б - циклирование (1 - заряд, 2 - разряд),

В - потенциал железного электрода, Г - потенциал угольного электрода

Вероятно, объемные характеристики “Iron Redox Battery” могут быть существенно повышены при разработке особой конструкции электродов, которая позволит использовать суспензии из солей активных материалов.

Другим перспективным недорогим накопителем энергии может быть система на основе оксидов железа Fe⁴⁺, например, перовскита BaFeO₃ [2]. Условия синтеза, структурные, электрофизические и электрохимические свойства системы Ba-Fe-O описаны в работе [3]. Оксидные системы готовились прокаливанием смеси азотнокислых солей бария и железа при температурах в интервале от 600 до 1200 °С. Образование максимального количества перовскита BaFeO₃ отмечено в случае соотношения Ba : Fe = 2 : 3 с температурой прокалывания 1000 °С. Максимальная электропроводность соответствовала оксидам также с таким соотношением бария и железа.

С катодными материалами на основе BaFeO₃ были испытаны миниатюрные герметичные цинковые химические источники тока. Для увеличения проводимости катодной массы добавлялось 10 % мелкодисперсного графита. Установлено, что

цинковые химические источники тока с катодными материалами на основе $BaFeO_3$ имеют ЭДС 1,6 – 1,7 В и способны отдавать токи, сравнимые с марганец – цинковыми элементами.

Предварительные эксперименты показали, что катоды на основе перовскитных материалов проявляют способность восстанавливать потенциал при их анодном окислении после разряда химического элемента. Это явление приводит к идее использовать материалы на основе $BaFeO_3$ для создания накопителя энергии “Iron Cell 2”, в котором можно ожидать реализацию записанной в таблице реакции. Особенностью этой реакции является образование электрохимически разупорядоченной структуры перовскита $BaFeO_{2.5}$. Вероятно, при этом возникает электрохимически активный кластер $\{Fe-O-Fe\}^{4+}$. В таком кластере атомы железа находятся в состоянии Fe^{3+} . Конечно, для детального изучения реакции необходимо проведения специальных структурных и электрохимических исследований. К сожалению, автор не имеет финансовых возможностей для проведения таких исследований.

Оценочное значение напряжения “Iron Cell 2” 1,2 – 1,3 В. Оно сопоставимо с напряжением никель–железного аккумулятора. Преимуществом варианта накопителя энергии “Iron Cell 2” может быть более низкая стоимость активных материалов.

ВЫВОД

Изучена возможность создания недорогого и экологически безопасного электрохимического накопителя энергии на основе соединений железа.

Экспериментально проверен вариант аккумулятора с использованием растворов хлоридов железа и анионообменной мембраны.

Обсуждена возможность использования соединения $BaFeO_3$ для разработки электрохимического накопителя энергии с твердофазными активными материалами. Такие накопители энергии могут составить конкуренцию традиционным свинцовым и железо-никелевым аккумуляторам.

Список литературы

1. Трунов А.М. Электрохимическая система на основе соединений железа для накопителей энергии / А.М. Трунов, М.В. Уминский // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: Тез докл. II Междунар. научно- тенич. конф. – Иваново. – 2010. – С. 240.
2. Трунов А.М. Катодные материалы на основе оксидов Fe^{4+} для перезаряжаемых ХИТ / А.М. Трунов, М.В. Уминский // I Укр. электрохим. съезд: Тез. докл.– Киев. – 1995 – С. 211.
3. Макордей Ф.В. Электрофизические и электрохимические свойства системы оксидов железа и бария / Ф.В. Макордей, М.В. Уминский, А.М. Трунов и др. // Укр. хим. журнал, – 2003 – Т. 69, № 3–4, – С. 105–107.

Трунов А.М. Електродні матеріали на основі оксидів Fe⁴⁺ для електрохімічних накопичувачів енергії / А.М. Трунов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 192-196.

Для розробки накопичувачів енергії перспективними можуть бути електрохімічні системи на основі сполук заліза, які не припускають застосування дорогих і екологічно небезпечних активних речовин. Здібність таких систем до перезаряду була перевірена на прикладі пристрою, в основі якого використовувалася електрохімічна система з хлоридів заліза і аніонообмінної мембрани. Обговорена можливість розробки електрохімічної системи на основі оксидів заліза Fe⁴⁺, наприклад, BaFeO₃.

Ключові слова. хімічні джерела струму, сполуки заліза.

Trunov A. M. Fe⁴⁺ oxides based electrode materials for secondary electrochemical cells / A. M. Trunov // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 192-196.

Iron based electrochemical systems may be used for development of inexpensive and ecologically friendly perspective rechargeable batteries. Viability of recharging of such systems was confirmed with a set of laboratory prepared cells which utilized iron chloride based electrochemical system and anion exchange membrane. Development of Fe⁴⁺ oxide based electrochemical system (for example, BaFeO₃ based) is discussed.

Keywords. rechargeable batteries, iron-ion electrochemical cells, iron oxide electrodes.

Поступила в редакцію 06.09.2011 г.

УДК 542.87:661.882+66.094.2

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СУЛЬФАТА ТИТАНА(III) В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Федоренко А.А.¹, Шитманюк А.И.², Першина Е.Д.¹, Федоренко А.М.¹, Козик Г.П.¹

¹*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

²*Частное акционерное общество «Крымский ТИТАН», Армянск, Украина*

E-mail: fedoram37@gmail.com

В работе представлена информация об исследованиях и разработках серии электролизеров с целью выявления максимальных выходов по току при восстановлении ионов титана(IV) до титана(III) в растворах серной кислоты. Установлено, что за счет изменения конструкции электролизеров выход по току повышается с 51% до 95–98%.

Ключевые слова. диоксид титана, растворимость, ионы титана(IV) и (III), ионы железа(III) и (II), восстановление, технология, электрохимия.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и усовершенствование технологий переработки руд коренных месторождений являются весьма актуальными и современными направлениями химической технологии. Особенно это касается производства диоксида титана из ильменита. Поэтому, в данном случае, весьма актуальными являются разработки в области прикладной электрохимии. К достоинствам этих направлений следует отнести, прежде всего, их высокие коэффициенты полезного действия, полная автоматизация технологических процессов и малые прямые затраты при изготовлении и эксплуатации процессов и аппаратов.

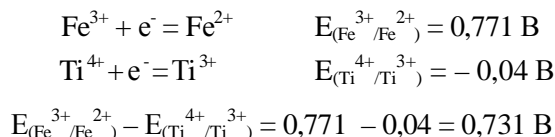
Настоящая работа является систематическим исследованием в соответствии с инновационными направлениями Таврического национального университета им. В.И.Вернадского (ТНУ) и Часным акционерным обществом «Крымский ТИТАН» (ЧАО «Крымский ТИТАН»).

Целью исследования является разработка электролизеров для эффективного электрохимического синтеза титана(III), рекомендуемого к применению как активного восстановителя вместо химического восстановителя металлического железа и алюминия.

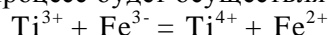
Процесс управления восстановлением с применением железа и алюминия является дорогостоящим и технологически плохо управляемым из-за значительной потери металлов при их взаимодействии с серной кислотой. При этом, наблюдаются флуктуации в момент образования атомарного водорода, что приводит к потере его в виде молекулярного водорода. Такие явления особенно наблюдаются в растворах, где находятся малые количества ионов железа(III).

Наличие ионов железа(III) в растворах существенно усложняет получение высокочистого пигмента диоксида титана. Это происходит потому, что комплексообразующая способность ионов железа(III) приводит к образованию устойчивых октаэдрических комплексов, в результате чего они выделяются совместно с пастой $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Ионы железа(II) такими свойствами не обладают и легко отделяются при фильтровании малорастворимых соединений титана.

Процесс блокирования ионов железа(III) в технологическом растворе можно представить с помощью Red-Ox потенциалов:



В общем виде Red-Ox процесс будет осуществляться следующим образом:



Для электрохимического восстановления ионов титана нами разработана серия электролизеров различной конструкции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При разработке различных типов электролизеров, прежде всего, был проведен анализ способов синтеза сульфата титана(III) и типов электролизеров. Электросинтез выполнен в технологических растворах с растворимым титанилсульфатом [1] и диоксидом титана [2]. В работе Горощенко Я.Г. [1] использованы свинцовые катоды и аноды, раствор в электролизере находился в стационарном состоянии, в анодное пространство поступал раствор серной кислоты. В работе Иоффе В.А. [2] в качестве катода использована металлическая ртуть. В разработанных нами электролизерах использованы сетчатые катоды из нержавеющей стали и аноды из листового свинца.

Определения концентраций ионов титана(IV) и титана(III) в растворах серной кислоты осуществлялся с применением методики, изложенной в Стандарте предприятия [3] и источника [4]. Среднее арифметическое расхождение двух параллельных определений не превышало 0,025 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. При электрохимическом восстановлении ионов железа(III) и титана(IV) использованы стабилизированные источники питания: Б5-47, СНП-40, СИП-35. Измерительные приборы В7-21, Щ-300. Гравиметрические измерения выполнены на весах 2-класса ВЛР-200. Погрешность при измерениях составляла $\pm 1,0 \cdot 10^{-4}$ г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с поставленными задачами, исследования по разработке электролизеров для электрохимического восстановления ионов титана(IV) до титана(III) выполнены с использованием диоксида титана и титанилсульфата ($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Необходимость в таких исследованиях заключалась, прежде всего, для достижения существенного снижения себестоимости весьма сильного

восстановителя - $Ti_2(SO_2)_3$ (превосходящего по активности восстановительных свойств - хлорид олова(II)). Попытки получения этого соединения проводились нами неоднократно с помощью ранее известных типов электролизеров [1, 5], но эффективность процесса сводилась к получению выхода по току 51–52 %. В связи с этим, нами были разработаны электролизеры с активным перемешиванием растворов и их непрерывная циркуляция через сетку катода. На рис. 1 в качестве примера представлен электролизер с активной циркуляцией электролита. В данном электролизере предусмотрен реверсный вариант направления движения электролита и сброса готового электролита из электролизера для использования $Ti_2(SO_4)_3$ в технологических растворах. Высокие показатели получены при применении многокаскадного электролизера с различным числом катодов и анодами. Количество электродов определялось необходимостью достижения концентрации в электролите $Ti_2(SO_4)_3$ за один цикл.

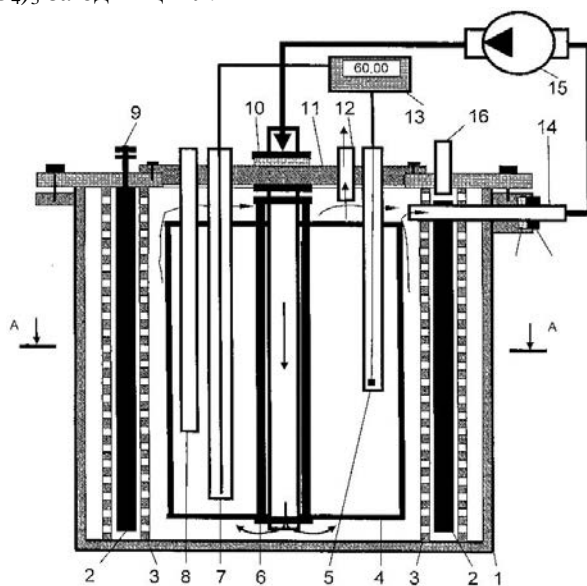


Рис. 1. Электролизер для восстановления ионов $Ti(IV)$ до $Ti(III)$: 1 - корпус электролизера; 2 - Pb-анод; 3 - мембрана; 4 - катод - сетка; 5 - термодатчик; 6 - катодная трубка; 7 - термоэлемент; 8 - трубка для забора электролита; 9 - токоподвод; 10 - гайка крепления катода; 11 - крышка; 12 - трубка для отвода водорода; 13 - терморегулятор универсальный; 14 - трубка для отвода электролита; 15 - помпа; 16 - трубка для подачи кислоты в анодное пространство и отвода кислорода.

Для эффективного процесса синтеза $Ti_2(SO_4)_3$ лучше всего использовать титанилсульфат, полученный из TiO_2 или $[TiO(OH)_2]$. Синтез происходит при кипячении их в 60% серной кислоте в течении 5–6 часов или одного часа, при наличии зародышей, в результате образуются кристаллы $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$. В период синтеза, концентрация H_2SO_4 должна находиться в пределах 45–50%.

Титанилсульфат хорошо растворим в 1–2% серной кислоте, рис. 2. Чтобы обеспечить соответствие балланса ионов в электролизере, необходимо в анодное пространство подавать 20% раствор H_2SO_4 .

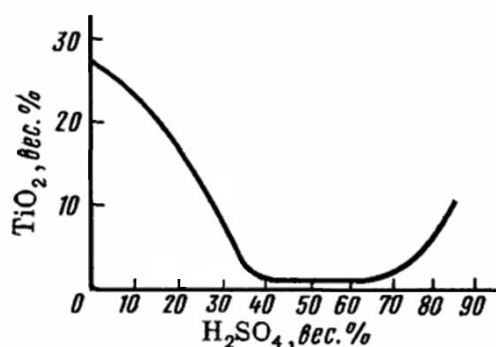


Рис. 2. Растворимость в серной кислоте $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ [6].

ВЫВОДЫ

1. Разработана и изготовлена серия электролизеров для проведения восстановления титана(IV) до титана(III) в сернокислотном производстве диоксида титана.
2. Разработан прием электросинтеза сульфата титана(III) из диоксида титана или пасты ГДТ по схеме: $TiO_2 [TiO(OH)_2] \rightarrow TiOSO_4 \rightarrow Ti_2(SO_4)_3$.
3. Выполнены систематические исследования растворимости диоксида титана, с целью выявления агрегатных состояний растворов для планирования процессов электрохимического синтеза растворимого и кристаллического сульфата титана(III).
4. Выполнены исследования по электрохимическому восстановлению растворов в динамическом режиме, установлен выход по току для сульфата титана(III) – 95–98 %.

Список литературы

1. Горощенко Я.Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко. К. Наукова думка, 1970. – 334 с.
2. А.с. 905199 СССР МКИ С 01. G 23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / В.А. Иоффе, В.А. Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И. Лукшина, Р.И. Садиков (СССР) - № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6.
3. Гидролизная, смешанная и упаренная серная кислота. СТП 32785994.005-2005 – Армянск, Украина, 2005, – 16 с.- (ЗАО «Крымский ТИТАН»).
4. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бельцежак // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.– 711 с.
5. Федоренко А.М. Развитие технологии электрохимического восстановления ионов железа(III) и титана(IV)/ А.М. Федоренко, С.Н. Колосай, Г.П. Козик, А.А. Федоренко //Сб. науч. трудов Крымского инженерно-педагогического университета, Техн. науки, 2006. – Вып. 6. – С. 60 – 62.
6. Плющев В.Е. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2. // В.Е. Плющев, С.Б. Степина, П.И. Федоров // М.: Высш. школа, 1976. – 360 с.

Федоренко А.О. Розробка електролізерів для синтезу сульфату титана(III) в сірчаноокислих розчинах / А.О. Федоренко, О.І. Шитманюк, Є.Д. Першина, О.М. Федоренко, Г.П. Козік // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 197-201.

В роботі приведена інформація про дослідження і розробки серії електролізерів з метою виявлення максимальних виходів по струму при відновленні іонів титану(IV) до титану(III) в розчинах сірчаної кислоти. Виявлено, що за рахунок зміни конструкції електролізерів вихід по струму підвищується з 51% до 85–98 %.

Ключові слова. диоксид титану, розчинність, іони титану(IV) і (III), іони заліза(III) і (II), відновлення, технологія, електрохімія.

Fedorenko A.A. Development of the device for electrolysis for the synthesis of titanium sulfate(III) in sulfuric acid solutions / A.A. Fedorenko, A.I. Shitmanyuk, E.D. Pershina, A.M. Fedorenko, G.P. Kozik // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 197-201.

The paper provides information on research and development of a series of pots in order to identify the maximum output current in the recovery of titanium ions(IV) to titanium(III) in sulfuric acid solutions. It is established that due to design changes electrolysis current efficiency increased from 51% to 85–98%.

Keywords. titanium dioxide, solubility, titanium ions(IV) and(III), iron ions(III) and(II), recovery, technology, electrochemistry.

Поступила в редакцію 20.09.2011 г.

УДК 621.35

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Eu^{2+} НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ

Чергинец В.Л.^{1,2}, Реброва Т.П.¹, Дацько Ю.Н.¹, Явецкий Р.П.³, Косинов Н.Н.¹,
Педаш В.Ю.¹

¹Институт сцинтилляционных материалов Национальной академии наук Украины,
Харьков, Украина

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

³Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины, Харьков, Украина
E-mail: cherginets@isma.kharkov.ua

Изучено влияние добавок катионов Eu^{2+} на форму спектров радиoluminesценции и соотношение компонент сцинтилляционного импульса монокристаллов CsI. Введение 10^{-4} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} в ростовой расплав приводит к разрушению кислородсодержащих примесей (карбонат), при этом в спектре радиoluminesценции исчезает пик с максимумом при 2,7 эВ. Добавки Eu^{2+} в концентрациях 10^{-3} моль·кг⁻¹ и более вызывают появление пика с максимумом при ~2,8 эВ, который обусловлен как катионными вакансиями, так и переходом 5d-4f в катионе Eu^{2+} . Модификация йодида цезия добавками Eu^{2+} не влияет на соотношение быстрых компонент (7 и 30 нс), но подавляет медленную компоненту сцинтилляционного импульса.

Ключевые слова. сцинтиллятор, йодид цезия, спектр радиoluminesценции, затухание сцинтилляционного импульса.

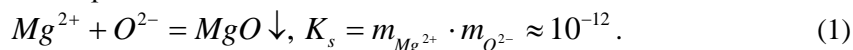
ВВЕДЕНИЕ

Современный прогресс в области разработки новых сцинтилляционных монокристаллов с улучшенными функциональными свойствами связан, в первую очередь, с использованием сырья высокой чистоты. Так, в 2001 году был открыт сцинтиллятор $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ [1], обладающий световыходом 75000 фотонов/МэВ [2], что почти вдвое выше, чем аналогичный параметр широко используемого материала NaI:Tl . В 2007 году был «переоткрыт» сцинтиллятор $\text{SrI}_2:\text{Eu}$. Выращенные из сырья с чистотой 5N (99,999% основного вещества) кристаллы обладают рекордным на сегодняшний день световыходом – 115000 фотонов/МэВ [3], в то время, как для полученного в 1968 году материала (сырье 3N) этот параметр составлял около 30000 фотонов/МэВ [4], т.е., практически вчетверо меньше.

Наряду с поиском новых материалов продолжают развиваться разработки в направлении модификации известных сцинтилляторов, уже нашедших практическое применение. Одним из наиболее удобных способов очистки этих материалов от примесей является введение модифицирующих катионных добавок *in situ* для связывания кислородсодержащих примесей. Авторы [5] предложили перед выращиванием обрабатывать расплав CsI:Tl добавкой EuI_2 (Eu^{2+}), что приводит к значительному

снижению послесвечения. Недавно нами был предложен метод очистки расплава CsI от кислородсодержащих примесей с помощью добавки MgCl_2 [6, 7], которая делает этот материал более быстродействующим и радиационно стойким. Оба качества являются чрезвычайно важными для монокристаллов йодида цезия, которые широко используются в физике высоких энергий.

В работе [6] было показано, что очистка расплава CsI от кислородсодержащих примесей происходит вследствие осаждения практически нерастворимого осадка MgO из расплава CsI по реакции:



где K_s – произведение растворимости оксида магния в расплаве CsI , $m_{\text{Mg}^{2+}}$ и $m_{\text{O}^{2-}}$ – моляльности катионов Mg^{2+} и O^{2-} в насыщенном растворе MgO . Существует еще ряд катионов, способных связывать оксид-ионы столь же прочно, что и Mg^{2+} , например, Eu^{2+} , произведение растворимости которого в расплаве CsI по данным [8] равно $7,94 \cdot 10^{-14}$ моль²·кг⁻². Однако влияние катионов Eu^{2+} как очищающей добавки на функциональные параметры монокристаллов CsI ранее не изучалось.

Цель работы – изучить влияние концентрации Eu^{2+} в ростовом расплаве CsI на оптические и сцинтилляционные свойства выращенных из него монокристаллов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследований использовали CsI (Sigma-Aldrich, 99,999% основного вещества) без дополнительной очистки. EuI_2 получали по методике, описанной в [9].

Монокристаллы CsI выращивали методом Стокбаргера-Бриджмена, концентрацию катионов РЗМ в ростовых расплавах изменяли от $1 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} моль·кг⁻¹ расплава. Из выращенных монокристаллов изготавливали детекторы ($\varnothing 12 \times 20$ мм) для исследования сцинтилляционных характеристик характеристик.

Спектры радиолоуминесценции получали, используя источник γ -излучения ^{241}Am (59,6 кэВ) и монохроматор МДР-23. Кинетику затухания сцинтилляционного импульса измеряли на фоновом радиоактивном излучении с использованием ФЭУ ЕМІ 9822QB и обрабатывали в соответствии с уравнением:

$$I = I_0 \cdot \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2)$$

где I – интенсивность в момент времени t , I_0 – начальная интенсивность импульса, A_i – доля компоненты i , τ_i – константа затухания компоненты i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры радиолоуминесценции монокристаллов CsI , модифицированных добавками Eu^{2+} приведены на Рис. 1.

Спектр радиолоуминесценции чистого материала CsI (рис.1а, кривая 1) содержит основную полосу 4,5-3,5 эВ с максимумом в интервале 3,9-4 эВ ($\lambda_{\text{max}}=300-310$ нм), которая обусловлена наличием двух быстрых компонент

сцинтилляционного импульса с константами затухания 7 нс и 30 нс, соответственно. Однако вследствие наличия в ростовом расплаве примесей в спектре обычно присутствует широкая полоса с максимумом в интервале длин волн 2,7-3 эВ, отвечающая медленной компоненте с константой затухания 2-3 мкс.

Для немодифицированного материала полоса имеет такой пик с максимумом при 2,7 эВ, он обусловлен примесью карбонат-ионов, создающих в решетке *CsI* анионные вакансии. Добавление в расплав Eu^{2+} приводит к разрушению этих примесей, при этом интенсивность второго пика значительно уменьшается (рис.1а, кривая 2).

При введении добавки Eu^{2+} в количестве 10^{-3} моль·кг⁻¹, практически эквивалентном концентрации кислородсодержащих примесей в расплаве *CsI* ($7 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹), эти примеси полностью разрушаются и образующийся *EuO* частично осаждается из расплава. Однако оставшегося в растворе оксида в диссоциированной и недиссоциированной формах достаточно для того, чтобы интенсивность пика с максимумом при 2,8 эВ снова значительно возросла (рис.1а, кривая 3).

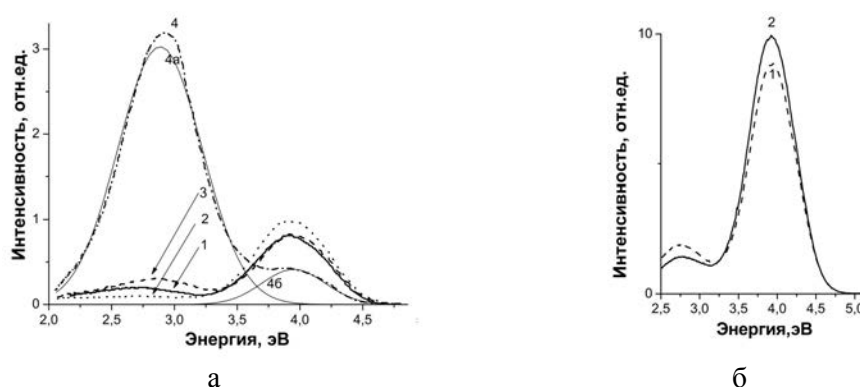


Рис.1. Спектры радиолюминесценции монокристаллов *CsI*, модифицированных добавками Eu^{2+} :

а) 1 – чистый *CsI* (сплошная), 2 – 10^{-4} моль·кг⁻¹ (1, сплошная), 3 – 10^{-3} моль·кг⁻¹ (пунктирная), 4 – 10^{-2} моль·кг⁻¹ (штриховая), тонкие линии 4а и 4б показывают интенсивность полос люминесценции, составляющих кривую 4;

б) спектры монокристалла *CsI*, с добавкой 10^{-3} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} , снятые в 2010 и 2011 гг. с интервалом в 1 год

Дальнейшее прибавление к расплаву катионов Eu^{2+} приводит к тому, что интенсивность основного пика значительно снижается, а интенсивность второго пика растет. Можно сделать вывод о том, что избыток многозарядного катиона в расплаве приводит к возрастанию доли медленной компоненты.

Следует отметить, что второй пик может возникать не только вследствие деформаций решетки *CsI* за счет вхождения в нее многозарядных ионов, но и *5d-4f* переходом в ионе Eu^{2+} . Исследования сцинтиллятора *CsI:Eu* показали, что в спектре люминесценции этого материала наблюдается полоса с максимумом при 2,68 эВ [9]. В то же время известно, что интенсивность пика, вызванного деформациями и образованием вакансий, со временем значительно ослабевает. Поэтому спектры

радиолюминесценции, снятые через достаточно большой промежуток времени, дают возможность судить о природе пика с максимумом вблизи 2,8 эВ. Нами были получены такие спектры радиолюминесценции для монокристалла CsI , с добавкой 10^{-3} моль·кг $^{-1}$ Eu^{2+} (рис.1б). Из рисунка можно видеть, что интенсивность упомянутого пика со временем ослабевает, но пик не исчезает совсем, а его максимум смещается от 2,80 до 2,76 эВ, в область, где наблюдается пик для сцинтиллятора CsI:Eu . Очевидно, что пик с максимумом при 2,8 эВ является составным и обусловлен обеими вышеупомянутыми причинами.

Для изучения влияния концентрации Eu^{2+} на быстроедействие материала были получены кривые затухания сцинтилляционного импульса, которые описываются уравнением (2): значения констант затухания: $\tau_1=7$ нс, $\tau_2=30$ нс и 2 мкс (рис.2).

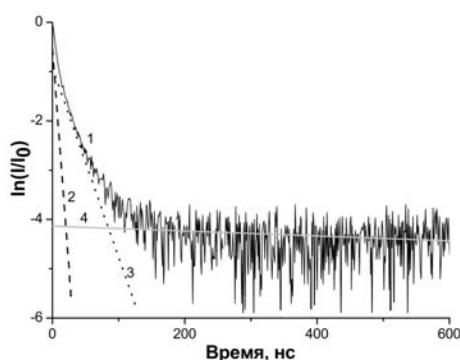


Рис.2. Кривая затухания сцинтилляционного импульса для монокристалла CsI с добавкой $1 \cdot 10^{-3}$ моль·кг $^{-1}$ Eu^{2+} (1, сплошная черная) и компонент: 2 – 7 нс (прерывистая), 3 – 30 нс (пунктирная), 4 – 2 мкс (сплошная серая).

Значения долей компонент сцинтилляционного импульса для образцов с различной концентрацией европия сведены в Табл.1.

Таблица 1.

Значения λ_{max} и долей компонент сцинтилляционного импульса при различных концентрациях катионов Eu^{2+} в ростовом расплаве CsI .

Концентрация Eu^{2+} , моль·кг $^{-1}$	λ_{max} , нм	A_1 (7 нс)	A_2 (30 нс)	A_3 (2 мкс)
0	307	0,63	0,35	0,02
$1 \cdot 10^{-4}$	307	0,57	0,42	0,01
$1 \cdot 10^{-3}$	306	0,59	0,40	0,01
$1 \cdot 10^{-2}$	306	0,59	0,40	0,01

Таким образом, в отличие от Mg^{2+} добавки катионов европия не оказывают существенного влияния на соотношение компонент сцинтилляционного импульса, и, следовательно, на быстроедействие модифицированного материала, эффективное время высвечивания которого составляет 16 нс. В то же время следует отметить,

что при всех концентрациях европия доля медленной компоненты ниже, чем для чистого расплава CsI и находится на уровне 1%, в то время, как при избытке катионов магния она увеличивается до 4-5%.

ВЫВОД

Добавление катионов Eu^{2+} в ростовой расплав CsI в концентрации 10^{-4} моль·кг⁻¹ приводит к разрушению кислородсодержащих примесей, при этом в спектре радиолоуминесценции пик с максимумом при 2,7 эВ исчезает. Добавки Eu^{2+} в концентрациях 10^{-3} моль·кг⁻¹ и более вызывают появление пика с максимумом при ~2,8 эВ, который обусловлен как катионными вакансиями, так и переходом $5d-4f$ в катионе Eu^{2+} .

Введение модифицирующей добавки Eu^{2+} в расплав CsI не влияет на соотношение быстрых наносекундных компонент, но подавляет медленную компоненту сцинтилляционного импульса.

Список литературы

1. Van Loef E.V.D. Scintillation properties of $LaBr_3:Ce^{3+}$ crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators / E.V.D. Van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk et al. // Nuclear Instruments and Methods. – 2002. – V. 486, No. 2. – P. 254–258.
2. De Haas J. T. M. Advances in yield calibration of scintillators / J. T. M. de Haas, and P. Dorenbos // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – V. 55, No. 3, Part 2. – P. 1086-1092.
3. Cherepy N.J. strontium and barium iodide high light yield scintillators / N.J. Cherepy, G. Hull, A.D. Drobshoff et al. // Appl.Phys.Lett. – 2008. – V. 92. – No. 83508.
4. Hofstadter R. US Patent No. 3373279. Europium activated strontium iodide scintillators / R. Hofstadter / assignor Kewance Oil Company. – № 429141 ; filed 29.01.1965 ; published 12.03.1968.
5. Kappers L.A. Effect of Eu^{2+} concentration on afterglow suppression in $CsI:Tl$, Eu / L.A. Kappers, R.H. Bartram, D.S. Hamilton et al. // Radiation Measurements. – 2007. – V. 42, No. 4–5. – P. 537–540.
6. Cherginets V.L. On luminescence properties of CsI crystals scavenged by Mg^{2+} / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko et al. // Mater.Lett. – 2011. – V. 65, No. 15–16. – P. 2416–2418.
7. Реброва Т.П. Патент 60165 України на корисну модель, МПК С30В 15/00, С30В 13/08. Спосіб одержання монокристалів йодиду цезію / Т.П. Реброва, В.Л. Чергинець, Ю.М. Дацько, В.Ф. Гончаренко, В.Ю. Педаш, заявник і власник патенту Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харьков. – № u201014420 ; заявл. 2.12.10 ; опубл. 10.06.11 бюл. № 11/2011.
8. Cherginets V.L. Processes of europium oxide dissolution in molten alkali metal iodides / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – V. 55, No. 12. – P. 5696–5700.
9. Seo H.J. Luminescence properties of a CsI crystal doped with Eu^{2+} ions / H.J. Seo, W.S. Zhang, T. Tsuboi et al. // J. All. Comp. – 2002. – V. 344, No. 1–2. – P. 268–271.

Чергинець В.Л. Вплив добавок Eu^{2+} на сцинтиляційні властивості монокристалів йодиду цезію / В.Л. Чергинець, Т.П. Реброва, Ю.М. Дацько, Р.П. Явечкий, М.М. Косинов, В.Ю. Педаш // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 202-207.

Вивчено вплив добавок катіонів Eu^{2+} на форму спектрів радіолоуминесценції і співвідношення компонент сцинтиляційного імпульсу монокристалів CsI . Додавання 10^{-4} моль·кг⁻¹ Eu^{2+} в ростовий розплав веде до руйнування кисеньвмісних домішок (карбонат), при цьому в спектрі радіолоуминесценції зникає пік з максимумом при 2,7 еВ. Добавки Eu^{2+} у концентраціях 10^{-3} моль·кг⁻¹ і

більше спричиняють появу піку з максимумом при $\sim 2,8$ eV, який обумовлений як катіонними вакансіями, так і переходом 5d-4f у катіоні Eu^{2+} . Модифікація йодиду цезію добавками Eu^{2+} не впливає на співвідношення швидких компонент (7 і 30 нс), але знижує інтенсивність повільної компоненти сцинтиляційного імпульсу.

Ключові слова. сцинтилятор, йодид цезію, спектр радіюлюмінесценції, загасання сцинтиляційного імпульсу.

Cherginets V.L. The effect of Eu^{2+} on scintillation properties of CsI single crystals / V.L. Cherginets, T.P. Rebrova, Yu.N. Datsko, R.P. Yavetsky, N.N.Kosinov, V.Yu. Pedash // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 202-207.

The effect of Eu^{2+} doping on the shape of radioluminescence spectra and relation of scintillation pulse components of CsI single crystals is studied. The addition of 10^{-4} mol·kg⁻¹ of Eu^{2+} in the growth melt causes the destruction of oxide-containing admixtures (carbonate) and the band with the maximum at 2.7 eV disappears from the radioluminescence spectrum. At concentrations of Eu^{2+} of 10^{-5} mol·kg⁻¹ and more results in arising the band with the maximum at 2,8 eV caused both cation vacancies and 5d-4f transition in Eu^{2+} . The modification of CsI by Eu^{2+} does not affect relation of the scintillation pulse components (7 і 30 ns); however it decreases the intensity of the slow component.

Keywords. scintillator, cesium iodide, radioluminescence spectrum, scintillation pulse decay.

Поступила в редакцію 12.09.2011 г.

УДК 546.98

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ПАЛЛАДИЕМ ИЗ ЦИС-ДИАСПАРАГИНАТНОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II)

Чорненко Н.В.

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев,
Украина
E-mail: chornenka@ionc.kiev.ua*

Предложен новый аминокислотный электролит палладирования на основе цис-диаспарагинатного комплекса палладия(II). Гальванические осадки палладия, полученные из данного электролита на никелевой и медной подложках однофазные, мелкозернистые, однородные, светло-серого цвета.
Ключевые слова: палладирование, цис-диаспарагинатный комплекс палладия(II).

Получение функциональных гальванических покрытий зависит от многих факторов, но в первую очередь от состава электролита и, главным образом, в каком виде существует восстанавливаемый металл. В наиболее часто и успешно используемых на производстве электролитах палладирования, таких как аминоклоридный, фосфатный, сульфаматный и др. [1–2], палладий находится в виде образующегося в объеме электролита комплексного соединения. Однако поиск новых систем для получения качественных палладиевых покрытий продолжается, и особый интерес вызывают координационные соединения палладия(II) с аминокислотами [3–4].

Цель данной работы – разработать электролит палладирования на основе координационного соединения палладия(II) с аспарагиновой кислотой и изучить некоторые свойства полученных гальванических покрытий.

Синтезированный комплекс палладия(II) с аспарагиновой кислотой (H_2Asp) (рис. 1) исследован методами РСА, ИК-, ЯМР- и ЭСП-спектроскопий [5]. Установлено, что лиганд хелатно- и бидентатно координируется азотом аминной и кислородом карбоксильной групп к атому палладия в цис-изомерной форме, образуя кристалл цис-[Pd($HAsp$) $_2$] $\cdot 2H_2O$. Структура внутреннего координационного узла $[Pd2N_{амин}2O_{карбокс}]$ диаспарагинатного комплекса палладия(II) сохраняется и в водных растворах в широком интервале pH (3–8). Методом записи вольтамперных кривых на дисковом вращающемся электроде определены коэффициенты диффузии цис-диаспарагинатного комплекса палладия(II) $D = (1,80 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, суммарное количество электронов ($2\bar{e}$), участвующих в электродном процессе, и установлена лимитирующая стадия диффузии электрохимического восстановления комплекса [5].

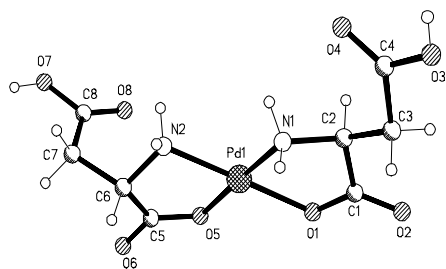


Рис.1. Общий вид молекулы цис-диаспарагинатного комплекса палладия(II).

На основании полученных результатов предложен электролит палладирования состава, моль·л⁻¹: [Pd(НAsp)₂] – 0,01; NaClO₄ – 1; рН 3 при комнатной температуре. Гальванические осадки палладия получали при плотности тока 0,48 мА·см⁻² на никелевой подложке и медной фольге толщиной 40 мкм, в качестве анода использовали платиновую пластинку.

Морфологию палладиевых осадков изучали на электронном растровом микроскопе JEOL JSM-6700F, а фазовый состав – на дифрактометре ДРОН-3М с монохроматическим CuKα-излучением в пошаговом режиме с шагом 0,04° и выдержкой 2 с. По данным рентгенофазового анализа полученные пленки являются однофазными и состоят из палладия. Цвет осадков светло-серый матовый.

Катодные палладиевые осадки на никелевой подложке приведены на рис. 2 (а, б), из которого видно, что покрытие – равномерное, сплошное, мелкозернистое с размером кристаллического зерна палладия 900 нм для толщины покрытия 1,0 мкм.

После насыщения водородом палладиевой пленки в 0,01 н растворе серной кислоты при токе 4 мА в течении 20 мин видно изменение ее структуры: кристаллиты Pd уменьшаются в размерах, сплющиваясь по краям, образуя таким образом кратеры, указывающие на деградацию покрытия (рис. 2в).

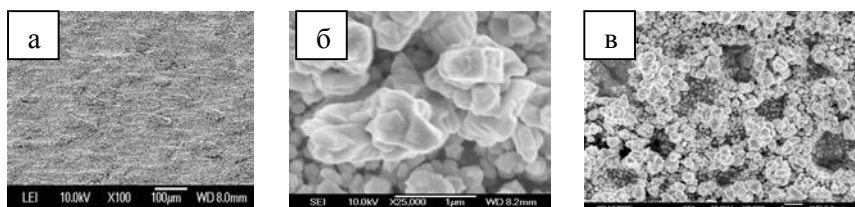


Рис.2 Микрофотографии палладиевых осадков толщиной 1,0 мкм на никелевой подложке, полученные при плотности тока 0,48 мА·см⁻² (а, б) и после насыщения водородом (в).

Палладиевые пленки на Cu-фольге толщиной 0,5; 1,0 и 1,5 мкм имели размеры кристаллитов 160, 300 и 500 нм, соответственно. На рис. 3 показаны

микрофотографии Pd-покрытия на Cu-фольге при толщине 1 мкм. Видно, что формирование покрытий гальванического палладия как на никеле, так и на меди начинается с образования на поверхности подложки кристаллических зародышей, с которых в процессе катодного осаждения металла вырастают кристаллиты определенных размеров, увеличиваясь с ростом гальванических осадков. Отличия в размерах кристаллитов палладия на Ni и Cu можно объяснить различной природой поверхности основы.

Гальванические осадки палладия на медной фольге исследовали на пластичность методом перегиба с изломом. Суть метода заключается в изгибе образца на 180° последовательно с двух сторон при его выравнивании. Поверхность покрытия на наличие трещины контролировали с помощью микроскопа с 25-кратным увеличением. Покрытия электрохимическим палладием, осажденные из аспарагинатного электролита толщиной 0,5; 1,0 и 1,5 мкм, выдерживают 2, 3 и 4 изгиба соответственно.

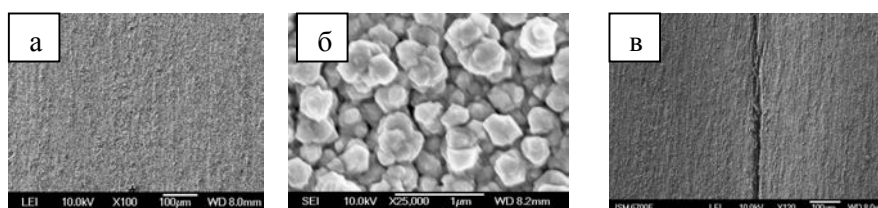


Рис.3 Микрофотографии палладиевых осадков толщиной 1,0 мкм на медной фольге до излома (а, б) и после (в).

ВЫВОД

Предложенный электролит палладирования на основе цис-диаспарагинатного комплекса палладия(II) может быть использован для получения мелкозернистых, плотно сцепленных и пластичных покрытий. Дополнительным преимуществом предложенного электролита является его экологическая безопасность, простота в утилизации и относительная дешевизна по сравнению с другими способами палладирования.

Список литературы

1. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование / Г.К. Буркат– Л.: – Машиностроение, 1984. – 86 с.
2. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников – М.: – Машиностроение, 1979. – 296 с.
3. Кравцов В.И. Кинетика и механизм электровосстановления глицинатных комплексов палладия(II) на палладиевом электроде / В.И. Кравцов, Т.Г. Никифорова // Электрохимия. – 1998. – Т.34, № 3. – С. 313–322.
4. Никифорова Т.Г. Электровосстановление комплексов палладия(II) с α -аланином на палладиевом электроде / Т.Г. Никифорова, В.И. Кравцов // Электрохимия. – 2004. – Т.40, № 2. – С. 143–147.

5. Чорненька Н.В. Синтез, строение и свойства нового цис-диаспарагинатного комплекса палладия (II) / Н.В. Чорненька, В.И. Пехньо, С.В. Волков, Э.Б. Русанов // Журн. неорг. хим. – 2010. – Т.55, № 7.– С.1153–1157.

Чорненька Н.В. Гальванічні покриття паладієм із цис-діаспарагінатного комплексу паладію(II) / Н.В. Чорненька // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 208-211.

Запропоновано новий амінокислотний електроліт паладіювання на основі цис-діаспарагінатного комплексу паладію(II). Гальванічні покриття паладію, отримані з даного електроліту на нікелевій та мідній основах однофазні, дрібнозернисті, однорідні, світло-сірого кольору.

Ключові слова. паладіювання, цис-діаспарагінатний комплекс паладію.

Chornenka N.V. Electroplating of palladium from cis-(bis)aspartato palladium(II) complex / N.V. Chornenka // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 208-211.

The new amino acid electrolyte for electro deposition of palladium from cis-(bis)aspartato palladium(II) complex has been proposed. The single-phase, fine-grained, homogeneous, light gray in color galvanic precipitations of palladium from this electrolyte on the nickel and copper substrates were obtained.

Keywords. electro deposition of palladium, cis-(bis)aspartato palladium(II) complex.

Поступила в редакцію 06.09.2011 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Александров
Георгий Валентинович** Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета, аспирант, e-mail: aleksandrov.86@mail.ru
- Белаш
Дмитрий Юрьевич** Севастопольский национальный технический университет, студент 5 курса, кафедра физики
- Белевцев
Борис Иосифович** Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, ведущий научный сотрудник, доктор физ.-мат. Наук, e-mail: belevtsev@ilt.kharkov.ua
- Беляев
Евгений Юрьевич** Физико-технического института низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, научный сотрудник, кандидат физ.-мат. наук, e-mail: beliyev@ilt.kharkov.ua
- Беляков
Владимир Николаевич** Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, д.х.н., член-корр. НАН Украины, зав. отдела мембранных и сорбционных процессов и материалов, тел. (044) 4240462
- Боклаг
Василий Иванович** Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, ведущий инженер, тел. (056) 3777706
- Борисенко
Оксана Николаевна** Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», к.т.н., младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, e-mail: onborisenko@kpi.kharkov.ua
- Ваганов
Виктор Евгеньевич** Владимирский государственный университет, к.т.н., доцент кафедры «литейное производство и конструкционные материалы», тел. (4922)-47-96-23, e-mail: vaganovv@bossmail.ru
- Васильев
Алексей Николаевич** Государственного Университета Восточного Теннеси, профессор кафедры химии, кандидат химических наук, Джонсон Сити, Теннеси, США, e-mail: vasiliev@etsu.edu
- Введенский
Александр
Викторович** Воронежский государственный университет, профессор, заведующий кафедрой физической химии, e-mail: alvvved@chem.vsu.ru
- Войтенко
Татьяна Анатольевна** Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры неорганической химии

- Вольфович
Юрий Миронович** Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, доктор химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: yuvolf40@mail.ru
- Воронин
Евгений Филиппович** Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, тел. (044) 4249463, e-mail: e.voronin@bigmir.net
- Вяткина
Оксана Валерьевна** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: oksana_vyatkina@list.ru
- Габдуллин
Альфред Нафитович** Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ассистент кафедры общей химии и природопользования
- Ганжа
Сергей Владимирович** Воронежский государственный университет, аспирант кафедры физической химии
- Гетьман
Евгений Иванович** Донецкий национальный университет, д.х.н., заведующий кафедрой неорганической химии, профессор, тел. (062) 3046739; e-mail: getman@dongu.donetsk.ua
- Глоба
Наталья Ивановна** Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, к.т.н., старший научный сотрудник, e-mail: gnl-n@ukr.net
- Головко
Леонид Владимирович** ИБОНХ НАН Украины, заведующий лабораторией "Сорбентов и носителей", кандидат химических наук, старший научный сотрудник, тел. (044) 5596618, e-mail: lgolovko@merlin.net.ua
- Гомза
Юрий Петрович** ИХВС НАН Украины, ст. научн. сотрудник отдела "Физики полимеров", кандидат химических наук, тел. (044) 2910344, e-mail: polymer7@ukr.net
- Гончаров
Віталій Вікторович** Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, асистент кафедри загальної фізики та технічної механіки, тел. (06453) 57137, e-mail: gonch_vit@rambler.ru
- Гребенюк
Анатолий Георгиевич** Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, тел. (044) 4229660, e-mail: grebenyuk_ag@ukr.net
- Гришковец
Владимир Иванович** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии.

Грушевская Светлана Николаевна	Воронежский государственный университет, ассистент кафедры физической химии, e-mail: sg@chem.vsu.ru
Далакова Нина Викторовна	Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua
Дацько Юрий Николаевич	Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, младший научный сотрудник, аспирант
Дзязько Юлия Сергеевна	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, к.х.н., старший научный сотрудник отдела мембранных и сорбционных процессов и материалов, тел. (044) 4240462
Загоровский Григорий Михайлович	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Зажигалов Валерій Олексійович	Институт сорбції та проблем ендоекології НАНУ, доктор хімічних наук, проф., чл.-корр. НАНУ, завідувач відділу гетерогенних окислювальних процесів, тел. (044) 4527376, e-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua
Захаров Виктор Дмитриевич	Владимирский государственный университет, доцент, зав. лабораторией Центра углеродных наноматериалов, тел. (4922) 479623, e-mail: Viktor.zaharov@vlsu.ru
Звягинцева Алла Витальевна	Воронежский государственный технический университет, кандидат наук, e-mail: zvygincevaav@mail.ru
Зеленько Николай Анатольевич	Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры неорганической химии
Зенькович Елена Георгиевна	Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры неорганической химии
Золоторева Ирина Петровна	Воронежский государственный университет, студентка 5 курса химического факультета кафедры физической химии, e-mail: Zoloto93@yandex.ru
Иванская Наталья Николаевна	Ульяновский государственный технический университет, кандидат биологических наук, доцент кафедры химии, e-mail: naivanskaya@yandex.ru

Игнатов Алексей Владимирович	Донецкий национальный университет, канд.хим.наук, доцент, тел. (062) 3029238, e-mail: ignatov_a_v@dongu.donetsk.ua
Каздобин Константин Александрович	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, заведующий отделом химического и информационного анализа, e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua
Калиниченко Иван Иванович	Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, доктор химических наук, профессор кафедры общей химии и природопользования
Калюкова Евгения Николаевна	Ульяновский государственный технический университет, кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Кардаш Марина Михайловна	Энгельсский технологический институт Саратовского государственного технического университета, доктор технических наук, профессор, e-mail: kardash@techn.sstu.ru
Козик Геннадий Петрович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, старший преподаватель кафедры компьютерной инженерии и моделирования, e-mail: kgena42@rambler.ru
Корній Сергій Андрійович	Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, к.т.н., старший науковий співробітник відділу № 11, тел. (032) 2638096, e-mail: kornii@ipm.lviv.ua
Косинов Николай Николаевич	Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, ведущий инженер
Костыря Марина Валерьевна	Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, к.т.н., старший научный сотрудник, тел. (056) 3777706, e-mail: kmv@westa-inter.com
Коханенко Виталий Валерьевич	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, аспирант отдела химического и информационного анализа, e-mail: kochanenko.vv@gmail.com
Коханенко Евгений Валерьевич	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант, специалист кафедры физической и аналитической химии, e-mail: kochanenko.ev@mail.ru
Кошель Николай Дмитриевич	ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», д.х.н., профессор, зав. кафедрой технической электрохимии, тел. (0562) 470674, e-mail: kkknd@ua.fm
Красноперова Алла Петровна	Харьковский национальный университет, кандидат химических наук, заведующий отделом радиохимии и радиоэкологии, тел. (0572) 7075431, e-mail: alla.p.krasnopyorova@ univer.kharkov.ua

Курьянов Владимир Олегович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, декан химического факультета, тел. (0652) 602477, e-mail: vladimir@tnu.crimea.ua
Левицкая Екатерина Евгеньевна	Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, кандидат химических наук, младший научный сотрудник кафедры неорганической химии
Литвиненко Юрий Александрович	Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины, аспирант
Лобанов Виктор Васильевич	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Лобода Станислав Николаевич	Донецкий национальный университет, канд. хим. наук, доцент, тел. (062) 3029238; e-mail: loboda@dongu.donetsk.ua
Максименко Александр Александрович	Воронежский государственный университет, старший научный сотрудник кафедры химия, физика и механика материалов, e-mail: maximencoalex@mail.ru
Мамедов Хагани Фарзуллаевич	Институт Радиационных Исследований Национальной АН Азерб. Республики, докторант, кандидат химических наук, нач. Департамента Комплексных Исследований, тел.: (99450) 3373411, e-mail: xagani06@mail.ru
Морозова Наталья Борисовна	Воронежский государственный университет, ассистент кафедры физической химии, e-mail: mnb@chem.vsu.ru
Мустьяца Олег Никифорович	Национальный транспортный университет, к.х.н., профессор кафедры дорожно-будивельних матеріалів та хімії, тел. (044) 2846910
Мухаммед А.Б. Абдуль Джабар	Донецкий национальный университет, аспирант, e-mail: mohammed_samraey@yahoo.com
Недилько Сергей Андреевич	Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии
Носач Людмила Викторовна	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Оранская Елена Ивановна	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Осмоловская Ольга Михайловна	Санкт-Петербургский Государственный университет, старший преподаватель кафедры химии, кандидат химических наук, e-mail: osmolovsky@rumbler.ru
Осмоловский Михаил Глебович	Санкт-Петербургский Государственный университет, доцент кафедры химии, кандидат химических наук, e-mail: osmolovsky@rumbler.ru
Пахлов Евгений Михайлович	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Педаш Вячеслав Юрьевич	Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, младший научный сотрудник
Першина Екатерина Дмитриевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: katherinepersh@gmail.com
Печерских Елена Глебовна	Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии и природопользования, e-mail: ms.pecherskih@mail.ru
Повшук Василий Владимирович	ООО «ПО«Запорожспецогнеупор», главный инженер, e-mail: sgd@kpi.kharkov.ua
Пономарева Людмила Николаевна	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, аспирант отдела мембранных и сорбционных процессов и материалов, тел. (044) 4240462, e-mail: Ponomarouva@gmail.com
Потапенко Александр Васильевич	Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, младший научный сотрудник
Присяжный Виталий Демьянович	Межведомственное отделения электрохимической энергетики НАН Украины, чл.-корр. НАН Украины, профессор, д.х.н., директор
Пушик Олег Богданович	Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, инженер
Реброва Татьяна Павловна	Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Руденко Александра Станиславовна	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, аспирант, e-mail: hlirdekan@meta.ua

Семенов Владимир Сергеевич	Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, старший преподаватель кафедры радиохимии и прикладной экологии
Семченко Галина Дмитриевна	Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», д.т.н., профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, e-mail: sgd@kpi.kharkov.ua
Сидоренко Инна Григорьевна	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Сирош Виталий Анатольевич	Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, аспирант
Скогарева Людмила Семёновна	Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, канд. хим. наук, старший научный сотрудник сектора окислителей, e-mail: skog@igic.ras.ru
Ткаченко Виктория Валерьевна	Харьковский национальный университет, инженер отдела радиохимии и радиоэкологии
Толстенко Дмитрий Павлович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кафедра органической и биологической химии, к.т.н., доцент, e-mail: tol-dim@mail.ru
Трунов Алексей Михайлович	Одесский национальный морской университет, кафедра «Безопасность жизнедеятельности, экология и химия», доктор технических наук, профессор, тел. (048) 7283132, e-mail: trunov_am@raco.net
Тычинин Игорь Вячеславович	ИБОНХ НАН Украины, аспирант лаборатории "Сорбентов и носителей", тел. (044) 5597121, e-mail: Igor_Tychinin@i.ua
Федоренко Александр Михайлович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии, e-mail: fedoram37@gmail.com
Федоренко Андрей Александрович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физической и аналитической химии
Чергинец Виктор Леонидович	Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, доктор химических наук, заведующий отделом, Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина, профессор кафедры неорганической химии, e-mail: cherginets@isma.kharkov.ua

Чорненька Нина Васильевна	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, кандидат хим. наук, научный сотрудник, тел. (044) 4240511, e-mail: chornenka@ionc.kiev.ua
Шитманюк Александр Иванович	«Крымский ТИТАН», председатель правления Частного акционерного общества, e-mail: pr_gen_dir@titanexport.com
Шматок Юрий Владимирович	Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, ведущий инженер
Щербатюк Николай Николаевич	Институт ботаники им. М.Г. Холодного НАН Украины, кандидат биологических наук
Юхно Галина Дмитриевна	Харьковский национальный университет, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела радиохимии и радиоэкологии.
Явецкий Роман Павлович	Институт монокристаллов НАН Украины, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией
Яковшин Леонид Александрович	Севастопольский национальный технический университет, кандидат химических наук, доцент кафедры физики (цикл химии), e-mail: chemsevntu@rambler.ru.
Янкович Володимир Миколайович	Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", к.х.н., доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, e-mail: vnyan@ukr.net
Яровой Игорь Романович	Севастопольский национальный технический университет, студент 5 курса, кафедра физики

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Вступительное слово	3
Yakovishin L.A., Grishkovets V.I., Belash D.Yu., Yarovoy I.R. MOLECULAR COMPLEXATION OF IVY AND LICORICE SAPONINS WITH SOME DRUGS OF AROMATIC NATURE	4
Коханенко Е.В., Першина Е.Д., Коханенко В.В., Каздобин К.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ ВОДА–БЕНТОНИТ–ФОСФАТ-ИОН.....	11
Курьянов В.О. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ГЛЮКОЗАМИНИДОВ С ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ АГЛИКОНАМИ	17
Введенский А.В., Грушевская С.Н., Ганжа С.В. ФОТОТОК И ФОТОПОТЕНЦИАЛ В ОКСИДАХ МЕДИ, АНОДНО СФОРМИРОВАННЫХ НА МЕДИ И МЕДНО-ЗОЛОТЫХ СПЛАВАХ	28
Введенский А.В., Морозова Н.Б., Максименко А.А., Золоторева И.П. НАВОДОРОЖИВАНИЕ И ИОНИЗАЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КОМПАКТНЫХ Cu,Pd-ЭЛЕКТРОДАХ.....	31
Войтенко Т.А., Недилько С.А., Левицкая Е.Е., Зенькович Е.Г., Зеленько Н.А. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Gd/Ln НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $GdLn_xBa_{2-x}Cu_3O_{7\pm z}$ (Ln – La, Nd, Sm, Eu, Gd).....	35
Воронин Е.Ф., Носач Л.В., Пахлов Е.М. СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЁМА МОНО- И МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СУЛЬФАТА МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ	41
Габдуллин А.Н., Калиниченко И.И., Печерских Е.Г., Семенищев В.С. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА МЕТОДОМ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРПЕНТИНИТА.....	44
Getman E.I., Ignatov A.V., Mohammed A.B. Abdul jabar, Loboda S.N. STUDY THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOSITION $Pb_{8-x}Eu_xNa_2(PO_4)_6 \square_{2-x/2}O_{x/2}$	48
Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Пушик О.Б., Потапенко А.В. ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТА – СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ.....	57
Глоба Н.И., Сирош В.А., Шматок Ю.В., Присяжный В.Д. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ LiVOB НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА	62

Головко Л.В., Тычинин И.В., Гомза Ю.П., Васильев А.Н. ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОСТИКОВЫХ ТРИАЛКИЛОКСИСИЛАНОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АМИНОГРУПП.....	67
Гончаров В.В., Зажигалов В.А. СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАЛИ 12Х18Н10Т	76
Гребенюк А.Г., Загоровский Г.М., Сидоренко И.Г., Лобанов В.В. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АКРИДИНОМ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ	83
Далакова Н.В., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Белевцев Б.И., Беляев Е.Ю. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКОВ CrO ₂ ОТ СВОЙСТВ МЕЖГРАНУЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК.....	88
Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. ЛЕГИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ КОМПОНЕНТАМИ, ПОВЫШАЮЩИМИ СТЕПЕНЬ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ	96
Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА С ОГРАНИЧЕННЫМ ЧИСЛОМ ВОДОРОДНЫХ ЛОВУШЕК	103
Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) НА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТАХ	109
Кардаш М.М., Александров Г.В., Вольфович Ю.М. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН «ПОЛИКОН» ДЛЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА	115
Корній С.А. КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ГЕОМЕТРИЧНОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ МАЛИХ БІНАРНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ПЛАТИНИ.....	122
Костыря М.В., Боклаг В.И., Кошель Н.Д., Захаров В.Д., Ваганов В.Е. ПОЛУЧЕНИЕ ДЕНДРИТНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВИНЦОВОЙ МАТРИЦЫ.....	128
Красноперова А.П., Ткаченко В.В., Юхно Г.Д. НЕТРАДИЦИОННЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ	132
Мамедов Х.Ф. ФОТОЛИТИЧЕСКАЯ И РАДИОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕТОКСИКАЦИЯ И СТЕРИЛИЗАЦИЯ КОМБИКОРМОВ, ЗАРАЖЕННЫЕ КИШЕЧНЫМИ ПАЛОЧКАМИ И ГРИБКАМИ ASPERGILLUS.....	138

Мустьяца О.Н., Антішко О.М. ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОКСИГЕНВІСНИХ РЕЧОВИН НА ВЛАСТИВОСТІ СТИБНІТУ	143
Мустьяца О.Н., Янкович В.М. ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ СУЛЬФІД СТИБІЮ(III) – ХЛОРИД КУПРУМУ(I).....	152
Носач Л.В., Гребенюк А.Г., Воронин Е.Ф., Пахлов Е.М., Оранская Е.И. СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА В КОМПОЗИТАХ С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ КРЕМНЕЗЁМОМ	159
Пономарева Л.Н., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Литвиненко Ю.А., Щербатюк Н.Н. ИОННЫЙ ОБМЕН НА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ.....	163
Потапенко А.В., Чернухин С.И., Романова И.В., Кириллов С.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ Li[Li _{0,017} Mn _{1,983}]O ₄ , СИНТЕЗИРОВАННОЙ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ.....	167
Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Цыба Н.Н., Юхин Ю.М. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТОМ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИНИТРАТА ВИСМУТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ F ⁻ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.....	172
Семченко Г.Д., Борисенко О.Н., Повшук В.В. РОЛЬ СОЗДАННОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА В НАНОУПРОЧНЕНИИ УГЛЕРОДИСТОЙ МАТРИЦЫ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ	176
Скогарева Л.С. КАЛЬЦИЙПОЛИФОСФАТЫ – НОВЫЕ РЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ БИОКЕРАМИКИ.....	180
Толстенко Д.П., Вяткина О.В. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ВИНОДЕЛИИ	185
Трунов А.М. ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Fe ⁴⁺ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ	192
Федоренко А.А., Шитманюк А.И., Першина Е.Д., Федоренко А.М., Козик Г.П. РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СУЛЬФАТА ТИТАНА(III) В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ	197
Чергинец В.Л., Реброва Т.П., Дацько Ю.Н., Явецкий Р.П., Косинов Н.Н, Педаш В.Ю. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Eu ²⁺ НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ЦЕЗИЯ	202

Чорненко Н.В.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ПАЛЛАДИЕМ ИЗ ЦИС-ДИАСПАРАГИНАТНОГО
КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) 208

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ 212

СОДЕРЖАНИЕ 220