
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 18.11.2016. Формат 84×108/16. Усл. печ. л. 13.44. Уч.-изд. л. 14.11. Тираж 95 экз. Заказ 4794.

Типография ИД "Академперіодика" НАН України. 00004, Київ-4, ул. Терещенковская, 4.

Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 82
сентябрь
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- ЗИНЧЕНКО В.Ф., СОБОЛЬ В.П. Фториди й халькогеніди металів як матеріали для інтерференційної оптики 3
- ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ПАВЛЕНКО Т.В., ПОГОРЕНКО Ю.В., ОМЕЛЬЧУК А.О. Тверді розчини $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ з фторид-іонною провідністю 22
- АНТРАПЦЕВА Н.М., БІЛА-ЗИЯЛОВА Г.М., ТОРОПОВА А.К. Термоліз твердого розчину $Co(II)$ і Zn гідратованих фосфатів 27
- ПУЗИРНА Л.М., ШУНКОВ В.С., ПШИНКО Г.М., КОСОРУКОВ О.О., ДЕМЧЕНКО В.Я. Неорганічні сорбенти для вилучення міді (II) з водних середовищ 34

Фізична хімія

- МАНІЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗІН Л.Х., ЛІСОГОР О.І., КУЦІЙ А.В. Закономірності виділення водню з розчину сірчаної кислоти на катодах на основі карбиду вольфраму 43
- КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., НІКІТЕНКО В.М. Дослідження енергії реорганізації відновлення гідроксиетилімінодіацетатних комплексів паладію (II) 50
- ХОДИКІНА М.О., ПЕРШИНА К.Д., КАЗДОВІН К.О., ТРУНОВА О.К. Стабілізація нативного ферментного препарату на неорганічних носіях каоліні та аеросилі 57

Інформація. Хроніка

- Науковій раді НАН України з проблеми "Неорганічна хімія" – 60 років 64

Содержание

Неорганическая химия

- ЗИНЧЕНКО В.Ф., СОБОЛЬ В.П. Фториды и халькогениды металлов как материалы для интерференционной оптики 3
- ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ПАВЛЕНКО Т.В., ПОГОРЕНКО Ю.В., ОМЕЛЬЧУК А.А. Твердые растворы $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ с фторид-ионной проводимостью 22
- АНТРАПЦЕВА Н.М., БІЛА-ЗИЯЛОВА Г.Н., ТОРОПОВА А.К. Термоліз твердого раствора $Co(II)$ и Zn гидратированных фосфатов 27
- ПУЗЫРНАЯ Л.Н., ШУНКОВ В.С., ПШИНКО Г.Н., КОСОРУКОВ А.А., ДЕМЧЕНКО В.Я. Неорганические сорбенты для извлечения меди (II) из водных сред 34

Физическая химия

- МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., КОЗИН Л.Ф., ЛИСОГОР А.И., КУЦЬИЙ А.В. Закономерности выделения водорода из раствора серной кислоты на катодах на основе карбида вольфрама 43
- КУБЛАНОВСКИЙ В.С., НИКИТЕНКО В.Н. Исследование энергии реорганизации восстановления гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) 50
- ХОДЫКИНА М.О., ПЕРШИНА Е.Д., КАЗДОБИН К.А., ТРУНОВА Е.К. Стабилизация нативного ферментного препарата на неорганических носителях каолине и аэросиле 57

Информация. Хроника

- Научному совету НАН Украины по проблеме "Неорганическая химия" – 60 лет 64

Contents

Inorganic Chemistry

- ZINCHENKO V.F., SOBOL V.P. Fluorides and chalcogenides of metals as materials for interference optics 3
- PSHENYCHNYI R.M., PAVLENKO T.V., POGORENKO Yu.V., OMEL'CHUK A.O. Solid solutions of $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ with fluoride-ion conductivity 22
- ANTRAPTSEVA N.M., BILA-ZIYALOVA G.N., TOROPOVA A.K. Thermolysis of Co(II) and Zn hydrated phosphate solid solution 27
- PUZYRNAYA L.N., SHUNKOV V.S., PSHINKO G.N., KOSORUKOV A.A., DEMCHENKO V.Ya. Inorganic sorbents for extraction copper (II) from an aqueous medium 34

Physical Chemistry

- MANILEVICH F.D., KOZIN L.F., LISOGOR A.I., KUTSYI A.V. Regularities of hydrogen evolution from sulphuric acid solution at tungsten carbide based cathodes 43
- KUBLANOVSKY V.S., NIKITENKO V.N. Investigation of the reorganization energy of reduction of palladium (II) hydroxyethyliminodiacetate complexes 50
- KHODYKINA M.O., PERSHINA K.D., KAZDOBIN K.A., TRUNOVA E.K. Stabilization of native enzyme preparation on inorganic carriers kaolin and aerosil 57

Information. News Items

- The 60th anniversary of the Scientific Council on problem of Inorganic Chemistry 64

УДК 546.123.2:548.55

В.Ф.Зінченко*, В.П.Соболь

ФТОРИДИ Й ХАЛЬКОГЕНІДИ МЕТАЛІВ
ЯК МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИФізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

* e-mail: vfzinchenko@ukr.net

Розглянуто проблему застосування фторидів і халькогенідів металів в інтерференційній оптиці. Проведено порівняльний аналіз термічних характеристик відповідних сполук, що дозволяє рекомендувати оптимальні засоби одержання з них тонкоплівкових покриттів. Розглянуто методи отримання високочистих сполук, а також шляхи послаблення впливу або повного видалення оксигенвмісних домішок, що дає можливість значно поліпшити оптичні та експлуатаційні властивості покриттів. Особливу увагу приділено оптимізації умов синтезу й очищення таких найважливіших для оптики матеріалів, як MgF_2 і ZnS . Представлено результати розробки, синтезу і випробувань нових класів матеріалів на основі складних сполук і композитів. Показано вплив наноструктурування матеріалів у покриттях на їхні властивості.

Ключові слова: фториди металів, халькогеніди металів, термічні параметри, синтез, оксидні домішки, тонкоплівкові покриття, оптичні й експлуатаційні властивості.

ВСТУП. У 1943 році наш колишній співвітчизник Александер Смакула вперше у світі одержав патент на так зване просвітлювальне покриття [1], застосування якого дозволило помітно знизити френелівське відбиття, а отже, підвищити прозорість оптики. Це поклало початок бурхливому розвитку інтерференційної оптики, тобто оптики багатошарових тонкоплівкових покриттів.

Матеріали на основі оксидів, фторидів та халькогенідів металів широко використовуються в оптичному приладобудуванні, напівпровідниковій техніці, оптоелектроніці та інших галузях сучасної техніки. Якщо розглядати проблему створення й застосування матеріалів для інтерференційної оптики (або, інакше, плівкоутворюючих матеріалів, ПУМ), тобто у дещо вузкому сенсі, а саме, стосовно матеріалів для створення покриттів із певним сполученням показників заломлення, отримаємо наступну картину. Інтерференційна оптика зазвичай складається з базового оптичного елемента (підкладки) та достатньо тонких шарів, що чергуються і досить сильно відрізняються показ-

никами заломлення (n) і товщинами (d). Оптимальними є співвідношення:

$$n_2 \approx n_1^2 \cdot (n_1 < n_2), \quad (1)$$

$$n_i d_i = m \lambda / 4, \quad (2)$$

де $m = 1, 2, 3 \dots, m_i$; λ — довжина хвилі.

Найнижчі значення показника заломлення — у фторидів металів (LiF , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 та інш.), а також деяких з оксидів (SiO_2 , Al_2O_3), найвищі — у елементних напівпровідників (Si , Ge), а також халькогенідів металів (ZnS , ZnSe , PbTe , Sb_2S_3 тощо). Оксиди металів у цьому плані займають проміжний стан [2–4]. Покриття наносять на підкладку, а також одне на одного різними способами: шляхом термічного випаровування у глибокому вакуумі, магнетронного напилення (переважно стосовно оксидних покриттів), пошаровим осадженням, хімічним осадженням тощо. У подальшому буде детально розглянуто саме спосіб термічного випаровування у вакуумі, який, що склалося історично, є найпоширенішим в Україні. Сама назва способу пояснює його сутність, яка полягає у нагріванні матеріалу у

глибокому вакуумі до температури, за якої досягається достатня для проведення процесу пружність пари речовини. Вважається, що за тиску залишкових газів і пари у камері 10^{-4} – 10^{-5} мм рт.ст. ($\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} Па) такою є пружність пари у 10^{-2} мм рт.ст. (~ 1 Па), а відповідна температура називається умовною температурою ($T_{\text{ум}}$). Значення $T_{\text{ум}}$ можна досить просто оцінити з температурної залежності пружності пари речовини, яку записують у вигляді:

$$\lg P = -A/T + B - C \lg T - DT, \quad (3)$$

де A , B , C , D — певні коефіцієнти (часто значення C і D приймаються рівними 0), які табельовано у достатньо широкому інтервалі температур [5, 6].

Таблиця 1

Термічні характеристики плівкоутворюючих матеріалів (T , К; $\Delta S_{\text{кип}}^0$, Дж/моль·К)

Формула ПУМ	$T_{\text{топл}}$	$T_{\text{кип}}$	$T_{\text{ум}}$	$\Delta S_{\text{кип}}^0$	Формула ПУМ	$T_{\text{топл}}$	$T_{\text{кип}}$	$T_{\text{ум}}$	$\Delta S_{\text{кип}}^0$
LiF	1121	1949	1082	75	La ₂ O ₃	2533	4473	2148	
NaF	1270	1973	1116	90	Nd ₂ O ₃	2556	4033	2273	
MgF ₂	1563	2543	1439	108	Dy ₂ O ₃	2501	4173	2403	
CaF ₂	1692	2803	1583	109	Er ₂ O ₃	2617	4193	2465	
SrF ₂	1673	2733	1618	119	Lu ₂ O ₃	2700	4253	2303	
BaF ₂	1593	2533	1449	106	SiO ₂	1986	3223	2273	
AlF ₃	—	1552*	1033	175	PbO	1155	1808	1013	126
ScF ₃	1825	1880*	1316	197	TiO ₂	2048	3273	2273	
YF ₃	1428		1505		ZrO ₂	2993	4573	2683	
LaF ₃	1682	2603	1513		HfO ₂	3084	5673	2573	
CeF ₃	1703	2453	1466	112	CeO ₂	2973		2098	
NdF ₃	1650	2573	1466	118	Nb ₂ O ₅	1785		2073	
DyF ₃	1430	2473	1499	119	Ta ₂ O ₅	2153		2273	
ErF ₃	1419	2503	1540	125	WO ₃	1746	1943	933	
LuF ₃	1457	2473	1483		ZnO	2248(P)	1998*	1483	
PbF ₂	1095	1566	879	102	ZnS	2123(P)	1938*	1101	
ZrF ₄	1183(P)	1179*	809	221*	ZnSe	1788(P)		1061	
HfF ₄	1298(P)	1247*	843	181*	ZnTe	1573		982	
ThF ₄	1383	1953	1205	138	Tl ₂ S	721	1450	993	110
MgO	2913	3873	1973		PbS	1387	1554	932	
CaO	2887	3123			PbSe	1338		920	
Al ₂ O ₃	2319	3253	2323		PbTe	1177	1491	904	
Sc ₂ O ₃	2676		2673		Sb ₂ S ₃	833	1433	750	
Y ₂ O ₃	2649	4573	2573						

* Процес сублимації.

ТЕРМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ. Отже, термічні характеристики є досить важливими для оцінки придатності при застосуванні фторидів, оксидів та халькогенідів металів у якості плівкоутворюючих матеріалів. У табл. 1 наведено найбільш надійні дані щодо температур топлення, кипіння й умовних температур найважливіших сполук, які використовуються в якості плівкоутворюючих матеріалів.

Як впливає з табл. 1, сполуки, використовувані для одержання тонкоплівкових покриттів, мають досить високі температури топлення і кипіння: для фторидів $T_{\text{топл}}$ лежить у межах 1100–1800 К, для оксидів — 1100–3000 К, для халькогенідів — 800–2100 К. У той же час температури кипіння є суттєво ви-

щими — 1200–2800, 1800–5600 і 1400–2000 К відповідно для фторидів, оксидів і халькогенідів металів. Як правило, умовні температури значно нижчі за температури кипіння (сублімації), а в деяких випадках — і температур топлення речовин. Звідси можна зробити висновок, що випаровування багатьох матеріалів у глибокому вакуумі здійснюється в режимі сублімації, тобто з твердого зразка, хоча мають місце й інші варіанти. Цікаво, що більшість оксидів має більш високі термічні параметри ($T_{\text{топл}}$ і $T_{\text{кип}}$, а також $T_{\text{ум}}$), ніж сполуки інших класів. Саме тому, при випаровуванні оксидних матеріалів застосовується переважно варіант електронно-променевого нагрівання, у той час як фторидні і халькогенідні матеріали традиційно випаровуються в режимі резистивного нагрівання (тобто за рахунок джоулевого тепла, що вивільняє струм при проходженні крізь випарник з випаровуваною речовиною).

Якщо розглядати зміни термічних параметрів для сполук одного типу, наприклад, оксидів елементів одного періоду, то у ряді WO_3 – Ta_2O_5 – HfO_2 , тобто при переході від кислотних оксидів до амфотерних, температури топлення й кипіння зростають; однак при подальшому зростанні основних властивостей при переході до оксидів лантанідів (La_2O_3 , Ce_2O_3 тощо) спостерігається зниження зазначених параметрів. Це, очевидно, пов'язане з тим, що сполуки амфотерної природи мають переважно ковалентну структуру. Натомість, у більш основних сполук починає переважати йонний тип структури, у той час як для сполук кислотної природи переважаючим стає молекулярний тип структури, що є слабшим за ковалентну. Оскільки при аніонній заміні оксид-іонів на фторид-іони сполука набуває менш основних (більш кислотних) властивостей, фториди лужно-земельних металів (фторид магнію включно) та рідкісноземельних металів (скандій виключно) є амфотерними і мають найвищі температури топлення і кипіння. У той же час фториди лужних металів з переважно основними властивостями та алюмінію, скандію, цирконію і гафнію з переважно кислотними властивостями відрізняються

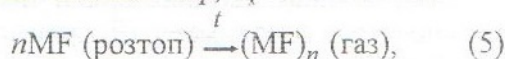
помітно нижчими термічними параметрами.

Для фторидів металів також розраховано значення так званої ентропії кипіння (сублімації) за рівнянням:

$$\Delta S_{\text{кип}}^0 = \Delta H_{\text{кип}}^0 / T_{\text{кип}}, \quad (4)$$

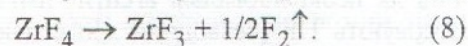
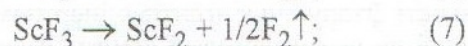
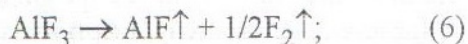
де $\Delta H_{\text{кип}}^0$ — стандартні значення ентальпії кипіння сполуки при $T = T_{\text{кип}}$.

Зрозуміло, що параметр має відображувати ступінь розупорядкування структури речовини при її переході у газоподібний стан, і через це може бути критерієм або конгруентності (тобто відповідності молекулярного складу пари такому для речовини, що випаровується), або інконгруентності (тобто невідповідності) процесу випаровування. Найнижчі значення виявлено для фторидів лужних металів, для яких у газуватому стані відбувається утворення йонних пар, трійників тощо:



де $n = 1, 2, 3 \dots$, які відсутні у конденсованому стані [7].

Аналогічну здатність до димеризації у парі виявлено і для MgF_2 [2]. Проте цей процес слабший, ніж для фторидів лужних металів, і тому значення $\Delta S_{\text{кип}}^0$ у MgF_2 і фторидів інших лужно-земельних металів, а також плумбуму дещо більші. Звертає увагу (табл. 1) помітне зростання $\Delta S_{\text{кип}}^0$ при переході до фторидів трьохвалентних (особливо AlF_3 та ScF_3) і, далі, чотирьохвалентних (ZrF_4 , HfF_4) металів, що може бути результатом часткової деструкції фторидів цих металів при випаровуванні:



Саме утворенням леткого субфториду AlF , очевидно, пояснюється надто низька температура випаровування (сублімації) AlF_3 . Взаємодія AlF_3 з NaF з утворенням складної сполуки Na_3AlF_6 , відомої під мінералогічною назвою кріоліт, сприяє стабілізації валентного стану Al(III) , а отже, зменшенню леткості сполуки AlF .

Цікавим є той факт, що при зростанні стабільності основного валентного стану металу у фториді, наприклад, у рядах ScF_3 — YF_3 — LaF_3 або ZrF_4 — HfF_4 — ThF_4 значення $\Delta S_{\text{кип}}^0$ суттєво зменшуються. Можна висловитися й зворотним чином: значення $\Delta S_{\text{кип}}^0$ у рядах однотипних сполук відображає ступінь стабільності базового валентного стану металу у фториді.

Через відсутність достатньо надійних термічних даних для оксидів і халькогенідів подібний аналіз є неможливим. Проте розрахунки $\Delta S_{\text{кип}}^0$ поодиноких представників достатньо летких сполук цього ряду (PbO , Pb_2S) вказують на відсутність або незначний ступінь їхньої деструкції при випаровуванні. Це не стосується оксидів і халькогенідів багатовалентних металів типу TiO_2 , ZrO_2 та інших, які випаровуються із значною дисоціацією.

Таким чином, питання вибору тієї чи іншої сполуки в якості матеріалу для інтерференційного покриття, а також оптимізації його складу та умов синтезу з метою досягнення необхідних параметрів дуже тісно пов'язано з катіонним та аніонним складом сполуки.

І. ФТОРИДНІ МАТЕРІАЛИ

Синтез фторидів металів. Фториди металів одержують шляхом фторування сполук інших класів (оксидів, хлоридів), а також елементних речовин. Усі методи фторування можна поділити на окиснювальні (зі зміною ступеня окиснення) та неокиснювальні. Одним з найпотужніших фторуючих агентів – окисників – є елементний фтор; досить сильними фторуючими агентами є також фториди неметалів (галогенідів, кисню, інертних газів) [8]. В якості фторуючих агентів у інертному середовищі як неокиснювальні агенти найчастіше застосовують HF (безводний або розчин у воді), NH_4F , NH_4HF_2 , BF_3 , а також фториди металів.

Слід відмітити, що значною проблемою при синтезі, зберіганні й застосуванні фторидів металів та їхніх композитів є наявність в них кисневмісних домішок (оксидів, гідроксидів, карбонатів, сульфатів, нітратів тощо). Питання оксидних домішок буде детальніше розглянуто у частині, що стосується такого важ-

ливого матеріалу для оптики, як MgF_2 . Цій проблемі серйозну увагу приділяють також розробники фторидних стеклових оптичних пристроїв [9]. Автори основний наголос роблять на наявності достатньо інтенсивних смуг валентних коливань OH^- йонів з максимумом на довжині хвилі біля 2.9 мкм (приблизно 3440 cm^{-1}). Для одержання високочистих фторидів вони пропонують наступні методи: глибоке очищення готових продуктів; безводний синтез з високочистих нелетких речовин; синтез з водорозчинних сполук; синтез із застосуванням летких сполук. Оскільки усі фториди, що використовуються в інтерференційній оптиці, мають високі температури топлення і кипіння, методи синтезу з високочистих вихідних речовин переважають над методом безпосередньої глибокої очистки готових фторидів металів. У випадку останнього застосовують переважно методи сублімації, що є достатньо прийнятним для таких досить летких фторидів, як ZrF_4 , HfF_4 , AlF_3 . Сублімація летких домішок для очистки таких слабколетких фторидів, як MgF_2 , BaF_2 , LaF_3 , значно менш ефективна, і тому до них іноді застосовують методи спрямованої кристалізації та зонного топлення.

Альтернативна група способів базується на застосуванні в якості вихідних матеріалів високочистих оксидів, карбонатів та деяких кисневмісних інших сполук та фторуючих агентів, переважно NH_4F або NH_4HF_2 . Основною проблемою при цьому є недостатня повнота процесу фторування, оскільки зовнішній шар слабколеткого фториду металу перешкоджає подальшій реакції.

В основі іншої групи методів лежать реакції взаємодії таких водорозчинних солей металів, як нітрати, хлориди з HF у водному розчині з наступним відокремленням осадів фторидів, їх подальшим висушуванням та прожарюванням (перетопленням). На останньому етапі часто застосовують додаткове фторування газуватим фтороводнем, однак і в цьому разі не вдається цілком уникнути утворення оксигенвмісних сполук (найчастіше, це залишки, що не прореагували, або продукти пірогідролізу).

Легколеткі сполуки як вихідні речови-

ни для фторування ще недостатньо використовуються на практиці для одержання фторидів металів. Так, авторами роботи [9] для отримання AlF_3 застосовано реакцію пари AlCl_3 з газуватим HF ; натомість для синтезу ZrF_4 — летку сполуку $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$. Проте, в цілому, при одержанні фторидів металів для різних потреб, у тому числі для інтерференційної оптики, значно більше уваги приділяється наявності домішок катіонів металів ("хромофорів"), ніж аніонних домішок. Так, навіть у ТУ більшої частини фторидів вміст оксигенвмісних домішок взагалі не нормується [10].

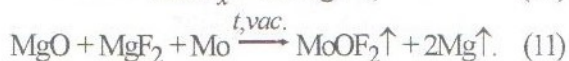
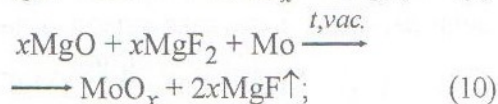
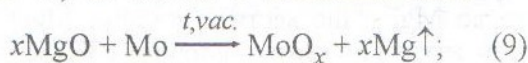
Чимало уваги очищенню фторидів металів від домішок для одержання оптичних матеріалів присвячено у роботі [11]. В ній застосовано як фторуючі агенти NH_4HF_2 , леткі сполуки фтору типу BF_3 , XeF_2 та ін. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено значне зменшення вмісту OH^- та H_2O у ZrF_4 після глибокої очистки. У той же час гідрометалургійний метод одержання слабколетких фторидів металів залишається досить поширеним [12].

Найважливіші фторидні матеріали

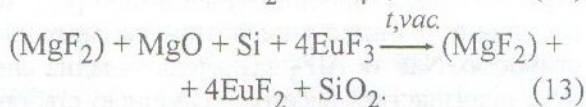
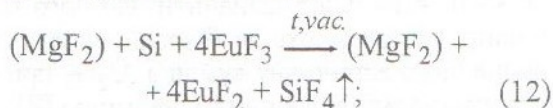
Дифторид магнію, MgF_2 , займає чільне місце серед фторидів металів як матеріал для інтерференційної оптики УФ, видимого та середнього ІЧ-діапазонів спектру. Кристалізується у тетрагональній сингонії, просторова група $P4/mnm$, параметри кристалічної ґратки: $a = 0.4623$, $c = 0.3053$ нм. Матеріал прозорий у далекому (вакуумному) УФ-діапазоні (аж до 0.21 мкм), поступаючись лише LiF . Дифторид магнію — практично негігроскопічний (при відсутності оксигенвмісних домішок). Показник заломлення MgF_2 (1.38) — один з найнижчих серед фторидів металів. При випаровуванні у вакуумі утворює достатньо щільні шари з кристалічною структурою. Головною проблемою є наявність оксигенвмісних домішок (MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $[\text{Mg}(\text{OH})_2]\text{CO}_3$ тощо) як у вихідному матеріалі, так і в покритті.

Оскільки леткість MgO (кінцевий продукт при термічному випаровуванні) є набагато нижчою (табл. 1), ніж MgF_2 , може здатися, що домішка не має впливати на властивості покриття. Суть проблеми полягає у взає-

модії домішки з матеріалом випарника (Mo , Ta або W) за однією з можливих схем:



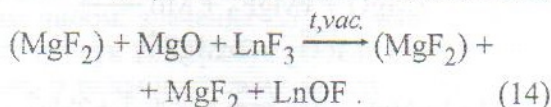
У результаті утворюються леткі речовини, які потрапляють у покриття разом із MgF_2 , що негативно позначається на його оптичних і експлуатаційних параметрах. Вміст домішки MgO у матеріалі оцінити досить складно. Метод РФА неспроможний його встановити, якщо MgO не утворює окремої фази, а входить до складу твердого розчину (наявність йона O^{2-} через близькість його радіусу до такого для йона F^- слабо позначається на параметрах ґратки речовини). ІЧ-спектроскопія — також недостатньо чутливий метод через близькість положення смуг валентних коливань Mg-F та Mg-O . Досить дієвим (за відсутності інших аніонів, зокрема, Cl^-) є застосування прямого хімічного аналізу вмісту йонів Mg^{2+} та F^- [13]. Останнім часом [14] розроблено вельми оригінальний спосіб прямого визначення MgO у MgF_2 ваговим методом за зміною маси при взаємодії матеріалу із сумішшю $\text{Si} + \text{EuF}_3$ через різницю у хімізмі взаємодії матеріалів без оксидної домішки та з нею:



Проте спосіб достатньо витратний за кількістю матеріалів і вельми трудомісткий.

У будь-якому випадку актуальним є питання про очищення MgF_2 від оксигенвмісних домішок або, принаймні, про їх зв'язування у менш активну форму. Про вирішення першої з проблем йшлося вище. Нещодавно нами запропоновано ефективний фторуючий агент — комплексний фторид складу $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$, що має дещо вищу температуру розкладання,

ніж NH_4F , і тому значно ефективніший [13]. Проте простішим є спосіб зв'язування: для цього до MgF_2 , що містить домішку MgO , додають легуючі добавки — фториди РЗЕ (ScF_3 , фториди лантанідів), що взаємодіють з домішкою:

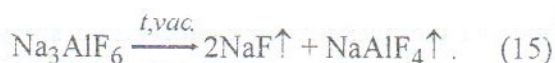


Складні фториди

У випадку систем MgF_2 (MgO)— LnF_3 важливим фактором була здатність окисневмісної домішки до обмінних реакцій з легуючою добавкою. Слід було також зважати на суттєву різницю у леткостях базової речовини, MgF_2 та добавки, щоб завадити потраплянню самої добавки до покриття.

При створенні складних фторидів як самостійних матеріалів слід звертати увагу саме на близькість значень леткості компонентів для запобігання розкладанню сполуки і непередбачуваній зміні складу покриття порівняно з вихідною речовиною. Отже, головними вимогами при застосуванні складних фторидів є їхня достатньо висока термічна стабільність і близькість значень пружності пари компонентів.

Na_3AlF_6 . Одним з перших і водночас досить важливих складних фторидів як матеріалів для інтерференційної оптики став кріоліт, Na_3AlF_6 , формулу якого можна записати як $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Слід зазначити, що його також широко застосовують як базовий матеріал (точніше, його евтектичну суміш з Al_2O_3 при електрохімічному виробництві алюмінію [8]). Через значну різницю у кислотно-основних властивостях NaF та AlF_3 зазначена складна сполука відрізняється високою термічною стабільністю: розраховане значення ΔH_{298}^0 утворення з компонентів становить -88 кДж/моль. Величини умовних температур компонентів і кріоліту є достатньо близькими та становлять, відповідно, 843, 760 і 860 °С для NaF , AlF_3 та Na_3AlF_6 . Проте у газуватому стані стабільною формою є інший складний фторид, а саме, NaAlF_4 (метастабільний у кристалічному стані), і тому процес випаровування кріоліту описується схемою:



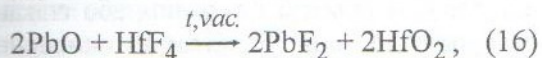
При зворотній реакції у покритті конденсується кріоліт. Кріоліт переважає обидва компоненти, NaF і AlF_3 , за деякими параметрами. Найголовніший — значне (на декілька порядків) зниження розчинності, яка становить, відповідно, 4,28 і 0,50 г/100 г H_2O для вихідних фторидів (NaF та AlF_3) і $4,97 \cdot 10^{-3}$ г/100 г H_2O для Na_3AlF_6 [15]. Така поведінка притаманна складним сполукам через вирівнювання кислотно-основних властивостей компонентів при їхній взаємодії [16]. Крім того, через високу леткість AlF_3 з нього майже неможливо одержати матеріал у компактному, придатному для термічного випаровування, вигляді. Кріоліт завдяки підвищенню ступеня йонності зв'язків $\text{Na}-\text{F}$ набуває низького значення показника заломлення (1,35), одного з найнижчих серед фторидів зокрема та сполук взагалі. Крім того, зазначений матеріал відрізняється широкою областю оптичної прозорості — від 0,20 до 14,0 мкм [2].

BaMgF_4 . Фахівці в області акустооптики давно звернули увагу на монокристали цієї сполуки. Нами запропоновано застосовувати зазначений подвійний фторид в якості матеріалу для інтерференційних покриттів [17], виходячи з наступних міркувань. Один з його компонентів, а саме MgF_2 , як зазначено вище, є одним з найуживаніших матеріалів для оптики. Проте область його прозорості в ІЧ-діапазоні спектру обмежено значенням у 8 мкм, це не завжди відповідає вимогам, що висуваються. З іншого боку, другий компонент сполуки BaF_2 , є прозорим значно далі в ІЧ-діапазоні (понад 10,0 мкм), проте — надто розчинний у воді (0,132 г/100 г H_2O), а також доволі гігроскопічний. У той же час умовні температури обох компонентів майже тотожні (1439 та 1449 °С для MgF_2 та BaF_2 відповідно), що дозволяє сподіватися на конгруентний характер випаровування складного фториду. Суттєва різниця їхніх кислотно-основних властивостей (хоч і менша, ніж у компонентів кріоліту) [18] може свідчити на користь достатньо високої термічної міцності подвійного фториду, що призводить до суттєвого зниження роз-

чинності. Дійсно, прогнозоване значення цієї величини має бути на рівні значень для найменш розчинних зі фторидів — CaF_2 або SrF_2 . Це суттєво позначається на гігроскопічності, яка для BaMgF_4 є значно нижчою, ніж у кожного з компонентів (особливо BaF_2).

BaY_2F_8 У системі $\text{BaF}_2\text{—YF}_3$, як і у подібних системах фторидів лантанідів від Du до Lu , утворюється подвійний фторид складу BaY_2F_8 (або, інакше, $\text{Ba}(\text{YF}_4)_2$), що топиться конгруентно при 960°C [19]. Оскільки компоненти системи суттєво відрізняються за своїми кислотно-основними властивостями, подвійний фторид має бути достатньо міцною сполукою. Проте їхні умовні температури різняться достатньо сильно (1439 та 1511°C для BaF_2 та YF_3 відповідно), і тому випаровування сполуки, скоріш за все, має відбуватися інконгруентно. Дійсно, залишок після випаровування збагачений на YF_3 , а покриття, навпаки, — на BaF_2 . Тому рекомендують брати надлишок YF_3 , наприклад, використовувати матеріал евтектичного складу (77% мол. YF_3), що має до того ж нижчу температуру топлення (940°C).

PbHfF_6 Утворення складного фториду зазначеного складу є цілком передбачуваним через істотну різницю у кислотно-основних властивостях компонентів [20]. Слід також відмітити достатню близькість їхніх умовних температур, що становлять 881 та 843°C для PbF_2 та HfF_4 відповідно. З їх неповного співпадіння має випливати дещо відмінний від конгруентного характер випаровування складного фториду і необхідність певного коригування складу сполуки. Проте, як виявилось, воно відбувається природним шляхом. Річ у тім, що PbF_2 завжди містить достатньо великий вміст домішки PbO . Завдяки суттєвій різниці кислотно-основних властивостей PbO та HfF_4 між ними відбувається обмінна реакція за схемою:



завдяки якій вміст PbF_2 зростає, а вміст HfF_4 , навпаки, зменшується. Крім того, послаблюється шкідлива дія PbO , який здатний до взаємодії з матеріалом випарника (див. вище щодо домішки MgO у MgF_2) завдяки перетворен-

ню його на цілковито безпечний, менш активний хімічно HfO_2 . Складний фторид, звісно, має нижчий показник заломлення, ніж у PbF_2 (1.75) та вищий, ніж у HfF_4 (1.56).

Структура та властивості фторидних покриттів [21,22]

Фторидиметалів належать до тих сполук, що при конденсації на підкладці найчастіше утворюють полікристалічні покриття. Особливо це стосується фторидів лужних (LiF) та лужно-земельних (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) металів, що кристалізуються у кубічній сингонії, а також MgF_2 (тетрагональна сингонія) і LaF_3 (гексагональна сингонія) та мають найвищу йонність зв'язків M—F .

Значна кількість фторидів інших металів найчастіше утворює покриття змішаної, аморфно-кристалічної структури; як відомо, аморфна складова проявляється у формі більш-менш виразного гало на дифракційних кривих у малокутовому діапазоні. При цьому посилення кислотних властивостей без зміни сингонії сполуки, наприклад, при переході від YF_3 до YbF_3 (рис. 1, а, б) приводить до зростання вмісту аморфної складової у покритті ("гало" на дифрактограмі стає виразнішим). Фториди металів з високим рівнем кислотних властивостей (AlF_3 , ZrF_4 , HfF_4) взагалі утворюють аморфні покриття (цього також сприяє низька категорія кристалічної структури вихідних сполук).

Слід зазначити, що зростання числа компонентів у фторидній системі сприяє підвищенню вмісту аморфної складової у покритті. Так, при випаровуванні та наступній конденсації MgF_2 , що містить легуючу добавку LnF_3 ($\text{Ln} — \text{Lu}, \text{Sc}$), утворюється покриття із значним вмістом аморфної складової (рис. 1, в), хоча чистий MgF_2 утворює лише чисто кристалічне покриття. Особливо це є помітним у випадку, коли компоненти складного фториду, наприклад, BaY_2F_8 є співмірними за складом: у даному випадку утворюване покриття є суто аморфним за структурою (рис. 1, г). Не можна також виключати, що зростання вмісту аморфної складової у покритті, одержаному з YbF_3 , додатково зумовлене частковою термічною дисоціацією цього фториду і відповідним

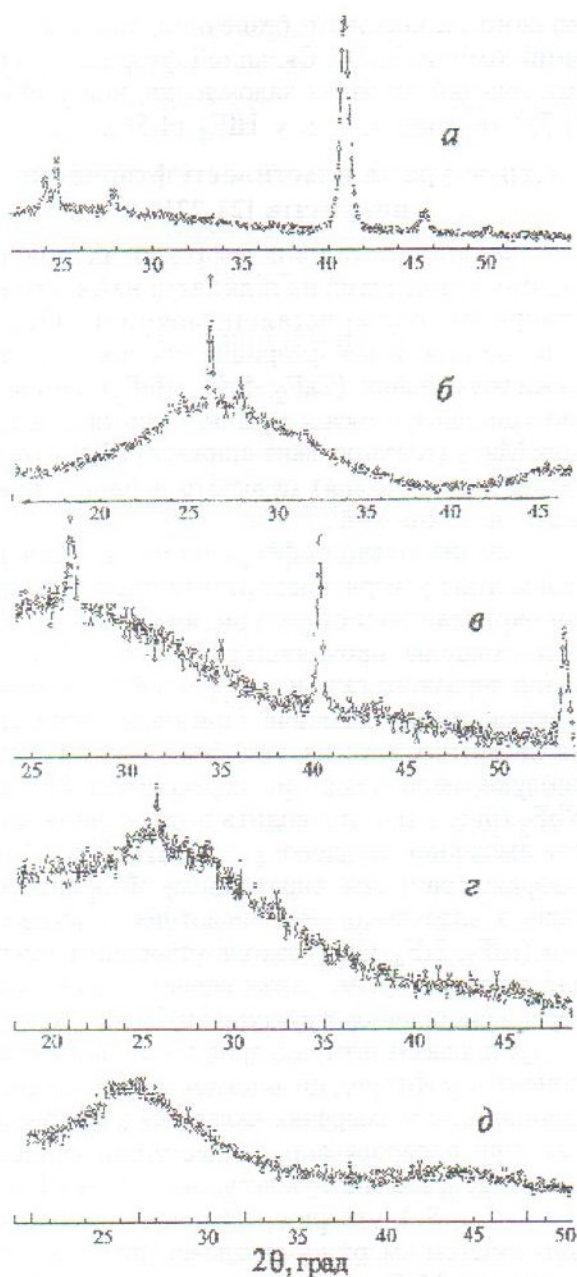


Рис. 1. Фрагменти дифракційних спектрів плівкових покриттів фторидних ПУМ: YF_3 (а), YbF_3 (б), $\text{MgF}_2\text{—LuF}_3$ (в), SmSF (г), BaY_2F_8 (д).

зростанням числа компонентів ($\text{YbF}_3 + \text{YbF}_2$).

Очевидно, структура покриттів, одержаних зі фторидів металів, значною мірою визначає їхні оптичні та експлуатаційні властивості (табл. 2), хоча склад самого фториду (або системи фторидів) є також вельми важливим у

їх формуванні. З наведених у таблиці даних випливає, що наявність певного вмісту аморфної складової у покритті неоднозначно позначається на такому оптичному параметрі, як коефіцієнт розсіювання (σ).

Натомість показник заломлення виявляє чітку залежність від хімічного складу (тобто природи катіону) фториду металу: так, при катіонній заміні на важчий аналог у ряді $\text{ScF}_3\text{—YF}_3\text{—LaF}_3$ спостерігається зростання значення n , у той час як у лантанідному ряді (La—Lu) має місце зворотна тенденція. Очевидно, з посиленням кислотних властивостей фторидів значення показника заломлення знижується (і навпаки).

Особливо помітним є вплив структури покриття, зокрема, наявність аморфної складової на його механічну міцність. Так, найвищу механічну міцність мають покриття, що містять певну кількість аморфної складової поряд з кристалічними фазами (або фазою). Проте зворотне твердження про аморфність покриття як обов'язкову умову його надзвичайної міцності не є вірним. Так, дійсно, аморфні покриття з PbHfF_6 або BaMgF_4 мають значну механічну міцність, але покриття з BaY_2F_8 вже не виявляє цілком такої властивості. Скоріш за все, природа аморфної складової або її композиту із кристалічною фазою відіграє вирішальну роль у формуванні механічних властивостей покриттів через наявність у її складі наночасток. Проте механізм "зміцнення" покриття поки що залишається остаточно не з'ясованим.

II. ХАЛЬКОГЕНІДНІ МАТЕРІАЛИ

Синтез халькогенідів металів. Халькогеніди металів, на відміну від фторидів, найчастіше одержують з елементних (простих) речовин — металів та халькогенів (сірки, селену або телуру) шляхом стоплення або спікання у евакуйованій (для запобігання окиснення та вибуху) ампулі з кварцевого скла. Часто ампула є двозонною: в одну частину вміщують метал, а в іншу — халькоген. Зони сполучають достатньо вузькою перемичкою. Таку ампулу вміщують у двозонну піч і нагрівають у спеціально підбраному для даного халькогеніду термі-

Таблиця 2

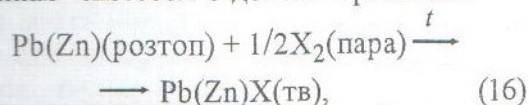
Оптичні та експлуатаційні властивості покриттів, одержаних термічним випаровуванням фторидів

Склад фториду	Фазовий склад покриття	$n_{\lambda=550}$ нм	σ , %	Механічна міцність, об/група
MgF ₂	MgF ₂ тетр.	1.38	0.04–0.06	2500/1
MgF ₂ –ScF ₃	MgF ₂ + ам.	1.40	0.03	17000/0
MgF ₂ –LuF ₃	MgF ₂ + ам.	1.43	0.05–0.06	16000/0
ScF ₃	ScF ₃ гекс.	1.40	2.2	2000/1–2
YF ₃	YF ₃ ромб.	1.53	0.5	2500/1
LaF ₃	LaF ₃ гекс.	1.59	0.34	2000/1–2
CeF ₃	CeF ₃ гекс.	1.63	0.27	1000/3
NdF ₃	NdF ₃ гекс.	1.61	0.22	3000/0
EuF ₃	EuF ₃ гекс.	1.57	0.035	17000/0
YbF ₃	YbF ₃ ромб. + ам.	1.56	1.2	8000/0
PbF ₂	PbF ₂	1.75	0.27	2500/1
EuF ₃ –CeF ₃	EuF _{2+x} куб., гекс. + ам.	1.59	0.017	22000/0
YbF ₃ –CeF ₃	YbF ₃ ромб. + ам.	1.55	0.11	2000/1–2
BaY ₂ F ₈	YF ₃ ромб. + ам.	1.49	0.5	2500–3000/0–1
PbHfF ₆	ам.	1.60	0.05	10000/0
BaMgF ₄	ам.	1.46	0.078	18000/0

Примітки. ам. — аморфна складова; тетр. — тетрагональна; гекс. — гексагональна, ромб. — ромбічна сингонії. Кліматична стійкість для всіх фторидів висока.

чному режимі. Найчастіше зона з металом є високотемпературною, а з халькогеном — "низькотемпературною". Після завершення синтезу одержані халькогеніди металів, що мають не дуже високі температури топлення (нижчі за температуру початку розм'якшення кварцевого скла ~1200–1250 °C), перетоплюють і охолоджують разом з піччю. Досить детально на прикладі сульфідів металів методику синтезу з елементних речовин описано у книгах [23, 24]. Недолік методу — можливість взаємодії вихідного металу (особливо такого, як свинець) з матеріалом ампули, що приводить до появи оксидних домішок у матеріалі, а також руйнування реактора.

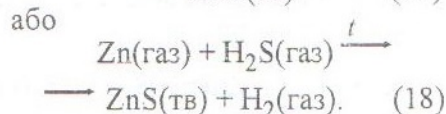
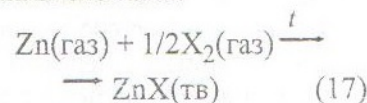
Схеми процесів взаємодії за таким "твердофазним" способом є доволі простими:



де X — халькоген (S, Se, Te).

Останнім часом значного поширення набув метод газопарофазового осадження у двох варіантах: PVD (Physical Vapor Deposition) — парофазове фізичне осадження та CVD (Chemical Vapor Deposition) — парофазове хімічне осадження. Найбільший успіх у напрямі CVD досягнуто для одержання халькогенідів цинку та кадмію, тобто тих металів, що мають помітну леткість при помірних температурах.

Процес CVD відбувається між газуватими речовинами за наступними схемами:

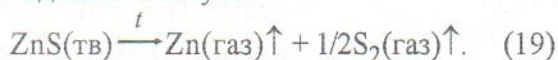


Варіантом синтезу халькогенідів (в першу чергу ZnS), проміжним між твердофазовим і газофазовим способами, є так званий самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС), особливість якого — високі значення тиску та температури, за яких відбувається процес [25]. Зразки халькогеніду, що утворюються при цьому, відрізняються суттєвим градієнтом стехіометрії, а також вмістом домішок, переважно, оксидних. Як правило, найвищою стехіометрією та чистотою за домішками характеризується центральна частина синтезованого методом СВС зразка халькогеніду, у той час як периферійна частина суттєво відхиляється за складом від стехіометрії та містить доволі значну кількість оксигенвмісних домішок [26].

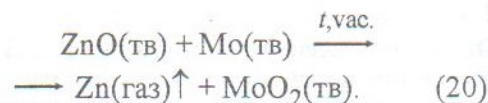
Найважливіші халькогенідні матеріали

ZnS. Сульфід цинку, безумовно, є найуживанішим, а отже — найважливішим з-поміж інших халькогенідів металів як матеріалів для інтерференційної оптики. Матеріал вважається

ся прозорим у діапазоні 0.4–15 мкм, а його показник заломлення змінюється від 2.35 до 2.10 у зазначеному інтервалі довжин хвиль. Технологіям його синтезу, у тому числі для одержання підкладок, присвячено значну кількість робіт [27–29]. У цьому плані слід зазначити також окрему книгу [24] з сульфиду цинку. Головними проблемами цього матеріалу вважають одночасну присутність низькотемпературної, кубічної модифікації (сфалериту, або цинкової обманки) та високотемпературної, гексагональної модифікації (вюртциту), а також наявність оксигенвмісних домішок. Більше того, видається, що існує певна кореляція між вмістом вюртциту та ZnO (що також має вюртцитну сингонію). В принципі наявність вюртцитної модифікації не повинна позначатися суттєво на властивостях одержуваних покриттів через те, що процес випаровування ZnS відбувається з цілковитим розкладанням сполуки:



Натомість, вплив оксидних домішок (ZnO у вигляді окремої фази або твердого розчину у ZnS (вюртцит)) має бути суттєвим, особливо при резистивному варіанті термічного випаровування ZnS у вакуумі. Справа у тому, що домішка ZnO достатньо інтенсивно реагує з матеріалом випарника, наприклад, за схемою:



При цьому надлишковий до стехіометрії металевий цинк конденсується у покритті поряд з ZnS, утворюючи дефекти в його структурі. Не виключена також можливість випаровування летких оксидів молібдену, особливо MoO₃, наявність якого у плівці аж ніяк не покращує її властивостей.

Проте наразі у літературі відсутні надійні методи як визначення, так і усунення або принаймні послаблення негативної дії оксидних домішок у ZnS. Присутність ZnO у фазі ZnS достатньо надійно встановлюють методами РФА (за наявності окремої фази оксиду цинку), а також ІЧ-спектроскопії [30]. У наших попередніх роботах [31] показано можливість мінімізації впливу оксидних домішок у сульфіді цинку за рахунок обмінних реакцій із легуючими добавками — сульфідами лантанідів Ln₂S₃ (Ln = La–Lu) — за аналогічною до MgF₂ (MgO) схемою:



Оксосульфід лантанідів, що утворюється в результаті зазначеної реакції (табл. 3), поперше, слабо реагує з матеріалом випарника, а, по-друге, не утворює летких продуктів при такій (мажоритарній) взаємодії.

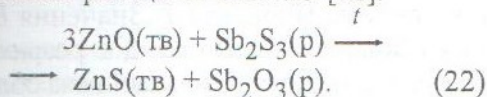
Таблиця 3

Фазовий склад зразків та параметри ґраток фаз у ПУМ на основі систем ZnS–Ln₂S₃ [31]

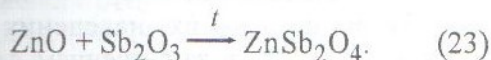
Склад системи	Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток фаз, Å
ZnS–Gd ₂ S ₃ (18.1 % мас.)	ZnS, гексагональна (вюртцит), $a=b=3.8221$; $c=6.2549$
	ZnS, (SiC 4H), $a=b=3.8336$; $c=12.4953$
	α-Gd ₂ S ₃ , ромбічна, $a=7.3339$; $b=3.9358$; $c=15.2698$
	Gd ₂ O ₂ S, гексагональна, $a=b=3.8509$; $c=6.6670$
ZnS–Dy ₂ S ₃ (18.5 % мас.)	ZnS, гексагональна (вюртцит), $a=b=3.8217$; $c=6.266$
	β-Dy ₂ S ₃ , ромбічна, $a=7.2806$; $b=3.8760$; $c=15.1734$
	Dy ₂ O ₂ S, гексагональна, $a=b=3.7976$; $c=6.6009$
	ZnS, гексагональна (вюртцит), $a=b=3.8195$; $c=6.2636$
ZnS–Dy ₂ S ₃ (5.0 % мас.)	ZnS, кубічна (сфалерит), $a=b=c=5.4045$
	Dy ₂ O ₂ S, гексагональна, $a=b=3.8055$; $c=6.5960$

Проте наявність сторонніх (навіть легуючих) добавок все-таки позначається на властивостях покриттів, у першу чергу оптичних. Тому актуальною залишається проблема цілкового видалення оксидних домішок з ZnS.

Вирішення зазначеної проблеми стало можливим із виявленням сульфуруючого агента, який би відповідав декільком вимогам: мати не дуже високу температуру топлення; його розтоп мав би непогано розчиняти у собі базовий матеріал, ZnS; взаємодіяти з оксидною домішкою, тобто ZnO з утворенням сполуки, суттєво більш легкої порівняно із самим сульфуруючим агентом, принаймні у певному температурному інтервалі; бути достатньо легкою речовиною, щоб випаровуватися при підвищених температурах, за яких ще не летить основна сполука, ZnS. Шкода, але така речовина, яка б цілком відповідала зазначеним вимогам, наразі відсутня. Якщо відкинути As_2S_3 , який є досить легкою і токсичною речовиною, залишається лише аналогічна сполука — сульфід стибію(III), Sb_2S_3 . Давно помічено, що Sb_2S_3 містить дуже мало оксидних домішок, оскільки при його перетопленні вони відокремлюються через достатньо високу леткість (тобто $P_{Sb_2O_3} > P_{Sb_2S_3}$ при $T = T_{\text{топл}}$). Тому саме цю речовину обрано як сульфуруючий агент. Термодинамічні розрахунки підтверджують можливість обмінної реакції за схемою [32]:



Певною пересторогою є можливість вторинних реакцій між оксидною домішкою, ZnO та одним з продуктів реакції:



Проте завдяки високій леткості Sb_2O_3 складний оксид має розкладатися за підвищеної температури з виділенням газуватого оксиду стибію (III) та нелеткого оксиду цинку, і реакція сульфуровування останнього має відбуватися практично до кінця. Але через значну похибку визначення ZnO у базовому матеріалі, тобто ZnS, сульфуруючу добавку слід брати з певним, подекуди доволі значним, надлиш-

ком. Через суттєво вищу леткість Sb_2S_3 порівняно із ZnS у процесі нанесення покриття добавка випаровується значно швидше, ніж основний матеріал, ZnS. Як наслідок, у покритті утворюється градієнтна структура: тонкий шар, що прилягає безпосередньо до підкладки, містить переважно Sb_2S_3 , натомість зовнішня частина є збідненою на добавку. Така нерівномірність спотворює оптичні параметри покриття і дуже сильно знижує його механічну міцність. Тому після сульфуровування потрібно проводити тривалий (4–6 год) відпал матеріалу в інертному середовищі (аргон) за достатньо високої температури (понад 900 °C), щоб повністю видалити надлишок сульфуруючої добавки. Процес видалення надлишку Sb_2S_3 суттєво полегшується введенням незначної кількості елементного германію, який утворює із сульфідом стибію CVD-композит, леткість якого є значно вищою за таку для Sb_2S_3 . Це дозволяє видалити надлишок сульфуруючої добавки за 1–2 год і за значно нижчої температури (500–600 °C). Що стосується надлишкового германію, то його наявність майже не впливає на властивості покриття з очищеного від оксидних домішок сульфиду цинку.

ZnSe. Селенід цинку ZnSe є значно менш уживаною сполукою як матеріалу для інтерференційних покриттів, ніж ZnS. Це пов'язано, по-перше, з його значно вищою токсичністю через наявність селену у складі сполуки, а по-друге, із м'якістю утворюваних з ZnSe покриттів, а отже, їх незначною механічною міцністю. Його область прозорості у короткохвильовому діапазоні становить ~0.6 мкм, а довгохвильова межа, як вважається, є приблизно такою ж, як у ZnS, тобто ~15.0 мкм. Натомість показник заломлення селеніду цинку суттєво вищий і становить 2.55–2.37 [2] у зазначених межах довжин хвиль. Значна перевага селеніду цинку перед ZnS полягає у тому, що він утворює лише одну стабільну модифікацію — кубічну (сфалерит). Можливо, саме через це вміст ZnO та інших оксигенвмісних домішок у селеніді цинку, як правило, незначний. Проте навіть така незначна кількість домішок, скоріш за все, і обмежує прозорість ма-

теріалу у довгохвильовому діапазоні на вказаному вище значенні. З іншого боку, саме значна м'якість (пластичність) матеріалу у поєднанні з низьким вмістом фазових та хімічних домішок дозволила свого часу одержати з нього методом ізостатичного гарячого пресування доволі прозору (на відміну від ZnS) оптичну кераміку (під марками КО4 (СРСР) та Irtan-4 (США)). Її широко застосовують в оптичному приладобудуванні замість суттєво дорожчого монокристалічного матеріалу.

PbTe. Халькогеніди свинцю PbS, PbSe, PbTe — сполуки з надзвичайно високим показником заломлення і прозорістю в ІЧ-діапазоні спектру; вони мають чорний колір і непрозорі у видимому діапазоні спектру. При термічному випаровуванні у вакуумі сполуки летять переважно у вигляді молекул PbX (X — S, Se, Te), тобто їх випаровування носить близький до конгруентного характер [23, 33]. Конденсат має склад, що описується формулою PbX_{1-x} де $x \ll 1$, причому значення x , тобто відхилення від стехіометрії, зменшується у ряді PbS—PbSe—PbTe. Саме тому PbTe є найуживанішим серед халькогенідів свинцю в якості плівкоутворюючого матеріалу. Він прозорий у діапазоні 3.5—20 мкм, а показник заломлення становить 5.9—5.3 у зазначеному інтервалі довжин хвиль, що є рекордно високим для усіх халькогенідів металів та їх сполук взагалі. Слід відмітити, що значення довгохвильової межі області прозорості, скоріш за все, обмежується валентними коливаннями не самої ґратки, тобто зв'язків Pb—Te, а такими для оксигенвмісних домішок (PbO, Pb(OH)₂, [Pb(OH)₂]₂CO₃ тощо). Справжнє значення довгохвильової межі цієї сполуки лежить поза можливостями приладів, що зазвичай застосовуються в ІЧ-спектроскопії (тобто значно далі, ніж 50 мкм).

Халькошпінелі MM'_2X_4 (M — Mn, Zn, Cd, Eu(II), Yb(II), M' — In, Ga, X — S, Se) [34]. Останнім часом синтезовано і випробувано в якості матеріалів для інтерференційної оптики складні халькогеніди, які за хімічним складом нагадують класичну шпінель MgAl₂O₄. Хоча лише деякі з них мають кубічну структуру, властиву шпінелі, всі вони об'єднуються у ве-

лику групу під загальною назвою халькошпінелі. Спільним з класичною шпінеллю для них є наявність двозарядних (M^{2+}) і трьохзарядних (M'^{3+}) катіонів та двозарядних аніонів халькогена (X^{2-}) як аналога O^{2-} . Застосування халькошпінелей базується на загальному положенні, згідно з яким утворення складної сполуки має приводити до стабілізації валентного стану металу як в катіонній, так і в аніонній підґратках завдяки донорно-акцепторній взаємодії. Звичайно, чим ближчими є умовні температури компонентів (наприклад, ZnS та In₂S₃ у ZnIn₂S₄), тим більша ймовірність конгруентного випаровування усієї сполуки як єдиного цілого. За міру стабілізації валентних станів компонентів у халькошпінелі запропоновано вважати ступінь позитивного відхилення значення ширини забороненої зони (E_g) складного халькогеніду від адитивних величин ($E_{g,ад}$) вихідних халькогенідів:

$$\Delta E_g = E_g - E_{g,ад} \quad (24)$$

Значення $E_{g,ад}$ розраховували у наближенні ідеальних твердих розчинів (тобто за відсутності хімічної взаємодії між компонентами) за рівнянням:

$$E_{g,ад} = x_1 E_{g,1} + (1 - x_1) E_{g,2} \quad (25)$$

де $E_{g,1}$, $E_{g,2}$ — оптична ширина забороненої зони компонентів; x_1 — молярна частка еквіваленту компонента 1. Значення E_g складних і бінарних халькогенідів розраховано зі значень λ_1 (короткохвильової межі області прозорості) за рівнянням:

$$\Delta E_g = 1.24/\lambda_1 \quad (26)$$

де E_g визначено в еВ, а λ_1 — у мкм.

Як видно з даних, наведених у табл. 4, усі халькошпінелі за значенням ΔE_g можна поділити на дві групи: халькошпінелі цинку і кадмію, значення ΔE_g яких лежать у межах 0.03—0.06 еВ; халькошпінелі європію зі значеннями $\Delta E_g = 0.17$ —0.79 еВ.

Очевидно, високий рівень стабілізації валентного стану у халькошпінелях європію обумовлений недостатнім рівнем стабільності стану Eu(II) у EuX (X — S, Se), значними розмірами йона Eu^{2+} та високою йонністю зв'язків Eu—X.

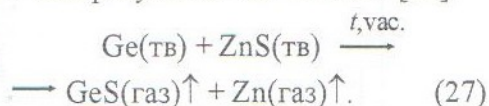
Таблиця 4

Оптичні властивості халькошпінелей

Складний халькогенід	λ_1 , мкм	E_g , eB			ΔE_g , eB
		MM'_2X_4	MX	M'_2X_3	
ZnIn ₂ S ₄	0.48	2.58	3.58	2.18	0.04
ZnIn ₂ Se ₄	0.73	1.70	2.53	1.35	0.05
CdGa ₂ Se ₄	0.64	1.94	1.71	1.97	0.04
CdIn ₂ S ₄	0.55	2.24	2.31	2.18	0.03
CdIn ₂ Se ₄	0.80	1.55	1.71	1.35	0.06
EuGa ₂ S ₄	0.50	2.48	1.72	2.50	0.17
EuGa ₂ Se ₄	0.50	2.48	1.91	1.97	0.52
EuIn ₂ S ₄	0.52	2.38	1.72	2.18	0.40
EuIn ₂ Se ₄	0.54	2.30	1.91	1.35	0.79

Це дає можливість сподіватися на перспективність застосування європейських халькошпінелей як матеріалів для інтерференційної оптики.

CVD-композити Ge-M₂X₆. Одним з найперших з поміж такого роду матеріалів було запропоновано композит складу Ge-ZnS. Конгруентний характер випаровування композиту (тобто тісної суміші порошків Ge та ZnS) при співвідношенні 1:1 свідчить про CVD-механізм його випаровування за схемою [35]:



Про неможливість конгруентного випаровування за звичайним, PVD-механізмом свідчить факт дуже значної різниці у $T_{\text{ум}}$ компонентів (відповідно, 1410 та 825 °C для Ge і ZnS). У подальших розробках виявлено значну кількість подібного роду CVD-композитів як у халькогенідних (Ge-ZnSe, -In₂Se₃, -Sb₂S₃, -Sb₂Se₃, -MM'₂X₄ (халькошпінелі)) [36], так і оксидних (Ge-GeO₂, -SnO₂) системах [37]. Характерною рисою CVD-композитів є те, що умовна температура їх випаровування нижча, ніж аналогічне значення для кожного з компонентів (не тільки Ge), що впливає зі співставлення експериментально визначених та розрахункових значень $T_{\text{ум}}$ [38]. Така своєрідна поведінка ("квазіазеотроп") CVD-композитів у деяких випадках (наприклад, як описано вище у процесі

видалення залишку легуючої добавки Sb₂S₃ при очищенні ZnS від домішки ZnO) є їхньою суттєвою перевагою. Те ж стосується одержання тонкоплівкового покриття на основі ZnO шляхом термічного випаровування у вакуумі відповідного композиту (що неможливо для чистого ZnO). Усі CVD-композити можна поділити умовно на 3 групи: істинні, тобто такі, в яких взаємодія між компонентами відбувається лише у момент переходу у газуватий стан, прикладом є системи Ge-ZnS, Ge-ZnSe, Ge-In₂S₃, Ge-In₂Se₃; квазі-CVD-композити, в яких відбувається попередня твердофазна взаємодія ще до випаровування (Ge-Sb₂S₃, Ge-Sb₂Se₃; CVD-композити з інконгруентним випаровуванням (Ge-EuS, Ge-EuSe, Ge-ZnO). Зазначений поділ — дещо умовний: насправді, в усіх композитах вказаного типу ще у твердому стані розпочинається взаємодія між компонентами, хоча ступінь її виразності суттєво відмінний; у той же час певна інконгруентність випаровування має місце й у типових CVD-композитах через наявну різницю умовних температур утворюваних сполук. Однак це питання ще потребує подальшого детального вивчення.

Структура і властивості халькогенідних покриттів [39]

Особливості структури тонкоплівкових покриттів, одержаних термічним випаровуванням халькогенідних матеріалів, дещо нагадують такі для фторидів металів. Дійсно, при випаровуванні бінарних сполук (ZnS, ZnSe, PbTe), що мають або здатні мати кубічну структуру, утворюються покриття кристалічної структури (як правило, кубічної) (табл. 5).

При переході до бінарних халькогенідів металів нижчих за категорією структур або складних халькогенідів, зниженні товщини покриття або температури підкладки зазвичай утворюються аморфні або змішані, аморфно-кристалічні покриття. Це, як у випадку фторидних покриттів, видно з вигляду рентгенівських дифрактограм, на яких спостерігається характерне розлоге "гало" (у випадку змішаного аморфно-кристалічного покриття — поряд з відповідними піками на дифрактограмі) (рис. 2).

Таблиця 5

Структура, оптичні та експлуатаційні характеристики покриттів із сульфідних ПУМ

Склад ПУМ	Покриття			
	Структура	$n_{\lambda=0.550 \text{ мкм}}$	$k, \%$	Механічна міцність, об
ZnS (гекс. + куб.)	ZnS куб.	2.30	0.19	2600
ZnS гекс.-Ge куб.	P/a (холодна підкладка)	3.0	0.09	2000
Dy ₂ S ₃ мон.	P/a	2.55	0.11	1000
Tm ₂ S ₃ мон.	P/a	—	0.04	500
ZnS куб.-GdS гекс.	ZnS куб., p/a (мало)	2.17	0.45	12000
ZnS куб., гекс.-Gd ₂ S ₃ ромб.	ZnS куб. + p/a (мало)	2.37	0.05	22500
ZnIn ₂ S ₄ гекс.	P/a	2.67	0.05	1000
MnIn ₂ S ₄ куб.	MnIn ₂ S ₄ куб. + p/a	2.5–3.0	0.04	5000
EuIn ₂ S ₄ ромб.	P/a	2.55	—	—
Yb ₃ S ₄ ромбоedr.	Yb ₃ S ₄ куб. + p/a	2.35	0.03	5000
YbIn ₂ S ₄ ромб.	P/a	2.6–2.9	0.03	3000

Примітки. P/a — рентгеноаморфна компонента; k — коефіцієнт розсіювання.

Спостерігається також і гіпсохромний ("блакитний") зсув λ_1 та відповідне зростання оптичної ширини забороненої зони E_g (табл. 6).

Значення гіпсохромного зсуву сягають 1.1 еВ, або декількох десятків відсотків. Таке явище добре відомо у нанохімії [40, 41] і пов'язане з впливом квантово-розмірного ефекту у напівпровідникових нанорозмірних структурах.

Зміна ширини забороненої зони (ΔE_g) за рахунок гіпсохромного зсуву пов'язана з ефективними розмірами (D) наночасток, що утворюють покриття, наступним співвідношенням:

$$\bar{D} = \frac{h}{\sqrt{2\mu m_e \Delta E_g}}, \quad (28)$$

де h — стала Планка; m_e — маса електрона; μ — відносна наведена маса електронів (m_e^*) і дірок (m_h^*), що визначається співвідношенням:

$$\mu^{-1} = m_e^{*-1} + m_h^{*-1}.$$

Звідси випливає, що найменші розміри наночасток у покриттях мають спостерігатися для простих або складних халькогенідів з найбільшими значеннями блакитного зсуву.

Утворення наноструктур у тонкоплівкових халькогенідних покриттях впливає на їхні оптичні та експлуатаційні властивості. Як видно з табл. 6, рентгеноаморфні (тобто цілковито наноструктуровані) покриття відрізняються низькими значеннями коефіцієнта розсіювання, що не дивно, зважаючи на співвідношення розмірів часток у покритті та довжини світлової хвилі ($\lambda \gg D$). У той же час механічна міцність таких покриттів, як правило, не висока (Ge-ZnS, Ge-ZnIn₂S₄, Ge-EuIn₂S₄), як й у випадку добре закристалізованих покриттів (ZnS). Найвищою механічною міцністю відрізняються частіше за все покриття зі змішаною структурою, тобто такі, що містять як кристалічну, так і наноструктуровану (рентгеноаморфну) компоненти.

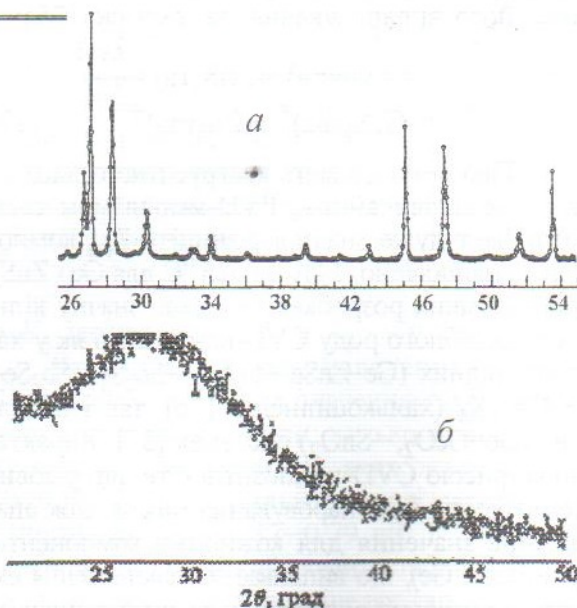
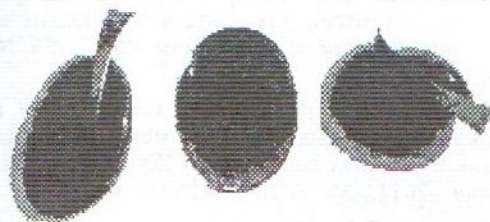
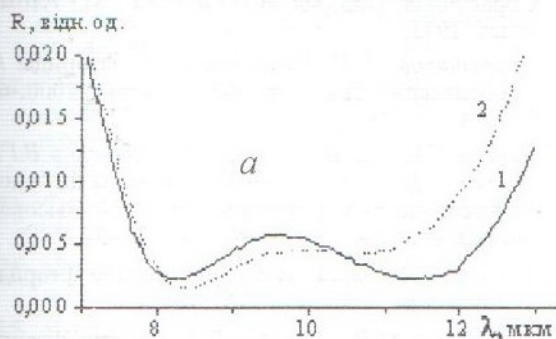


Рис. 2. Фрагменти дифракційних спектрів композиту на основі системи Ge-ZnS (45 % мас. Ge) (а) та покриття з нього (б).

Таблиця 6

Гіпсохромний зсув краю поглинання тонкоплівкових покриттів халькогенідів металів

Формула вихідного ПУМ	λ_1 , мкм		E_g , еВ		Значення зсуву	
	Полі-кристал	Покриття	Полі-кристал	Покриття	ΔE_g , еВ	$\Delta E_g/E_g$, %
Tl ₂ S	1.10	0.97	1.13	1.28	0.15	13.3
Sb ₂ S ₃	0.77	0.63	1.61	1.97	0.66	41.0
SnS	1.04	0.66	1.19	1.88	0.69	58.0
In ₂ Se ₃	0.92	0.57	1.35	2.18	0.83	61.5
ZnIn ₂ Se ₄	0.73	0.67	1.70	1.85	0.15	8.8
Zn ₂ GeS ₄	0.42	0.37	2.95	3.35	0.30	10.2
CdIn ₂ S ₄	0.56	0.54	2.24	2.30	0.14	6.3
CdGa ₂ Se ₄	0.64	0.51	1.94	2.43	0.49	25.3
MnIn ₂ S ₄	0.72	0.45	1.72	2.76	1.04	60.5
EuGa ₂ S ₄	0.50	0.35	2.48	3.54	1.06	42.7
EuGa ₂ Se ₄	0.50	0.39	2.48	3.18	0.70	28.2
EuIn ₂ S ₄	0.52	0.43	2.18	2.88	0.70	32.1
Tl ₂ SnS ₃	0.71	0.60	1.75	2.07	0.32	18.3
Tl ₄ SnS ₃	1.19	1.05	1.04	1.18	0.14	13.5
TlSbS ₃	0.88	0.70	1.14	1.77	0.63	55.3
Tl ₄ GeS ₄	0.61	0.46	2.03	2.70	0.67	33.0

Рис. 3. Спектри відбиття (а) багатшарових інтерференційних покриттів на підкладках з германію (б), отриманих з розроблених ПУМ ZnS—Gd₂S₃ та BaY₂F₈ (1) і стандартних ПУМ ZnS та YF₃ (2).

Розроблені нами фторидні і халькогенідні матеріали застосовано для створення інтерференційних фільтрів різного функціонального призначення, зокрема, для оптики CO₂-технологічних лазерів ($\lambda_{\text{роб}}=10.6$ мкм). Для цього на підкладки з германію шляхом термічного випаровування з молібденових випарників нанесено багатшарове покриття зі складного фториду BaY₂F₈ та композиту ZnS—Gd₂S₃ (рис. 3). Покриття з розроблених нещодавно матеріалів суттєво перевищує за оптичними властивостями покриття, виготовлене зі стандартних матеріалів YF₃ та ZnS. Дійсно, при майже однакових значеннях короткохвильової межі відбиття (біля 8 мкм) довгохвильова межа є суттєво більшою (відповідно 12.5 та 11.5 мкм) та охоплює робочий діапазон технологічних лазерів. При цьому механічна міцність багатшарового покриття з розроблених матеріалів (група 0) перевищує таку для стандартного покриття.

ВИСНОВКИ. Представлено загальну методологію пошуку та відбору фторидних і халькогенідних матеріалів для інтерференційної оптики видимого та ІЧ-діапазонів спектру. Оптимізовано склад та способи синтезу і модифікування фторидів металів різного складу з метою одержання покриттів з високими оптичними та експлуатаційними параметрами. Проведено аналіз методів оптимізації складу та синтезу і модифікування халькогенідів металів з метою одержання покриттів з високими оптичними й експлуатаційними параметрами. Показано можливість цілковитого видалення оксигенвмісних домішок у важливому матеріалі — сульфіді цинку.

ФТОРИДЫ И ХАЛЬКОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ

В.Ф.Зинченко*, В.П.Соболь

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

* e-mail: vfzinchenko@ukr.net

Рассмотрена проблема применения фторидов и халькогенидов металлов в интерференционной оптике. Проведен сравнительный анализ термических характеристик соответствующих соединений, позволяющих рекомендовать оптимальные способы получения из них тонкопленочных покрытий. Рассмотрены методы получения высококачественных соединений, а также пути ослабления влияния либо полного удаления кислородсодержащих примесей, что позволяет резко улучшить оптические и эксплуатационные свойства покрытий. Особое внимание уделено оптимизации условий синтеза и очистки таких важнейших для оптики материалов, как MgF_2 и ZnS . Представлены результаты разработки, синтеза и испытаний новых классов материалов на основе сложных соединений и композитов. Показано влияние наноструктурирования материалов в покрытиях на их свойства.

Ключевые слова: фториды металлов, халькогениды металлов, термические параметры, синтез, окисные примеси, тонкопленочные покрытия, оптические и эксплуатационные свойства.

FLUORIDES AND CHALCOGENIDES OF METALS AS MATERIALS FOR INTERFERENCE OPTICS

V.F.Zinchenko*, V.P.Sobol

A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Sciences of Ukraine, 86 Lustdorfska doroga, Odessa, 65080, Ukraine

* e-mail: vfzinchenko@ukr.net

The problem of application of fluorides and chalcogenides of metals to interference optics is considered. The comparative analysis of thermal characteristics of the corresponding compounds is carried out, allowing recommending optimum ways of reception from them thin-film coatings. Methods of obtaining high-purity compounds, and also a way of easing of influence or full removal of oxygen-containing impurities that makes possible to improve sharply optical and operational properties of coatings are considered. The special attention is given to the optimisation of conditions of synthesis and clearing of such major for optics materials, as MgF_2 and ZnS . Results of working out, synthesis and tests of new classes of materials on the basis of complex compounds and composites are presented. Influence of nano-structuring materials in coating on their properties is shown.

Keywords: fluorides of metals, chalcogenides of metals, thermal parameters, synthesis, oxide impurity, thin-film coatings, optical and operational properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Смакула О. Монокристали. Вирощування, виготовлення та застосування / Пер. з нім. Н.Мельник і П.Троценка. За ред. В.Козирського, В.Шендеровського. -Київ: Рада, 2000.
2. Бубис И.Я., Вейденбах В.А., Духонел И.И. и др. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. С.М.Кузнецова и М.А.Окатова. -Л.: Машиностроение, 1983.
3. Абилюсипов Г.А., Голубев В.С., Гонтарь В.Г. и др. Технологические лазеры. Справочник / Под общ. ред. Г.А.Абилюсипова. -М.: Машиностроение, 1991. -Т. 2.
4. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
5. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
6. Binnewies M., Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
7. Раков Э.Г., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П. и др. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник. Под ред. Н.П.Галкина. -М.: Атомиздат, 1975.
8. Ардашникова Е.И. Неорганические фториды // Соросовский образоват. журн. Химия, 2000.-6, № 8. -С. 54-60.
9. Дианов Е.М., Дмитрук Л.Н., Плотниченко В.Г., Чурбанов М.Ф. Волоконные световоды на основе высококачественных фторидных стекол // Высококачественные вещества. -1987. -№ 3. -С. 10-34.
10. Пленкообразующий материал. Магний фторид. Технические условия ТУ-619-84.
11. Бреховских М.Н., Федоров В.А. Очистка фторидов от примесей для синтеза оптических материалов // Неорган. материалы. -2014. -50, № 12. -С. 1363-1368.
12. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н. и др. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов // Журн. неорган. химии. -2011. -56, № 10. -С. 1604-1610.
13. Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Еремин О.Г. Влияние легирования пленкообразующего материала MgF_2 на эксплуатационные свойства покрытий // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. -2013. -18, вип. 2(46). -С. 41-48.
14. Пат. UA 83701. Спосіб визначення масової част-

- ки магнію оксиду у плівкоутворюючому матеріалі – магнію фториді / Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В. -Опубл. 2008.
15. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. -М.: Химия, 1987.
 16. Зінченко В.Ф. Взаимосвязь кислотности-основности, растворимости и способности к взаимодействию фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. -2014. -19, вип. 2(50). -С. 12–17.
 17. Пат. UA 54300. Застосування барію тетрафторомагнізату як матеріалу для нанесення шарів з низьким показником заломлення в інтерференційних покриттях / Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В., Мозкова О.В., Горштейн Б.А. -Опубл. 2010.
 18. Зінченко В.Ф., Тімухін Є.В., Соболев В.П. и др. Оптимизация состава пленкообразующих материалов и свойств тонкопленочных покрытий интерференционной оптики на основе принципа основности-кислотности // Оптический журн. -2012. -79, № 7. -С. 75–83.
 19. Коришонов Б.Г., Сафронов В.В. Галогенидные системы. -М.: Металлургия, 1984.
 20. Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Мозгова О.В., Соболев В.П. Взаимодействие в системе $PbF_2(PbO)-HfF_4$ и ее оптические свойства // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 1. -С. 16–21.
 21. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Кочерба Г.І. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // Фізика і хімія тв. тіла. -2001. -2, № 3. -С. 351–360.
 22. Zinchenko V. Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development // J. Fluorine Chem. -2010. -131, N 2. -P. 159–164.
 23. Самсонов Г. В., Дроздова С.В. Сульфиды. -М.: Металлургия, 1972.
 24. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. -М.: Наука, 1987.
 25. Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. и др. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения // Неорган.материалы. -1980. -26, № 12. -С. 2472–2475.
 26. Антонович В.П., Стоянова И.В., Винарова Л.И. Определение содержания химических форм компонентов оптического материала на основе $ZnS-Ge$ // Журн. аналит. химии. -1994. -49, № 7. -С. 764–768.
 27. McCloy J. International development of Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide // Proc.of SPIE. -2007. -6545. -P. 654503-(1-12).
 28. Девятых Г.Г., Гавришук Е.М., Яшина Э.В. Влияние условий химического осаждения из газовой фазы поликристаллического сульфида цинка на его микроструктуру // Неорган. материалы. -1996. -32, № 6. -С. 667–669.
 29. Яшина Э.В. Получение и свойства поликристаллического ZnS для ИК-оптики // Там же. -2003. -39, № 7. -С. 786–792.
 30. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Стоянова І.В. и др. Исследование взаимодействия в системе $ZnS(ZnO)-Dy_2S_3$ // Журн. неорган. химии. -2013. -58, № 9. -С. 1154–1158.
 31. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I. et al. Influence of Ln_2S_3 ($Ln - Gd, Dy$) dopant on the crystal structure and optical properties on zinc sulfide // Chem. Metals and Alloys. -2010. -3, № 3/4. -P. 75–82.
 32. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Садковская Л.В. и др. Взаимодействие в системе $ZnS-ZnO-Sb_2S_3$ // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 12. -С. 78–82.
 33. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1974. -Т. VI.
 34. Zinchenko V. Complex chalcogenides as prospective materials for optical coatings // Functional Materials. -2000. -7, № 2. -P. 353–355.
 35. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та ін. Оптичні властивості тонкоплівкових покриттів, одержаних з композитів $ZnS-Ge$ методом CVD // Фізика і хімія тв. тіла. -2011. -12, № 2. -С. 433–437.
 36. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р. та ін. CVD-композити – матеріали для оптики ІЧ-діапазону // Зб. робіт наук. установ Одеського регіону учасників конкурсу інноваційних проєктів у 2015 році. -Одеса. -20 травня 2015. -Вип. 1. -С. 3–4.
 37. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. Вплив взаємодії на оптичні властивості композитів систем $GeO-GeO_2$ та $Ge-GeO_2(SnO_2)$ // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 10. -С. 91–95.
 38. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Тімухін Є.В. CVD-композити як перспективні матеріали для інтерференційної оптики ІЧ-діапазону спектра (огляд) // Фізика і хімія тв. тіла. -2015. -16, № 2. -С. 307–315.
 39. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Антонович В.П. та ін. Розробка і властивості халькогенідних матеріалів для інтерференційної оптики, що функціонує у екстремальних умовах / Вісн. УМТ. -2012. -№ 1(5). -С. 89–98.
 40. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д.Третьякова. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
 41. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю.И.Головина, изд. 4. -М.: Техносфера, 2009.

REFERENCES

- Smakula A. *Einkristalle. Wachstum, Herstellung und Anwendung*. (München: Springer-Verlag, 1962).
- Bubis I.Ia., Veydenbakh V.A., Dukhopel I.I., Zubakov V.G., Kachkin S.S., Kuznetsov S.M., Lisitsyn Iu.V., Okatov M.A., Petrovskiy G.T., Pridatko G.D., Sergeiev L.V., Smirnov V.I., Suykovskaia N.V., Torbin I.D., Chudin B.A. *Directory for the technologist-optic*. (Leningrad: Mashinostroeniye, 1983) [in Russian].
- Abil'sitov G.A., Golubev V.S., Gontar' V.G., Gorokhov Iu.A., Kolpakov A.A., Maiorov V.S., Novitskiy L.A., Rukhman G.I., Safonov A.N., Sumerin V.V., Iakunin V.P. *Technological Lasers. Directory*. (Moscow: Mashinostroeniye, 1991. V.2). [in Russian].
- Okatov M.A., Antonov E.A., Baigozhin A., Vakaev M.I., Belova I.V., Bubis I.Ia., Veydenbakh V.A., Vorontsova N.M., Danilov S.V., Dudkiva N.Iu., Dukhopel I.I., Kuznetsov S.M., Kukleva Z.A., Listratova G.V., Lodygin B.I., Lysianyy Iu.K., Liubarskiy S.V., Mikhaev A.V., Nazarova V.Ia., Ponfilenok Ie.N., Petrov V.I., Petrovskiy G.T., Poveschenko V.P., Pridatko G.D., Prokhorchuk S.M., Savushkin V.N., Sokolova R.S., Suykovskaia N.V., Tarnovskaia L.V., Torbin I.D., Cherezova L.A., Chudin B.A., Shatilov A.V., Shepurev Ie.I., Shirokshina Z.B., Iagmurov V.Kh. *Directory of the technologist-optic*. (Saint-Petersburg: Politekhnik, 2004). [in Russian].
- Iefimov A.I., Belorukova L.P., Vasil'kova I.V., Chechev V.P. *Properties of inorganic compounds. Directory*. (Leningrad: Khimiia, 1983). [in Russian].
- Binnewies M., Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002).
- Rakov E.G., Tumanov Iu.N., Butylkin Iu.P., Tsvetkov A.A., Veleshko N.A., Poroykov Ie.P. *Basic properties of inorganic fluorides. Directory*. (Moscow: Atomizdat, 1975). [in Russian].
- Ardashnikova Ie.I. Inorganic fluorides. *Sorosovskiy Obrazovatel'nyy Zhurnal. Khimiia*. 2000. 6(8): 54. [in Russian].
- Dianov Ie.M., Dmitruk L.N., Plotnichenko V.G., Churbanov M.F. Fibrous light guides based on high-purity fluoride glasses. *High-purity substances*. 1987. (3): 10. [in Russian].
- Technical standard (TU-B3-619-84). Film-forming material Magnesium fluoride. [in Russian].
- Brekhovskikh M.N., Fedorov V.A. Purification of fluorides from admixtures for optical materials synthesis. *Neorganicheskiye Materialy*. 2014. 50 (12): 1363. [in Russian].
- Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Maiakova M.N., Voronov V.V., Iermakov R.P., Baranchikov A.Ie., Osiko V.V. Synthesis of binary fluorides by the coprecipitation method from aqueous solutions. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*. 2011. 56(10): 1604. [in Russian].
- Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Ieremin O.G., Chivireva N.A., Chygrynov V.E., Mozgovaia O.V., Kocherba G.I. Effect of doping the film-forming material MgF_2 on operational properties of the coatings. *Visnyk ONU. Khimiia*. 2013. 18(2(46)): 41. [in Russian].
- Patent UA 83701A. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V. Way of determination of mass part of Magnesium oxide in the film-forming material – Magnesium fluoride. 2008.
- Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Directory on inorganic chemistry. Constants of inorganic substances*. (Moscow: Khimiia, 1987). [in Russian].
- Zinchenko V.F. Interrelation of acidity-basity, solubility and ability to interaction of fluorides of alkaline and alkaline-earth metals. *Visnyk ONU. Khimiia*. 2014. 19(2(50)): 12. [in Russian].
- Patent UA 54300U. Zinchenko V.F., Timukhin Ie.V., Mozkova O.V. Application of Barium tetrafluoromagnesiates as material for formation of layers with low refractive index in interference coatings. 2010.
- Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Timukhin Ie.V., Mozgovaia O.V., Kocherba G.I. *Journal of Optical Technology*. 2012. 79(7): 437.
- Korshunov B.G., Safronov V.V. *Halide systems*. (Moscow: Metallurgiya, 1984). [in Russian].
- Timukhin Ie.V., Zinchenko V.F., Mozkova O.V., Sobol' V.P. Interaction in system $PbF_2(PbO)-HfF_4$ and its optical properties. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*. 2012. 78(1): 16. [in Russian].
- Zinchenko V.F., Iefriushina N.P., Kocherba G.I., Ieremin O.G., Sobol' V.P., Mozkova O.V., Markiv V.Ia., Biliavina N.M. Optical and operational properties of the thin-film coatings obtained by the vacuum evaporation of RE fluorides. *Fizyka i Khimiia Tverdoho Tilu*. 2001. 2(3): 351. [in Ukrainian].
- Zinchenko V. Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development. *J. Fluorine Chem.* 2010. 131(2): 159.
- Samsonov G.V., Drozdova S.V. *Sulfides*. (Moscow: Metallurgiya, 1972). [in Russian].
- Morozova N.K., Kuznetsov V.A. *Zinc sulfide. Production and optical properties*. (Moscow: Nauka, 1987). [in Russian].
- Kozitskiy C.V., Pisarskiy V.P., Polishchuk D.D., Chaus I.S., Kompanichenko N.M., Andreychenko V.G. Chemical composition and some properties of Zinc sulfide synthesized in the wave of burning. *Neorganicheskiye Materialy*. 1990. 26(12): 2472. [in Russian].
- Antonovich V.P., Stoianova I.V., Vinarova I.I., Ko-

- cherba G.I., Ivanova Ie.S. Determination of content of the chemical forms of optical material based on ZnS-Ge. *Zhurnal Analiticheskoy Khimii*. 1994. 49 (7): 764. [in Russian].
27. McCloy J. International development of Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide. *Proc. SPIE*. 2007. 6545: 654503 -(1-12).
 28. Deviatykh G.G., Gavrishchuk Ie.M., Iashina E.V. Influence of conditions of chemical precipitation from gaseous phase of polycrystalline zinc sulfide on its microstructure. *Neorganicheskiye Materialy*. 1996. 32(6): 667. [in Russian].
 29. Iashina E.V. Obtaining and properties of polycrystalline ZnS for IR-optics. *Neorganicheskiye Materialy*. 2003. 39(7): 786. [in Russian].
 30. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Stoyanova I.V., Mazur O.S., Chygrynov V.E. Study of the Interaction in the ZnS (ZnO)-Dy₂S₃ System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. 58(9): 1029.
 31. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I., Markiv V.Ya., Belyavina N.M. Influence of Ln₂S₃ (Ln – Gd, Dy) dopant on the crystal structure and optical properties on zinc sulfide. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2010. 3(3/4): 75.
 32. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Sadkovskaia L.V., Stoianova I.V., Timukhin Ie.V., Vitiukova E.O., Kovalevskaia I.P. Interaction in the system ZnS-ZnO-Sb₂S₃. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*. 2011. 77(12): 78. [in Russian].
 33. Gerasimov Ia.I., Krestovnikov A.N., Gorbov S.I. *Chemical thermodynamics in nonferrous metallurgy*. VI. (Moscow: Metallurgiya, 1974). [in Russian].
 34. Zinchenko V. Complex chalcogenides as prospective materials for optical coatings. *Functional Materials*. 2000. 7(2): 353.
 35. Zinchenko V.F., Kocherba G.I., Magunov I.R., Mozkova O.V., Sobol' V.P., Beliavina N.M. Optical properties of the thin-film coatings obtained from the ZnS-Ge composites by CVD. *Fizyka i Khimiia Tverdogo Tila*. 2011. 12(2): 433. [in Ukrainian].
 36. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Magunov I.R., Kocherba G.I., Timukhin Ie.V. CVD-composites as materials for optics of IR-interval. In: *Zbirnyk robót naukovykh ustanov Odes'koho regionu uchasnykiv konkursu innovatsiynykh proektiv u 2015 rotsi: Proc. Conf.* (Odessa, 2015): 3. [in Ukrainian].
 37. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V., Magunov I.R., Sadkovskaia L.V. Influence of interaction on optical properties of composites of GeO-GeO₂ and Ge-GeO₂(SnO₂) systems. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*. 2013. 79(10): 91. [in Ukrainian].
 38. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Timukhin Ie.V. CVD – Composites as Perspective Materials for Interference Optics of an IR Spectrum Range (Review). *Fizyka i Khimiia Tverdogo Tila*. 2015. 16(2): 307. [in Ukrainian].
 39. Zinchenko V.F., Magunov I.R., Antonovich V.P., Mozkova O.V., Kocherba G.I., Mazur O.S. Development and properties of chalcogenide materials for interference optics functioning at extreme conditions. *Visnyk UMT*. 2012. 1(5): 89. [in Ukrainian].
 40. Ieliseiev A.A., Lukashin A.V. *Functional nanomaterials*. (Moscow: Fizmatlit, 2010). [in Russian].
 41. Poole, Jr. Ch.P., Owens F.J. *Nanotechnologies*. (Moscow: Technosfera, 2009). [in Russian].

Надійшла 01.08.2016

УДК 544.6.018.42-16

Р.М.Пшеничний^{1*}, Т.В.Павленко², Ю.В.Погоренко², А.О.Омельчук²ТВЕРДІ РОЗЧИНИ $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ З ФТОРИД-ІОННОЮ ПРОВІДНІСТЮ¹Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка,
вул. Роменська, 87, Суми, 40002, Україна²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна

* e-mail: pshenychnyi@gmail.com

Методом співосадження синтезовано нанодисперсні тверді розчини $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ ($0 \leq x, y \leq 0.2$) з тісонітовою структурою. Отримані електрофізичні характеристики задовільно апроксимуються прямолінійними залежностями в напівлогарифмічних координатах $\lg \sigma - 1/T$ в інтервалі температур 300—673 К. Встановлено, що кращими значеннями фторид-іонної провідності та енергії активації іонної рухливості характеризуються аніондефіцитні нестехіометричні фази з двовалентним замісником.

Ключові слова: тверді фторидпровідні електроліти, гетеровалентне заміщення, тісонітова структура, фторид-іонна провідність.

ВСТУП. Тверді розчини на основі трифторидів рідкісноземельних елементів характеризуються високою фторид-іонною провідністю при відносно низьких температурах [1, 2]. Такі сполуки перспективні для розробки нових електродних та електролітних матеріалів хімічних джерел струму з високими питомими характеристиками, фторидселективних електродів, іоністорів тощо [3, 4].

Трифториди рідкісноземельних елементів кристалізуються в структурному типі тісоніту, для якого характерне структурно-нееквівалентне розташування аніонів фтору в елементарній комірці у співвідношенні $F(1):F(2):F(3) = 12:4:2$. Допування LnF_3 гетеровалентними замісниками приводить до появи дефектів кристалічної структури: при заміщенні Ln^{3+} іонами M^{2+} утворюються додаткові вакансії у підсистемі фтору, а у випадку M^{4+} збільшується кількість міжвузлових іонів фтору [5]. Ці фактори впливають на величину та механізм фторид-іонної провідності утворених нестехіометричних фаз.

Іонна рухливість у фторидах з тісонітовою структурою значною мірою залежить від порушення стехіометрії. У порівнянні з чистими

трифторидами лантановидів аніонна провідність у твердих розчинах гетеровалентного заміщення на декілька порядків вища. Найбільша провідність характерна для зразків твердих розчинів $M_xLn_{1-x}F_{3-x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $Ln = La, Ce$), концентрація замісника в яких знаходиться в інтервалі 3—10 % мол. [6, 7].

Мета роботи — синтез наноструктурних твердих розчинів складу $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ де $0 \leq x, y \leq 0.2$, та виявлення впливу гетеровалентних замісників на їхню провідність.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Складні фториди синтезували методом сумісного осаження з еквімолярних розчинів (0.1 М). Вихідними речовинами були $Ba(NO_3)_2$ ч.д.а., $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ х.ч. та $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ч.д.а. Розраховані об'єми розчинів відповідних солей змішували та по краплям додавали до розчину NH_4F ч.д.а. взятого в 10-кратному надлишку. Реакційну суміш нагрівали до 353 К та інтенсивно перемішували при цій температурі протягом 1 год. Осади, що утворювались, промивали дистильованою водою до негативної реакції на фторид-іони, відфільтровували, висушували при 378 К та прожарювали протягом 4 год при 673 К.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації дифрактограм застосовували базу даних JCPDS. Дифрактограми обробляли з допомогою комп'ютерних програм Match та UnitCell [8].

Питома електропровідність синтезованих фторидів досліджували мостовим методом за допомогою мосту змінного струму Р5083. Використовували пресовані зразки полікристалічних сполук діаметром 8 мм і товщиною 2.5—3.0 мм. Струмопідвідними контактами були платинові електроди. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі температур 298—673 К в режимі охолодження печі. Питома електропровідність розраховували за рівнянням:

$$\sigma = l/s \cdot R,$$

де l — товщина таблетки; s — площа контакту; R — активний опір.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. При заміщенні церію в структурі CeF_3 іонами барію та цирконію в усіх випадках утворюються однофазні тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою тісоніту (гексагональна сингонія, пр.гр. $R\bar{3}c1$) (рис. 1). За уширенням дифракційних максимумів (111) та (200) по формулі Шерера була виконана оцінка середніх розмірів часток одержаних фторидних сполук [9]. Розраховані середні розміри частинок

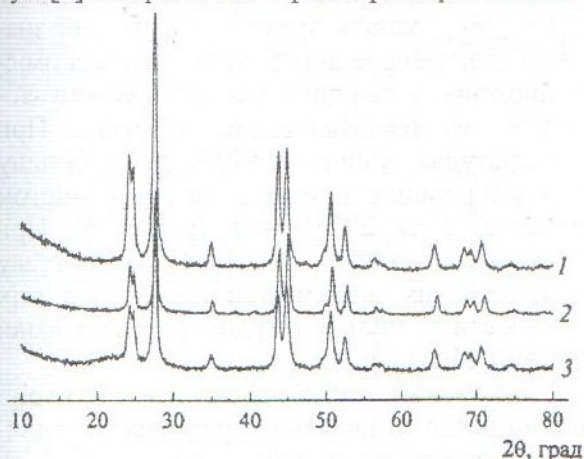


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих твердих розчинів: 1 — $Ba_{0.1}Ce_{0.9}F_{2.9}$; 2 — $Zr_{0.1}Ce_{0.9}F_{3.1}$; 3 — $Ba_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.8}F_3$.

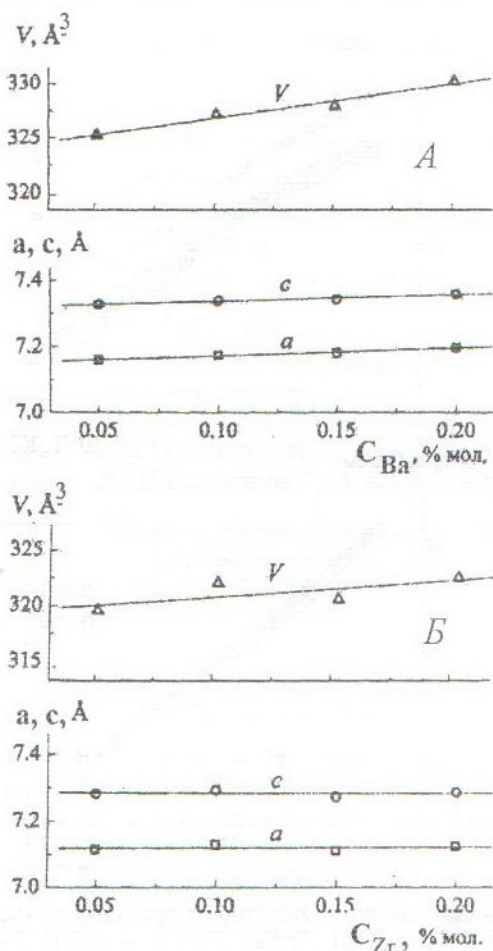


Рис. 2. Залежність параметрів елементарних комірок від вмісту гетеровалентного замісника: А — Ва; В — Zr.

синтезованих зразків складають 15 ± 5 нм і практично не залежать від складу утворених фаз.

Обчислені параметри елементарних комірок синтезованих нестехіометричних фторидів задовільно апроксимуються прямолінійною залежністю (правило Вегарда) (рис. 2). При цьому введення іонів Ba^{2+} сприяє суттєвому збільшенню об'єму елементарної комірки сполук у порівнянні з вихідним трифторидом церію (320.75 Å^3 у CeF_3 та $\sim 328 \text{ Å}^3$ для твердого розчину $Ba_{0.2}Ce_{0.8}F_{2.8}$).

Питома електропровідність синтезованих твердих розчинів досліджена мостовим методом на постійній частоті 70 кГц, що виключає вплив блокуючих електродів та релаксаційні ефекти при температурах 300—673 К. Темпера-

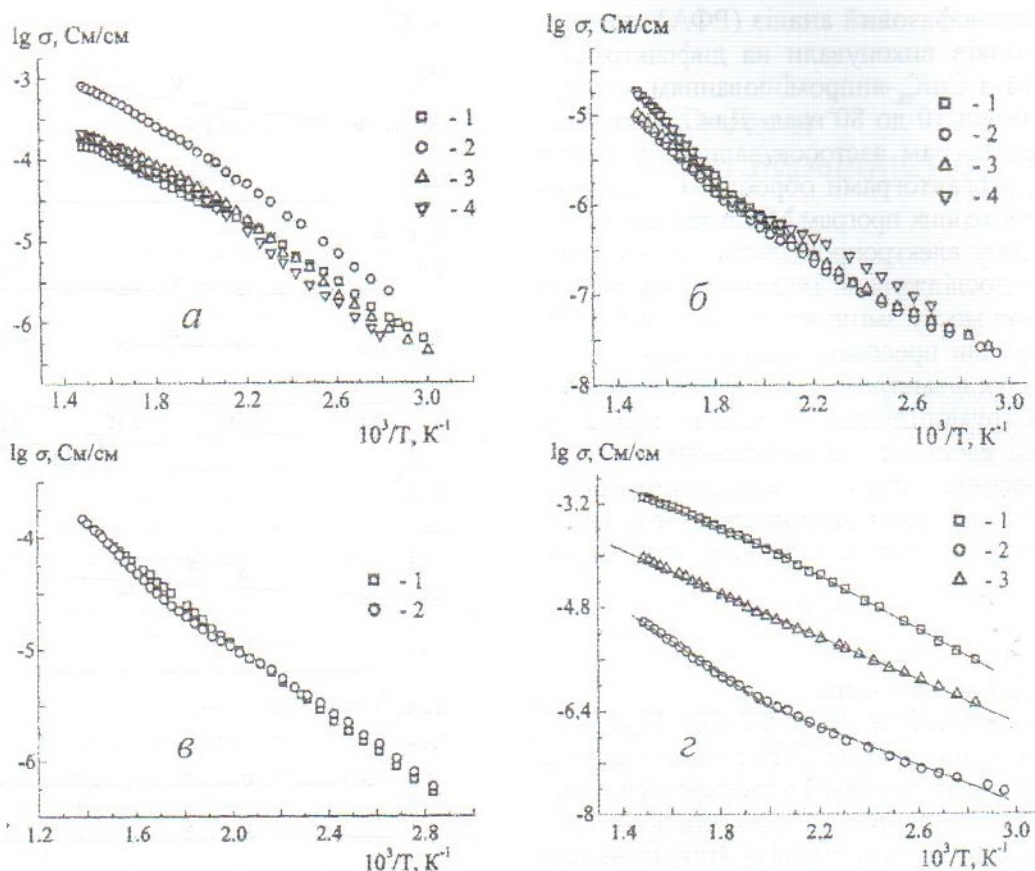


Рис. 3. Температурні залежності провідності твердих розчинів: $\text{Ba}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{3-x}$: 1 — $x=0.05$; 2 — $x=0.1$; 3 — $x=0.15$; 4 — $x=0.2$ (а); $\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{3+x}$: 1 — $x=0.05$; 2 — $x=0.1$; 3 — $x=0.15$; 4 — $x=0.2$ (б); $\text{Ba}_x\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{F}_{3-x+y}$: 1 — $x=0.1, y=0.05$; 2 — $x=0.1, y=0.1$ (в); 1 — $\text{Ba}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{F}_{2.9}$; 2 — $\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{F}_{3.1}$; 3 — $\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{Ce}_{0.85}\text{F}_{2.95}$ (2).

турні залежності провідності всіх зразків задовільно апроксимуються прямолінійним рівнянням Арреніуса–Френкеля (рис. 3).

У твердих розчинах складу $\text{Ba}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{3-x}$, де $0 \leq x \leq 0.2$, найвищу провідність мають зразки, що містять 0.1 мольну частку BaF_2 . Фази з більшим та меншим вмістом барію мають практично однакові значення провідності (рис. 3, а). Аналогічна залежність провідності від концентрації замісника характерна для твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_{3-x}$, $\text{Cd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{F}_{3-x}$ та $\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnF}_{4+x}$ [10, 11] і пояснюється різною інтенсивністю обміну між нееквівалентними підсистемами фтору.

Усі температурні залежності електропровідності характеризуються двома прямолінійними ділянками провідності з перегином при ~ 470 К.

Нестехіометричні фториди складу $\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-y}\text{F}_{3+y}$ мають практично однакові значення електропровідності незалежно від вмісту цирконію у твердому розчині в усьому дослідженому температурному інтервалі. При температурах, вищих за 570 К, дещо більшу електропровідність мають зразки з вмістом цирконію 5 та 20 % мол. (рис. 3, б). При температурах, вищих за 530 К, кут нахилу температурних залежностей провідності всіх синтезованих зразків твердих розчинів даної системи збільшується.

Одновременна заміна частини іонів церію іонами барію та цирконію практично не впливає на провідність твердих розчинів (рис. 3, в).

Аналіз отриманих результатів показав, що вища провідність характерна для твердих розчинів, утворених при заміщенні частини

Параметри провідності нестехіометричних фторидів

Зразок	ΔT , К	ΔE_a , eВ	$\lg(A)$, (См/см)-К	σ , См/см	T, К
$Ba_{0.1}Ce_{0.9}F_{2.9}$	353–490	0.44 ± 0.01	3.23	$2.4 \cdot 10^{-6}$	353
	490–673	0.37 ± 0.01	2.54	$1.8 \cdot 10^{-4}$	523
				$8.4 \cdot 10^{-4}$	673
$Zr_{0.1}Ce_{0.9}F_{3.1}$	340–493	0.32 ± 0.02	-0.43	$3.9 \cdot 10^{-8}$	353
	493–673	0.54 ± 0.01	1.86	$8.2 \cdot 10^{-7}$	523
				$9.4 \cdot 10^{-6}$	673
$Ba_{0.1}Zr_{0.05}Ce_{0.85}F_{2.95}$	353–673	0.37 ± 0.01	1.56	$5.2 \cdot 10^{-7}$	353
				$1.6 \cdot 10^{-5}$	523
				$9.0 \cdot 10^{-5}$	673

іонів церію катіонами барію (аніондефіцитна підгратка). Зразки твердих розчинів з надлишком аніонів фтору у підгратці, синтезовані з використанням в якості замісника сполук цирконію, володіють меншою провідністю (рис. 3, з). Такий характер залежності провідності від природи замісника свідчить про те, що вона реалізується головним чином за рахунок аніонних вакансій тісонітової матриці. За величиною провідності зразки із кожної дослідженої групи твердих розчинів гетеровалентного заміщення можна розташувати в наступній послідовності:



У таблиці приведені значення енергії активації електропровідності, розрахованої за рівнянням Арреніуса–Френкеля:

$$\sigma T = A \cdot \exp(-\Delta E_a/kT),$$

де A — предекспоненціальний множник; ΔE_a — енергія активації рухливості; k — стала Больцмана. Із представлених даних видно, що тверді розчини складу $Ba_xCe_{1-x}F_{3-x}$ та $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ характеризуються практично однаковими значеннями енергій активації при температурах вищих за 470 К, а зразки $Zr_xCe_{1-x}F_{3+x}$ мають дещо вищі значення. Це може бути обумовлено недостатньою кількістю вакансій для руху аніонів фтору.

ВИСНОВКИ. Отримані результати дають підстави вважати, що в твердих розчинах гете-

ровалентного заміщення $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$, де $0 \leq x, y \leq 0.2$, кращу провідність забезпечують замісники з нижчим ступенем окиснення (Ba^{2+}) при вмісті 10.0 % мол. Це свідчить про вакансійний механізм рухливості аніонів фтору у структурах такого типу.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ С ФТОРИД-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Р.Н.Пшеничный^{1*}, Т.В.Павленко²,
Ю.В.Погоренко², А.А.Омельчук²

¹Сумской государственной педагогический университет им.А.С.Макаренка, ул. Роменская, 87, Сумы, 40002, Украина
²Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина
* e-mail: pshenychnyi@gmail.com

Методом соосаждения синтезированы нанодисперсные твердые растворы $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ ($0 \leq x, y \leq 0.2$) с тисонитовой структурой. Полученные электрофизические характеристики удовлетворительно аппроксимируются прямолинейными зависимостями в полулогарифмических координатах $\lg \sigma - 1/T$ в интервале температур 300–673 К. Установлено, что лучшими значениями фторид-ионной проводимости и энергии активации ионной подвижности характеризуются аниондефицитные нестехиометрические фазы с двухвалентным заместителем.

Ключевые слова: твердые фторидпроводящие электролиты, гетеровалентное замещение, тисонитовая структура, фторид-ионная проводимость.

SOLID SOLUTIONS OF $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ WITH FLUORIDE-ION CONDUCTIVITY

R.M.Pshenychnyi^{1*}, T.V.Pavlenko², Yu.V.Pogorenko², A.O.Omel'chuk²

¹Sumy State Pedagogical University named after Makarenko, 87 Romenskaya Str., Sumy, Ukraine
²Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine
* e-mail: pshenychnyi@gmail.com

Synthesized by coprecipitation method nanoparticulate solid solutions $Ba_xZr_yCe_{1-x-y}F_{3-x+y}$ ($0 \leq x, y \leq 0.2$) with tysonite structure. These electrical characteristics satisfactorily approximated by a linear dependence in semi-logarithmic coordinates $\lg \sigma - 1/T$ in the temperature range 300–673 K. It is found that the best values of fluoride ionic conductivity and the activation energy of the ion mobility are characterized by anion-deficient non-stoichiometric phase with a divalent substituent.

Key words: solid fluoride-conducting electrolytes, heterovalent substitution, tysonite structure, fluoride-ion conductivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств: Обзор // Кристаллография. -2007. -52, № 5. -С. 870–892.
2. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview // Solid State Ionics. -2013. -239. -P. 41–49.
3. Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И. Фторидные твердые электролиты // Электрохимия. -2009. -45, № 6. -С. 668–678.
4. Мурин И.В. Суперионные проводники. Аномально высокая ионная проводимость в неорганических фторидах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1984. -№ 1. -С. 53–61.
5. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. Ionic conductivity of doped cerium trifluoride // J. Electrochem. Soc. -1977. -124, N 2. -P. 280–284.
6. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. Перенос ионов в анион-дефицитных нестехиометрических фазах $La_{0.95}(Ba_{1-x}Sr_x)_{0.05}F_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$) // Физика тв. тела. -1998. -40, № 4. -С. 658–661.
7. Geiger H., Shon G., Strook H. Ionic conductivity of single crystals of the non-stoichiometric tysonite phase $La_{1-x}Sr_xF_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.14$) // Solid State Ionics. -1985. -15. -P. 155–158.
8. The Collaborative Computational Projects (CCPs). Электронный доступ: <http://www.cep14.ac.uk>
9. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. -М.: Мир, 1988. -Т. 1.
10. Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Омельчук А.О., Трачевський В.В. Провідність та іонна рухли-

вість твердих розчинів $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ // Укр. хим. журн. -2016. -82, № 5. -С. 3–9.

11. Wang F., Grey C.P. Probing the mechanism of fluoride-ion conduction in LaF_3 and Strontium-Doped LaF_3 with high-resolution ^{19}F MAS NMR // Chem. Materials. -1997. -9, N 5. -P. 1068–1070.

REFERENCES

1. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric Fluorides – Solid Electrolytes for Electrochemical Devices: A Review. *Crystallography Reports*. 2007. 52 (5): 842.
2. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview. *Solid State Ionics*. 2013. 239: 41.
3. Trnovcova T., Fedorov P.P., Furar I. Fluoride solid electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009. 45 (6): 630.
4. Murin I.V. Superionic conductors. Abnormally high ionic conductivity to inorganic fluorides. *Russian Chemical Bulletin*. 1984. (1): 53.
5. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. Ionic conductivity of doped cerium trifluoride. *J. Electrochem. Soc.* 1977. 124 (2): 280.
6. Sorokin N.I., Fominykh M.V., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I., Sobolev B.P., Ljamina O.I. Ion transport in the anion-deficient nonstoichiometric phases $La_{0.95}(Ba_{1-x}Sr_x)_{0.05}F_{2.95}$ ($0 \leq x \leq 1$). *Physics of the Solid State*. 1998. 40 (4): 604.
7. Geiger H., Shon G., Strook H. Ionic conductivity of single crystals of the non-stoichiometric tysonite phase $La_{(1-x)}Sr_xF_{(3-x)}$ ($0 \leq x \leq 0.14$). *Solid State Ionics*. 1985. 15: 155.
8. The Collaborative Computational Projects (CCPs). Электронный доступ: <http://www.cep14.ac.uk>
9. West A.R. *Solid State Chemistry and Its Applications*. (NY: Core Publ., John Wiley & Sons, Inc., 1987).
10. Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.M., Omel'chuk A.O., Trachevskii V.V. Conductivity and ion mobility of solid solutions $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. 82 (5): 3.
11. Wang F., Grey C.P. Probing the mechanism of fluoride-ion conduction in LaF_3 and Strontium-Doped LaF_3 with high-resolution ^{19}F MAS NMR. *Chem. Materials*. 1997. 9 (5): 1068.

Надійшла 04.07.2016

Н.М.Антрапцева¹, Г.М.Біла-Зіялова², А.К.Торопова^{1*}ТЕРМОЛІЗ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ Co(II) І Zn ГІДРАТОВАНИХ ФОСФАТІВ¹ Національний університет біоресурсів і природокористування України, вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041, Україна² Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, 01601, Україна

* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Встановлено, що термоліз твердого розчину загальної формули $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) реалізується за двома паралельними напрямками з утворенням в якості кінцевого продукту твердого розчину циклотетрафосфатів складу $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $0 < x < 1.00$ (моноклінна сингонія, пр.гр $C2/c$, $Z=4$). Визначено послідовність фізико-хімічних і структурних перетворень, що супроводжують обидва напрямки. Встановлено, що температурні режими і кількісні співвідношення їх реалізації визначаються, в основному, складом вихідного гідратованого фосфату. Обговорюються два різних механізми, як видалення кристалізаційної води, так і виділення вільної фосфатної кислоти. Наведено принципову схему процесу.

Ключові слова: термоліз, фосфати, твердий розчин, структурні перетворення.

ВСТУП. Тверді розчини гідратованих і безводних фосфатів двовалентних металів, у тому числі кобальту(II) і цинку, та продукти їх часткового і повного зневоднення широко використовують як основу різноманітних сучасних неорганічних матеріалів: активних каталізаторів органічного синтезу, пігментів, термофосфатних декоративних покриттів, інгібіторів корозії, люмінесцентних матеріалів, фосфатних оптичних стеклов та ін. [1, 2].

Одним з найбільш раціональних способів одержання безводних твердих розчинів є термообробка їх кристалогідратів. Для керування цим процесом та отримання нових матеріалів із заданим комплексом покращених експлуатаційних характеристик необхідне знання послідовності термічних перетворень, що супроводжують зневоднення гідратованих солей, складу і термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення.

Для індивідуальних $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — крайні склади твердого розчину $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) — послідовність термічних перетворень, склад і властивості проміжних і кінцевих продуктів встановлено [3, 4]. Показано, що, не-

зважаючи на їх ізоструктурність, розрізняється не лише кількісна сторона окремих стадій процесу зневоднення, але і його хімізм. Так, видалення двох молекул кристалогідратної води з $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реалізується за молекулярним механізмом з утворенням $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Аналогічний процес при термолізі $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ більш складний. Він включає дисоціацію частини кристалогідратної води і виділення вільної фосфатної кислоти $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в якості індивідуальної фази не відбувається.

Відомості про систематичні дослідження термолізу твердого розчину кобальту(II) і цинк дигідрофосфатів, який значною мірою залежить від природи катіона, в літературі відсутні.

Мета даної роботи — вивчити послідовність термічних перетворень, що супроводжують термоліз твердого розчину Co(II) і Zn гідратованих фосфатів, визначити склад, температурні інтервали утворення і термічної стабільності продуктів його часткового і повного зневоднення з кількісною оцінкою впливу природи катіона.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Основними об'єктами дослідження бу-

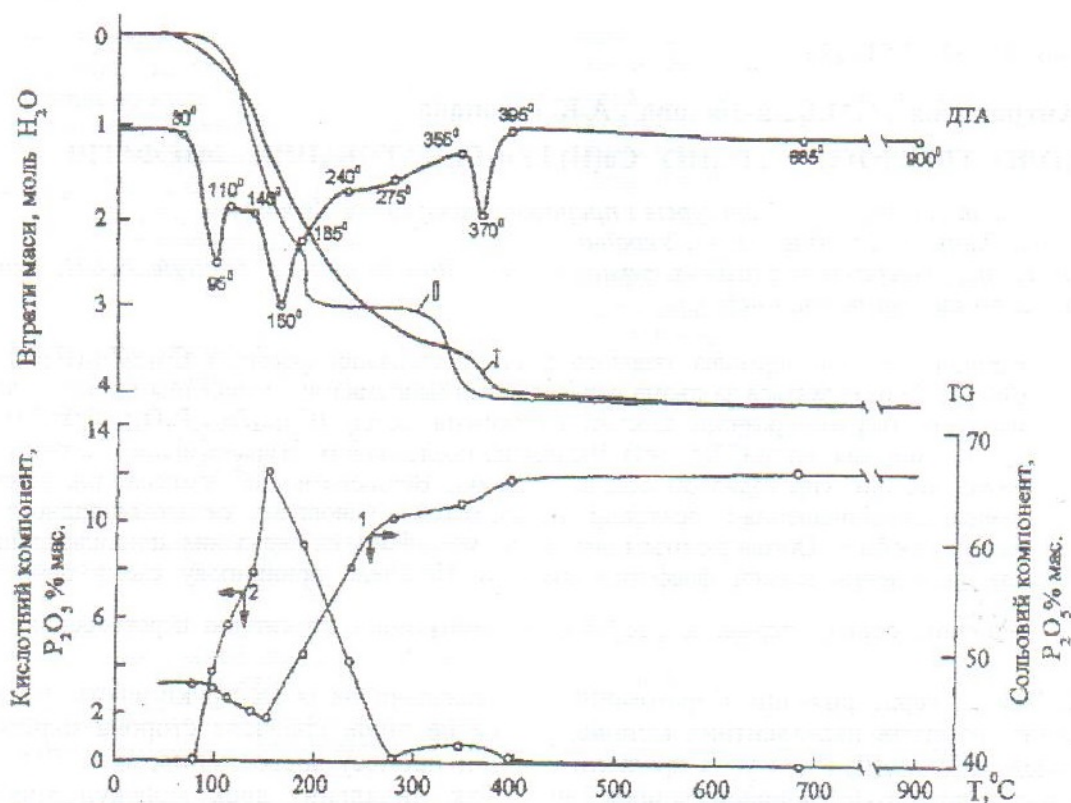


Рис. 1. Результати комплексного дослідження термолізу $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: а — криві термічного аналізу в умовах динамічного (I) і квазіізотермічного (II) режимів нагрівання; б — температурна залежність вмісту в продуктах термолізу сольового компоненту (1) і вільних фосфатних кислот (2); —о— — місце відбирання проб зразку для аналізу.

ли дигідрофосфати твердого розчину $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) різного катіонного складу — $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отримували їх взаємодією фосфатної кислоти (64.13 % мас. P_2O_5) з механічною сумішшю гідрокарбонатів цинку (77.25 % мас. ZnO) і кобальту (68.32 % мас. CoO) згідно з описаним у роботі [5].

Термічні перетворення досліджували в інтервалі 25—900 °C в умовах динамічного (деріватограф Q-1500D, тиглі платинові з кришкою, еталон — свіжопрожарений Al_2O_3 , наважка зразка — 300 мг, швидкість нагрівання 2.5 град/хв, точність визначення температури ± 5 °C) і квазіізотермічного (лабіринтний тигель, швидкість 3.0 град/хв) режимів нагрівання. Продукти термообробки одержували аналогічно [6], при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривій ДТА. Для їх ідентифікації

використовували комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий (ДРОН-4М, з'єднаний з обчислювальним комплексом на базі ЕОМ типу IBM PC/AT486, FeK_α , внутрішній стандарт NaCl), ІЧ-спектроскопію. ІЧ-спектри записували при 20 і -190 °C у діапазоні 400—4000 cm^{-1} на спектрометрі Nexus-470 з Фур'є-перетворенням і програмним забезпеченням Omnic. Зразки готували пресуванням фіксованої наважки (0.05 % мас.) у матрицю КВг. Аніонний склад продуктів зневоднення визначали за допомогою кількісної хроматографії на папері [7]. Проводили аналітичне визначення в їх складі вільних фосфатних кислот.

Відповідно до результатів диференціального термічного аналізу поведінка при нагріванні дигідрофосфатів твердого розчину $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) залежить від їх катіонного складу (рис. 1). У першу чергу це стосується термічної стійкості як вихід-

них дигідратів, так і продуктів їх часткового зневоднення. При нагріванні до 80°C зі швидкістю $2.5^\circ\text{C}/\text{хв}$ $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, наприклад, його склад і властивості залишаються незмінними. Для $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ температури термічної стійкості становлять 75 і 90°C відповідно (табл. 1).

Таблиця 1

Температурні режими реалізації термолізу $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$)

Склад дигідрогенфосфату	T(зневоднення), $^\circ\text{C}$ для трьох стадій		
	I	II	III
$\text{Co}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70	170	255
$\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75	180	260
$\text{Co}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80	185	275
$\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85	190	285
$\text{Co}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	200	290

При подальшому нагріванні починається зневоднення дигідрогенфосфатів, яке відбувається в три основні стадії. Розділення теплових ефектів на кривих ДТА і ДТГ, ступінчастість ТГ-кривих (особливо на першій стадії дегідратації) змінюються адекватно складу твердого розчину. Характер термічних кривих дигідрогенфосфатів, значення x в яких становить $0.5 < x < 1.0$ (у тому числі $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), схожий з отриманим для індивідуального $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: перша (75 — 180°C) і друга (180 — 230°C) стадії дегідратації практично нероздільні. Процес, що відповідає згідно з ТГ-кривою видаленню двох моль H_2O , на кривій ДТА відображений рядом накладених один на одного ендотермічних ефектів. Цей же процес у $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, з рівною кількістю атомів цинку і кобальту ($x = 0.5$; 9.80% мас. Co), відбувається при 80 — 185°C . Він описується трьома частково накладеними ендотермічними ефектами (максимуми при 95 , 135 і 150°C), які чітко фіксують закінчення першої стадії дегідратації і початок другої (185 — 275°C). Подальше збільшення вмісту кобальту (з 9.80 до 10.58% мас. Co ; x змінюється

в межах $0 < x < 0.5$) вносить помітні зміни в характер усіх термічних кривих. Останні для $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ багато в чому подібні до отриманих для $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3]. Вони відрізняються лише менш чітко вираженою ступінчастістю ТГ-кривої та зміщенням температурних інтервалів реалізації окремих стадій процесу на величину до 10 градусів в область більш високих температур.

Термічна обробка $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) в умовах квазіізотермічного нагрівання (Q -режим), коли парціальний тиск пари води над зразком практично відповідає рівноважному, супроводжується підвищенням термічної стійкості дигідрогенфосфатів до 85 , 90 і 95°C , відповідно, і впливає на температурні інтервали окремих стадій процесу. В цілому зневоднення відбувається аналогічно зазначеному вище для динамічного режиму нагрівання і закінчується при 360 — 380°C (рис. 1).

Результати термоаналітичного дослідження продуктів часткового і повного зневоднення $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показали, що при його нагріванні в інтервалі 80 — 185°C утворюється гетерогенна суміш твердої фази (сольовий компонент) і рідкої — вільна H_3PO_4 . Початок утворення її зафіксовано при 95°C і триває при нагріванні до 185°C (табл. 2). У зразку, нагрітому до 95 і 110°C , сольовий компонент і вільна фосфатна кислота присутні у вигляді монофосфатного аніона. Конденсація його у складі сольового компоненту починається при 140°C з утворення 8.2% дифосфата (у перерахунку на P_2O_5). У складі кислотного компоненту наявність дифосфатної кислоти (0.8% у перерахунку на P_2O_5) зафіксовано при 150°C . Кількість H_3PO_4 , що утворюється при термообробці $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, різна: чим більше вміст цинку у складі твердого розчину, тим більше кислоти утворюється в продуктах термолізу і тим нижче температура початку її виділення.

Основним компонентом твердої фази при 95 — 150°C є безводний дигідрогенфосфат складу $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, утворення якого чітко фіксується на рентгенограмах та ІЧ-спектрах. Про наявність другого компонента сві-

Таблиця 2

Аніонний склад продуктів термолізу $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (швидкість нагрівання 2.5 град/хв)

$t, ^\circ\text{C}$	Втрати маси, моль H_2O	P_2O_5 заг*, % мас.	Вміст фосфатів (P_2O_5 , % мас.) у вигляді				
			моно-	ди-	три-	тетра-	цикло-тетра-
95	0.16	<u>47.02</u> 3.70	<u>47.0</u> 3.7	—	—	—	—
110	0.24	<u>45.45</u> 5.60	<u>45.4</u> 5.6	—	—	—	—
140	0.74	<u>45.00</u> 8.06	<u>36.8</u> 8.1	<u>8.2</u> 0.0	—	—	—
150	1.42	<u>43.70</u> 12.14	<u>27.5</u> 11.3	<u>16.2</u> 0.8	—	—	—
185	2.19	<u>49.52</u> 9.42	<u>19.6</u> 7.6	<u>22.5</u> 1.8	<u>6.1</u> 0.0	<u>1.3</u> 0.0	—
240	2.81	<u>58.23</u> 3.49	<u>9.9</u> 1.8	<u>34.5</u> 1.4	<u>10.7</u> 0.3	<u>2.9</u> 0.0	<u>0.0</u> 0.0
275	2.92	<u>61.94</u> 0.10	<u>3.4</u> 0.1	<u>36.1</u> 0.0	<u>12.3</u> 0.0	<u>3.2</u> 0.0	<u>0.0</u> 0.0
355	3.46	<u>63.30</u> 0.82	<u>2.1</u> 0.5	<u>21.4</u> 0.3	<u>15.3</u> 0.0	<u>4.9</u> 0.0	<u>19.6</u> 0.0
395	3.92	<u>65.84</u> 0.10	<u>1.0</u> 0.1	<u>0.1</u> 0.0	<u>1.6</u> 0.0	<u>0.0</u> 0.0	<u>63.2</u> 0.0
685	4.00	<u>66.29</u> 0.00	<u>1.9</u> 0.0	<u>1.2</u> 0.0	<u>0.8</u> 0.0	<u>0.0</u> 0.0	<u>62.4</u> 0.0

* У чисельнику наведено вміст P_2O_5 у сольовому компоненті, в знаменнику — у вільних фосфатних кислотах.

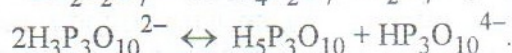
дчать дифракційні відображення ($d=1.23, 0.76$ нм), на підставі яких він ідентифікований як менш протонований фосфат складу $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{HPO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Під час нагрівання $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 150–185 °C починається видалення конституційної води і, як результат, поглиблюються процеси аніонної конденсації. Ступінь перетворення монофосфатного аніона на поліфосфатний, включаючи три- і тетрафосфати, при 185 °C становить 61 % (табл. 2). Подібні зміни у складі продуктів часткового зневоднення супроводжуються руйнуванням структури і повною аморфізацією твердої фази (рис. 2). Формування кристалічної ґратки нової сполуки реєструється при нагріванні $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 240 °C. Зразок, отриманий за цієї температури, являє собою кристалічну фазу, іден-

тифіковану, згідно з [8, 9], як протонований дифосфат $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ з домішкою $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{P}_2\text{O}_7$ (рис. 2). Вміст дифосфатів у складі продуктів термолізу складає 59.2 % від загального вмісту P_2O_5 .

Поліфосфати, ступінь полімеризації (n) яких досягає 3–5, рентгеноаморфні. Їх кількість у складі продуктів термолізу, отриманих при 240 °C, становить 13.8 % мас. і збільшується до 22.4 % мас. при 275 °C. Кількість дифосфату також зростає і при 275 °C досягає максимального значення — 36.1 % мас. (58.2 % від загального вмісту P_2O_5).

Зміни у складі кислотної складової носять інший характер. Триває конденсація монофосфатної кислоти: при 240 °C, окрім дифосфатної, утворюється трифосфатна кислота (0.3 % мас. P_2O_5). Змінюється і кількісний склад вільних моно- і поліфосфатних кислот. Максимальна кількість їх, зареєстрована при 150 °C, зменшується з підвищенням температури до 240 °C. У зразку, нагрітому до 275 °C, вільні фосфатні кислоти практично відсутні і знову реєструються при 355 °C (табл. 2). Це, з одного боку, характеризує їх безпосередню участь (в першу чергу поліфосфатних як активніших за H_3PO_4) в утворенні висококонденсованих фосфатів, з іншого боку — свідчить про різний механізм їх одержання в продуктах термообробки $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На першій стадії дегідратації вільна монофосфатна кислота утворюється внаслідок внутрішньомолекулярного гідролізу дигідрофосфату під час взаємодії з кристалогідратною водою. На другій стадії виділення вільних фосфатних кислот відбувається при видаленні конституційної води внаслідок диспропорціонування протонованих конденсованих фосфатів, за схемами:



У продуктах термолізу $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 275 °C утворюються конденсовані

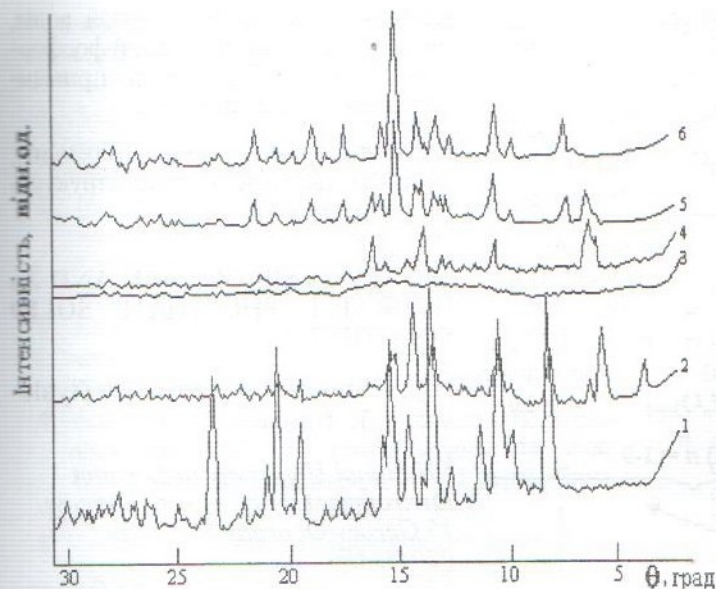


Рис. 2. Рентгенограми $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) і продуктів його термолізу, одержаних при 95, 110, 140 (2), 150, 185 (3), 240, 275 (4), 355 (5), 395–900 °C (6).

фосфати найскладнішого аніонного складу: поліфосфати з $n = 2-8$ і більше; ступінь перетворення монофосфатного аніона досягає 94–95 % (рис. 1, табл. 2). Під час видалення другої молекули конституційної води гетерофазний склад продуктів термолізу спрощується. Поліфосфати з $n = 5-8$ при 355 °C відсутні, зменшується до 21.4 % мас. P_2O_5 вміст дифосфату. Утворюється конденсований фосфат з циклічною будовою аніона з $n = 4$ — циклотетрафосфат (19.6 % мас. P_2O_5). Присутність його встановлена за результатами рентгенофазового і ІЧ-спектроскопічного аналізів, згідно з якими продукти, отримані при 355 °C, ідентифіковані як суміш двох кристалічних фаз — $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і циклотетрафосфату складу $\text{CoZnP}_4\text{O}_{12}$ (рис. 2).

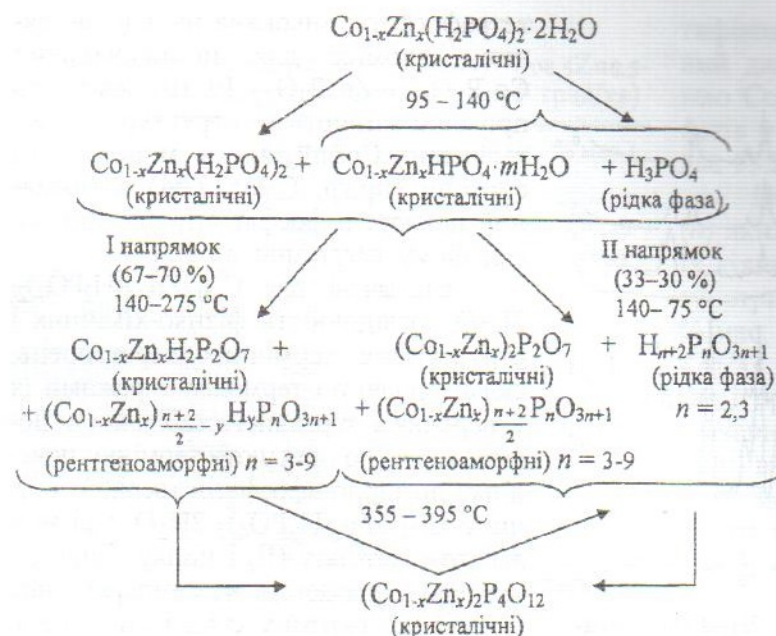
Термообробка $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в інтервалі 355–395 °C супроводжується значними структурними перебудовами і фізико-хімічними взаємодіями, результатом яких є утворення єдиної кристалічної фази кінцевого продукту зневоднення — циклотетрафосфату з кільцевою будовою аніона — $\text{CoZnP}_4\text{O}_{12}$. Формування його кристалічної ґратки фіксується на рентгенограмах рядом найбільш інтенсивних дифракційних відображень ($d_{\text{експ}}$ 0.615, 0.423, 0.299 нм). Ідентифікація цикло-

тетрафосфату, виконана на підставі даних, відомих для індивідуальних $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ і $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [9, 10], свідчить про однотипність їх структур і кристалізацію $\text{CoZnP}_4\text{O}_{12}$ в моноклінній сингонії (пр.гр. $C2/c$, $Z=4$). Отриманий циклотетрафосфат стійкий при подальшому нагріванні до 900 °C.

Визначені для $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ послідовність фізико-хімічних і структурних термічних перетворень, склад продуктів термолізу і режими їх утворення і термічної стабільності досить коректно описують термічну поведінку дигідрофосфатів твердого розчину $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з різним вмістом кобальту (II) і цинку. Природа катіона позначається на температурних інтервалах окремих стадій зневоднення і процесу термолізу в цілому. Для дигідрофосфатів з максимальним вмістом кобальту(II) вони зміщуються на 10–20 градусів у бік більш високих температур. Впливає природа катіона і на кількісний склад продуктів термолізу: зі збільшенням вмісту цинку в складі дигідрофосфатів зростає доля участі вільних фосфатних кислот в утворенні кінцевого продукту зневоднення. Ним, незалежно від складу дигідрофосфатів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$), є твердий розчин циклотетрафосфатів загальної формули $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.00$).

Узагальнюючи отримані результати, послідовність термічних і структурних перетворень, що супроводжують термоліз твердого розчину Co(II) і Zn гідратованих фосфатів складу $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$), можна подати схемою, представленою далі.

Утворення твердого розчину циклотетрафосфатів складу $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1.0$) реалізується одночасно за двома паралельними напрямками. Згідно з першим, до 67–70 % $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ утворюється внаслідок дегідратації протонованих конденсованих фосфатів з лінійною будовою аніона. Другий напрям передбачає утворення до 33–30 % циклотетрафосфатів у результаті взаємодії вільних поліфосфатних кислот і середніх олігофосфа-



тив. Кількісні співвідношення реалізації напрямів термолізу значною мірою залежать від природи катіона: зі збільшенням вмісту кобальту у складі твердого розчину повніше реалізується перший напрям, цинку — другий.

ТЕРМОЛИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Co(II) И Zn ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ

Н.М.Антрапцева¹, Г.Н.Била-Зиялова², А.К.Торопова^{1*}

¹ Національний університет біоресурсів і природопольовання України, ул. Героев оборони, 15, Київ, 02041, Україна

² Національний університет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, Київ, 01601, Україна

* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

Установлено, що термоліз твердого розчину загальної формули $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) реалізується по двом паралельним напрямкам з утворенням в якості кінцевого продукту твердого розчину циклотетрафосфатів складу $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (моноклінна сингонія; пр.гр. $C2/c$, $Z=4$). Визначено послідовність фізико-хімічних перетворень і структурних перебудов, що супроводжують обидва напрямки. Встановлено, що температурні режими і кількісна сторона їх реалізації визначаються, в основному, складом вихідного гідратованого фосфата. Обговорюються два різних механізми, як

удалення кристалізаційної води, так і виділення вільної фосфорної кислоти. Приведено принципову схему процесу.

Ключевые слова: термоліз, фосфати, твердий розчин, структурні перебудови.

THERMOLYSIS OF Co(II) AND Zn HYDRATED PHOSPHATE SOLID SOLUTION

N.M.Antraptseva¹, G.N.Bila-Ziyalova², A.K.Toropova^{1*}

¹ National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, 15 Geroev Oborony Str., Kyiv, 02041, Ukraine

² National University of Food Technologies, 68 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

* e-mail: aspirant_nubipu@ukr.net

The thermolysis of dihydrogenphosphates solid solution with the general formula $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1.00$) is studied. Two parallel thermolysis routes are found to yield cyclotetraphosphate solid solution of composition $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (monoclinic space group $C2/c$, $Z=4$) as the final product. The sequence of physicochemical transformations and structural reorganizations is determined in both routes. Quantitatively, the involvement of the routes is largely determined by the composition of the starting dihydrogenphosphate solid solution. Two mechanisms are discussed for both removal of crystal water and liberation of free phosphoric acid. A scheme of the process is designed.

Keywords: thermolysis, phosphate, solid solution structural reorganizations.

ЛІТЕРАТУРА

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы: Пер. с англ. под ред. А.П.Шпака, В.Л. Карбовского. - Киев: Наук. думка, 1998.
2. Chang Y., Shi N.E., Zhao S. et al. Nanocrystals Encapsulated by Thin Carbon Shells for Enhanced Electrochemical Water Oxidation // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2016. - **34**. - P. 22534–22540.
3. Samuskevich V.V., Lukyanchenko O.A., Samuskevich L.N. Disproportionation of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals (Topochemical Particularities) // Ind. & Eng. Chem. Res. - 1997. - **36**, № 11. - P. 26–31.
4. Щегров Л.Н., Антрапцева Н.М. Химизм термо-

- лиза индивидуальных дигидрофосфатов цинка и кобальта // Укр. хим. журн. -1985. -51, № 2. -С. 127–133.
5. Пат. UA 85588. Спосіб одержання подвійних од-нозамішених фосфатів цинку–кобальту / Антрап-цева Н.М., Солод Н.В., Максін Б.І. -Опубл.2013.
6. Antraptseva N.M., Solod N.V., Povshuk V.A. Elec-trical conductivity of solid solution of Co(II)–Zn dihydrophosphate and its thermolysis products // Functional materials. -2015. -22. -Р. 322–326.
7. Антрапцева Н.М., Ткачева Н.В. Синтез и терми-ческие свойства $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журн. прикл. химии. -2009. -82, № 7. -С. 1153–1159.
8. Averbuch-Pouchot M.-T. Donees cristallographi-ques sur deux phosphates acides de zinc: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // J. Appl. Cryst. -1974. -7, N 5. -Р. 511–512.
9. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Кон-денсированные фосфаты / Р.Я.Мельникова, В.В. Печковский, Е.Д.Дуба, И.Е.Малашонок. -М.: Наука, 1985.
10. Powder Diffraction Fill. JCPDS. Published by In-ternational Centre for Diffraction Data. Swarthmere (USA), 1986. K.K. 36-210, 21-1489.
11. Y.J. Nanocrystals Encapsulated by Thin Carbon Shells for Enhanced Electrochemical Water Oxi-dation. ACS Appl. Mater. Inter faces. 2016. 34: 22534.
12. Samuskevich V.V., Lukyanchenko O.A., Samuske-vich L.N. Disproportionation of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals (Topochemical Particularities). Industrial & Engineering Chemistry Research. 1997. 36(11): 26.
13. Shchegrov L.N., Antraptseva N.M. Thermolysis of individual dihydrogenphosphates of zinc and cobalt. Ukr. Khim. Zhurn. 1985. 51(2): 127.
14. Patent UA 85588. Antraptseva N.M., Solod N.V., Maksin B.I. Method of producing double monosub-stituted phosphate of zinc-cobalt. 2013.
15. Antraptseva N.M., Solod N.V., Povshuk V.A. Electri-cal conductivity of solid solution of Co(II)–Zn dihydrophosphate and its thermolysis products. Func-tional materials. 2015. 22: 322.
16. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. Synthesis and ther-mal properties of $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. J. Appl. Chem. 2009. 82: 1153.
17. Averbuch-Pouchot M.-T. Donees cristallographiques sur deux phosphates acides de zinc: $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. J. Appl. Cryst. 1974. 7(5): 511.
18. Pechkovskiy V.V. (Ed.). Atlas of IR Spectra of Phosphates: Condensed of Phosphates. (Moscow: Nauka, 1985). [in Russian].
19. JCPDS, Powder Diffraction Fill, Inorganic Phases, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmere, USA, 1986, card. 36-210, 21-1489.

REFERENCES

Надійшла 10.08.2016

УДК 544.723:546.562

Л.Н.Пузырная*, В.С.Шунков, Г.Н.Пшинко, А.А.Косоруков, В.Я. Демченко

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ (II) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины,
бульвар академика Вернадского, 42, Киев, 03680, Украина

* e-mail: puzyrna@ukr.net

Проведена оценка сорбционной способности неорганических сорбентов на основе слоистых двойных гидроксидов, магнетита и калий-цинкового гексацианоферрата (II) по отношению к меди (II). Показано, что наиболее эффективны для извлечения меди (II) из водных растворов сорбционные материалы, содержащие в структуре гексацианоферрат (II)-ионы. Показана возможность их применения для сорбционного концентрирования меди (II) и дальнейшего ее определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии в природных водах.

Ключевые слова: медь (II), сорбция, калий-цинковый гексацианоферрат (II), магнетит, слоистый двойной гидроксид.

ВВЕДЕНИЕ. Медь (II) относится к токсикантам, оказывающих антропогенное воздействие на гидросистемы. Это связано со значительной растворимостью указанного компонента в водных средах и способностью к существенному накоплению в отдельных звеньях трофической цепи, что влияет на многие биохимические процессы и отрицательно сказывается на жизнедеятельности живых организмов [1, 2].

На основании нормативных документов, определяющих требования к качеству воды, предельно допустимая концентрация для Cu(II) составляет $<1 \text{ мг/дм}^3$ [3] для питьевой, а для поверхностных и подземных вод как источников питьевого водоснабжения I класса качества — $<1 \text{ мкг/дм}^3$ [4]. Поэтому проблема очистки от указанного экотоксиканта промышленных стоков и подготовки воды для технических и питьевых целей с каждым годом приобретает все большее значение. Актуальным вопросом экологической безопасности является также аналитическое определение концентрации Cu(II) в водных объектах окружающей среды.

В мировой практике для извлечения Cu (II) из водных сред используют механические, химические, физико-химические и биологические методы [5–8]. Наиболее распространенным и достаточно перспективным для глубокой до-

очистки водных сред от ионов тяжелых металлов, в том числе и меди, а также для их концентрирования из вод при низком их содержании является сорбционный метод. Так, в работах [9, 10] исследованы процессы сорбции Cu(II) на природных минералах — каолините, монтмориллоните и его активированной кислотой форме.

Для улучшения сорбционных свойств материалов применяют их модифицирование путем введения в матрицу сорбента различных комплексобразующих групп, формирующих с ионами тяжелых металлов достаточно устойчивые комплексные соединения.

В последнее время широко изучены процессы сорбции Cu(II) и других ионов токсических металлов на синтетических слоистых двойных гидроксидах (СДГ) как кальцинированных [11], так и интеркалированных хелатными лигандами: анионами нитрилотриуксусной и диэтилентриаминпентауксусной (ДПА) и мезо-2,3-дитиоянтарной [12], лимонной, яблочной, винной [13] и гуминовыми кислотами [14].

Ранее нами [15, 16] были предложены эффективные неорганические сорбенты на основе природного монтмориллонита, модифицированного полиэтиленмином, и СДГ цинка

и алюминия, интеркалированного анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), для извлечения Cu(II) из слабоминерализованных водных растворов. Установлено, что применение указанных сорбентов позволяет увеличить степень извлечения Cu(II) из водных сред с кислым и нейтральным значениями pH на 45 % по сравнению с природным монтмориллонитом.

Цель данной работы — оценка сорбционной способности синтетических неорганических сорбентов на основе цинк-алюминиевых СДГ и магнетита, а также калий-цинкового гексацианоферрата (II) по отношению к меди (II) в водных растворах для применения указанных материалов для концентрирования Cu(II) при ее аналитическом определении в природных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В исследованиях использовали образцы различных синтетических неорганических сорбентов — Zn , Al -СДГ, интеркалированных гексацианоферрат (II)-ионами (Zn, Al-FeCN) состава $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.5} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, карбонат-ионами (Zn, Al-CO_3) состава $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}] \cdot \text{CO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ЭДТА (Zn, Al-ЭДТА) состава $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{-ЭДТА} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ДТПА (Zn, Al-ДТПА) состава $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{ДТПА}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также магнетита (Fe_3O_4), калий-цинкового гексацианоферрата (II) (KZnHCFe) и магнитного калий-цинкового гексацианоферрата (II) ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$).

Методики синтеза, химический анализ и рентгенографические характеристики образцов Zn/Al -СДГ приведены в работах [17, 18].

Фазовый состав исследуемых сорбентов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

Синтез Fe_3O_4 . В 1 дм³ колбу с 300 см³ воды, снабженную электродами для измерения pH, в проточной атмосфере азота со скоростью 2.5 см³/мин добавляли при постоянном перемешивании 200 см³ раствора подкисленного 2 см³ концентрированной серной кислоты, содержащего по 0.05 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Добавлением 50 %-го раствора гидроксида натрия к реакционной

смеси достигали pH 10 ± 0.5 . Образовавшийся после осаждения черный осадок состаривали в маточном растворе при 70 °С в течение 2 ч и в слабом токе азота оставляли на ночь. Затем с помощью постоянного магнита отделяли и несколько раз промывали водой до постоянного pH 7 и сушили в сушильном шкафу при 70 °С. После этого легко распадающийся при надавливании пестиком осадок растирали в агатовой ступке и хранили в закрытой полиэтиленовой посуде до использования. На порошковой рентгенограмме полученного продукта регистрировались только дифракционные рефлексы, относящиеся к кубическому магнетиту (рис. 1, а). Наблюдаемое уширение дифракционных линий на рентгенограмме указывало на малый размер кристаллов магнетита.

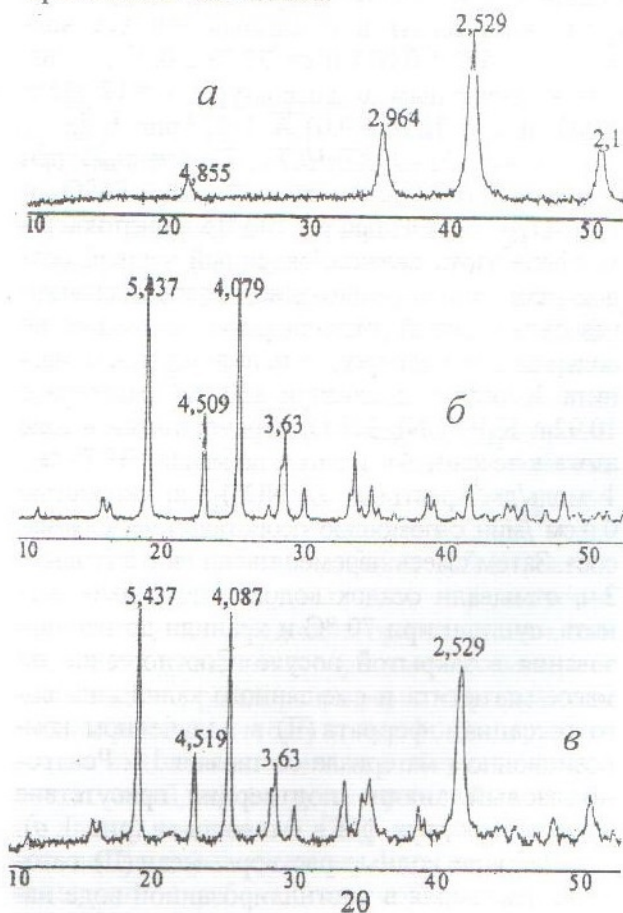


Рис. 1. Рентгенограммы неорганических сорбентов: а — Fe_3O_4 , б — KZnHCFe ; в — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFe}$.

Синтез $KZnHCFe$. Сорбент $KZnHCFe$ был получен осаждением ионов цинка гексацианоферратом калия. Для этого к раствору, содержащему 0.01 моль $Zn(NO_3)_2$ в 100 см³ дистиллированной воды, медленно при перемешивании со скоростью 0.4 см³/мин добавляли 100 см³ раствора, содержащего 0.07 моль $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. После этого смесь перемешивали еще 2 ч и оставляли на ночь для полного осаждения. Затем образовавшийся белый осадок 5 раз отмывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера с фильтром "синяя лента" и сушили при 70 °С в сушильном шкафу. Все наблюдаемые на порошковой рентгенограмме дифракционные линии были проиндексированы с помощью N-Treor09 [19] из пакета программ EXPO2014 [20]. Определенные параметры кристаллической решетки $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ (ромбоэдрическая) в гексагональной установке $a = 12.572 \pm 0.003$ и $c = 32.20 \pm 0.01$ Å близки к известным в литературе: $a = 12.535 \pm 0.005$ и $c = 32.26 \pm 0.01$ Å [19] (рис. 1, б).

Синтез $Fe_3O_4/KZnHCFe$. Полученный при взаимодействии эквимольной смеси $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ с NaOH при pH 10 ± 0.5 в инертной атмосфере азота свежееосажденный черный осадок отмывали в реакционной колбе несколько раз охлажденной дистиллированной водой, не содержащей кислород, с использованием магнита. К осадку добавляли 250 см³ раствора с 10.92 г $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, перемешивали в течение 4 ч и затем добавляли 38.75 см³ 1 моль/дм³ раствора $Zn(NO_3)_2$ со скоростью 0.4 см³/мин с помощью перистальтического насоса. Затем смесь перемешивали еще в течение 3 ч, отмывали осадок водой с помощью магнита, сушили при 70 °С и хранили до использования в закрытой посуде. Соотношение по массе магнетита и смешанного калийцинкового гексацианоферрата (II) в полученном композиционном материале составляет 1:1. Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие только этих двух фаз в его составе (рис. 1, в).

Рабочие водные растворы меди (II) готовили, растворяя в дистиллированной воде навеску соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ч.д.а. В качестве фоновой электролита использовали 1 моль/дм³ водный раствор NaCl.

Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании образцов на аппарате АБУ-6С в течение 2 ч. Объем водной фазы составлял 50 см³, навеска сорбента — 0.100 г (фракция ≤ 0.25 мм), исходная концентрация Cu(II) в модельных растворах — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. После сорбции жидкую фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней концентрацию Cu(II) атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-115-М1 при длине волны $\lambda = 324.7$ нм.

Таблица 1

Состав (по макрокомпонентам) образцов исследуемых природных вод

Показатель	Образцы вод	
	поверхностная	подземная
pH	7.15	7.10
Минерализация, мг/дм ³	2227	531
Жесткость, мг-экв/дм ³	23.6	8.5
Щелочность, мг-экв/дм ³	10.0	8.5
NO_3^- , мг/дм ³	430	0.5
Cl^- , мг/дм ³	153	27.7
SO_4^{2-} , мг/дм ³	182.4	26.4
Na^+ , мг/дм ³	49	27.6

Состав природных водных сред, из которых проводили концентрирование Cu(II), приведен в табл. 1. Результаты содержания Cu(II) в природных водных средах без концентрирования на исследуемых сорбентах получены методом ICP-MS на спектрометре ICP-QMS Agilent 7500 CE; градуировочные растворы приготовлены из международного стандартного образца (МСО) 2.74473.0100 ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®.

Значения pH водного раствора регулировали введением 0.1 моль/дм³ растворов HNO_3 и NaOH; значения pH исходного раствора (pH_0) и pH раствора после сорбции ($pH_{равн}$) измеряли на иономере И-160 М.

Сорбционные свойства исследуемых неорганических материалов оценивали величиной сорбции a_s , ммоль/г и степенью извлече-

ния α , %, которые рассчитывали следующим образом:

$$\alpha_s = (C_0 - C_p) \cdot V / m,$$

$$\alpha = [(C_0 - C_p) / C_0] \cdot 100,$$

где C_0 , C_p — исходная и равновесная концентрации Cu(II) в водном растворе, мкмоль/дм^3 ; V — объем водной фазы, дм^3 ; m — навеска сорбента, г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Влияние pH водного раствора на сорбцию Cu(II) . Исследовано влияние значения pH на извлечение Cu(II) из модельной водной среды (значение ионной силы $I=0.01$) образцами сорбентов Zn,Al-CO_3 , Zn,Al-FeCN , Zn,Al-ЭДТА , Zn,Al-ДТПА , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ и KZnHCFE при их дозе 2 г/дм^3 и длительности контакта твердой и жидкой фаз 2 ч (рис. 2, 3). Следует отметить, что для Cu(II) в диапазоне pH 3.0–6.0 при ее концентрации в водных растворах $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ присущи катионные формы и мономерные катионные гидроксоформы [21]. Начало осаждения нерастворимого гидроксида Cu(II) наблюдается при pH 7.5–8.0. В связи с этим для предотвращения образования и выпадения в осадок указанного соединения эксперименты проводили при $\text{pH}_0 \leq 6.0$.

Из представленных данных видно, что со-

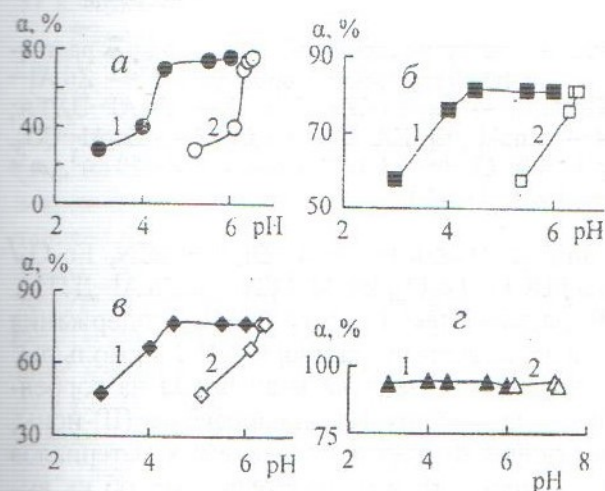


Рис. 2. Влияние pH водного раствора (1 — pH_0 , 2 — $\text{pH}_{\text{равн}}$) на степень извлечения (α) из водных растворов Cu(II) образцами Zn,Al-CO_3 (а), Zn,Al-ЭДТА (б), Zn,Al-ДТПА (в), Zn,Al-FeCN (г). $C_0^{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0.100 \text{ г}$, $I = 0.01$.

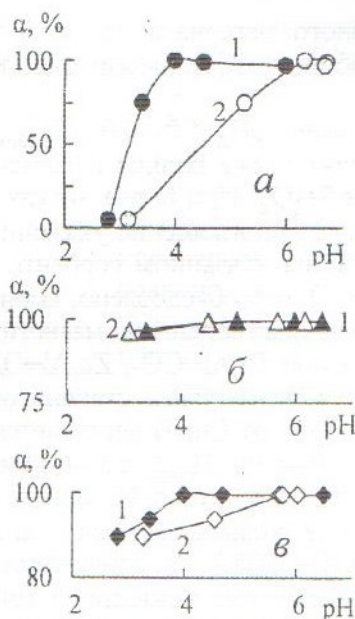


Рис. 3. Влияние pH водного раствора (1 — pH_0 , 2 — $\text{pH}_{\text{равн}}$) на степень извлечения (α) из водных растворов Cu(II) образцами Fe_3O_4 (а), KZnHCFE (б), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ (в). $C_0^{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$; $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0.100 \text{ г}$, $I = 0.01$.

рбенты, содержащие в своей структуре гексацианоферрат (II)-ионы, — Zn,Al-FeCN , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ и KZnHCFE проявляют высокие сорбционные свойства по отношению к Cu(II) в области pH_0 2.8–10.0. Очевидно, основным механизмом извлечения Cu(II) на указанных сорбционных материалах является формирование ее комплексных соединений с гексацианоферрат (II)-ионами. Однако, несмотря на высокую реакционную способность к Cu(II) , практическое применение сорбента KZnHCFE ограничено, поскольку вызывает определенные технологические трудности при отделении твердой фазы указанного сорбционного материала от водного раствора в связи с образованием мелкокристаллического высокодисперсного осадка смешанного гексацианоферрата металлов, который, как и другие представители этого класса соединений [22], плохо поддается осаждению и фильтрованию. В то же время для отделения отработанного сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ от раствора достаточно применения внешнего магнитного поля, что является значительным преимуществом указанно-

го сорбционного материала при использовании его в сорбционных процессах очистки водных сред.

В интервале pH_0 4.0—6.0 ($pH_{равн}$ 6.3—6.7) происходит также полное извлечение $Cu(II)$ образцом Fe_3O_4 . При более низких значениях pH (pH_0 2.8) поглощение указанного иона металла (II) на указанном сорбенте незначительное (4 %), что обусловлено, по-видимому, частичным растворением магнетита.

Для образцов $Zn,Al-CO_3$, $Zn,Al-ЭДТА$ и $Zn,Al-ДТПА$ максимальная степень очистки водных растворов от $Cu(II)$ достигается в интервале pH_0 4.0—6.0 ($pH_{равн}$ 6.3—6.5) и составляет 75—81 %. Полного сорбционного поглощения $Cu(II)$ из водных растворов на $Zn,Al-ЭДТА$ и $Zn,Al-ДТПА$ не наблюдается. По-видимому, извлечение указанного токсиканта хелатными формами $Zn,Al-СДГ$ происходит преимущественно в результате образования комплексных соединений $Cu(II)$ с анионами ЭДТА и ДТПА в межслоевом пространстве исследуемых материалов и обусловлено разной прочностью гидроксоформ $Cu(II)$ и комплексов с ЭДТА (константы устойчивости комплексов $lg\beta(CuL) = 18.8$, $lg\beta(CuHL) = 21.8$, $lg\beta(Cu(OH)L) = 21.2$ и ДТПА ($lg\beta(CuL) = 20.5$, $lg\beta(CuHL) = 24.5$, $lg\beta(Cu_2L) = 26.0$) [23], что согласуется с данными работы [24]. Однако устойчивость хелатных комплексов $Cu(II)$ в межслоевом пространстве СДГ, как и для других ионов тяжелых металлов [24], несколько ограничена в результате стерического фактора, в отличие от их высокой устойчивости в водном растворе. Это, очевидно, связано с тем, что при интеркаляции $Zn,Al-СДГ$ органическими реагентами “полного разворачивания” анионов ЭДТА и ДТПА на поверхности бруситоподобных слоев в межслоевом пространстве исследуемых сорбентов не происходит, в результате чего не все амино- и карбоксильные группы указанных лигандов доступны в качестве активных сорбционных центров СДГ.

Увеличение количества сорбированных ионов меди (II) на $Zn,Al-CO_3$ при $pH_{равн} > 6.0$ обусловлено, очевидно, также соосаждением ее в виде гидрокарбоната (произведение растворимости для $Cu_2CO_3(OH)_2$ составляет

$7.8 \cdot 10^{-34}$ — [25]). Кроме того, извлечение исследуемого токсиканта в области pH_0 2.8—6.0 на образцах $Zn,Al-СДГ$ происходит вследствие связывания его с гидроксильными группами на поверхности бруситоподобных слоев, а также возможного изоморфного замещения $Cu(II)$ на $Zn(II)$ в структуре $Zn,Al-СДГ$ по механизму замещения [21, 26].

Изотермы сорбции $Cu(II)$ из водного раствора. Экспериментально получены изотермы сорбции $Cu(II)$ в широком интервале ее исходных концентраций (50—600 мкмоль/дм³) на исследуемых неорганических сорбентах (рис. 4). При исходной концентрации $Cu(II)$ 50—150 мкмоль/дм³ в водном растворе наблюдается практически полное поглощение ука-

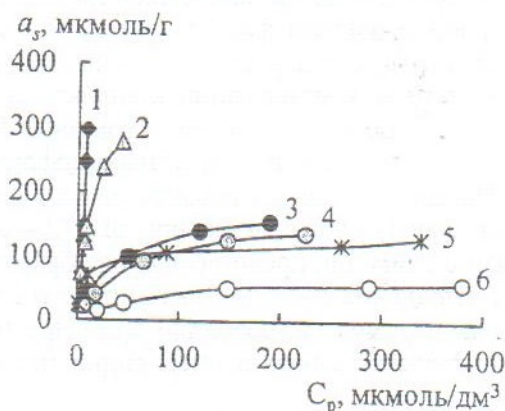


Рис. 4. Изотермы сорбции $Cu(II)$ из водных растворов на неорганических сорбентах: 1 — $Zn,Al-FeCN$; 2 — $Fe_3O_4/KZnHCFE$; 3 — $Zn,Al-ЭДТА$; 4 — $Zn,Al-ДТПА$; 5 — Fe_3O_4 ; 6 — $Zn,Al-CO_3$. pH_0 4.0, $C_0^{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0.100$ г, $I = 0.01$.

занного токсиканта на $Zn,Al-FeCN$, $Fe_3O_4/KZnHCFE$, Fe_3O_4 , $Zn,Al-ЭДТА$ и $Zn,Al-ДТПА$. В дальнейшем с увеличением содержания $Cu(II)$ в водном растворе ≥ 150 мкмоль/дм³ снижения степени ее извлечения на сорбентах, содержащих гексацианоферрат (II)-ионы, в отличие от других исследуемых материалов не происходит, что свидетельствует об их высокой селективности по отношению к указанному иону металла (II). Это обусловлено, как уже утверждалось выше, преобладающей ролью комплексообразования $Cu(II)$ с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -анионами. Для сорбентов $Zn,Al-CO_3$, $Zn,Al-$

Таблица 2

Коэффициенты уравнений сорбции Cu(II) на неорганических сорбентах (pH_0 4.0, $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0.100 \text{ г}$)

Сорбент	По Фрейндлиху $a_S = b \cdot C_p^{1/n}$			По Ленгмюру $a_S = \frac{k \cdot a_m \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$		
	K	$1/n$	R	k	a_∞ , мкмоль/г	R^*
Zn,Al-ЭДТА	12.1	0.5085	0.9778	0.029	182	0.9976
Zn,Al-ДТПА	9.07	0.5224	0.9859	0.021	167	0.9956
Fe_3O_4	49.1	0.1671	0.9822	0.078	132	0.9959
Zn,Al- CO_3	3.42	0.5206	0.9776	0.010	87	0.9996

Примечание. R — корреляционный коэффициент.

—ЭДТА, Zn,Al-ДТПА и магнетита наблюдается постепенное насыщение поверхности сорбционных материалов. Проведена обработка изотерм указанных материалов в соответствии с уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра (табл. 2). Приведенные уравнения удовлетворительно описывают экспериментальные данные (корреляционные коэффициенты достаточно высоки). Предельное значение сорбции Cu(II), рассчитанное из уравнения Ленгмюра, для Zn,Al-ЭДТА составляет 182 мкмоль/г, Zn,Al-ДТПА — 167, Fe_3O_4 — 132 и Zn,Al- CO_3 — 87 мкмоль/г.

Влияние дозы сорбентов на извлечение Cu(II). Для оценки эффективности извлечения Cu(II) из водных растворов неорганическими сорбентами исследовали влияние их дозы (рис. 5). При введении сорбента Zn,Al- CO_3 в количестве 1 г/дм³ степень извлечения составляет 42 %, Fe_3O_4 — 83, Zn,Al-ДТПА — 85, Zn,Al-ЭДТА — 90, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ — 98 и Zn,Al-FeCN — 99 %. При повышении дозы сорбентов до 6 г/дм³ достигается практически полное извлечение Cu(II) как на карбонатной форме Zn,Al-СДГ, что обусловлено осаждением указанного токсиканта в виде гидрокарбоната (при увеличении дозы сорбента происходит более полное связывание Cu(II) в форму гидрокарбоната), так и на хелатных формах Zn,Al-СДГ, а также на композиционных сорбционных материалах, содержащих в своей структуре гексацианоферрат (II)-ионы.

Концентрирование Cu(II) из водных сред. Учитывая высокую селективность образцов Zn,Al-FeCN и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ по отношению к Cu(II), нами была исследована возможность их применения для предварительного концентрирования указанного токсиканта из водных сред с низкой концентрацией (1—10 мкг/дм³).

Использование для синтеза исследуемых композиционных сорбентов достаточно дешевых компонентов — солей цинка, алюминия и железа, по-

зволяет проводить полное растворение серной кислотой медьсодержащих образцов с последующим аналитическим определением Cu(II) методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

С применением предложенных сорбентов для концентрирования Cu(II) можно определять ее в природной воде на уровне ≤ 1 мкг/дм³ (масса сорбентов 0.500 г, объем проб воды 1.0 дм³, полное растворение образцов сорбентов, содержащих Cu(II), 20 см³ 0.1 М H_2SO_4). В табл. 3 представлены результаты определения Cu(II) с разным уровнем концентраций на

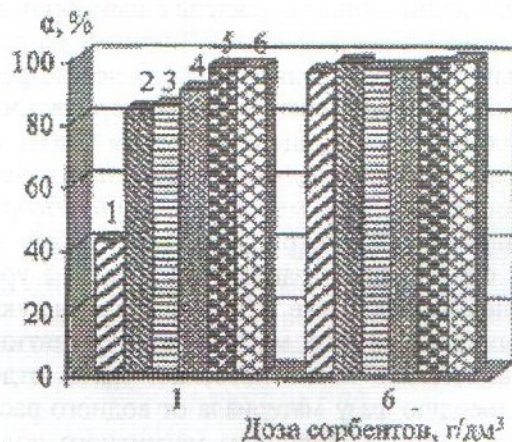


Рис. 5. Влияние дозы неорганических сорбентов на степень извлечения (α) из водных растворов Cu(II): 1 — Zn,Al- CO_3 , 2 — Fe_3O_4 , 3 — Zn,Al-ДТПА, 4 — Zn,Al-ЭДТА, 5 — $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$, 6 — Zn,Al-FeCN. pH_0 4.0, C_0 Cu(II) = $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $V = 50 \text{ см}^3$, $I = 0.01$.

Таблица 3

Результаты атомно-абсорбционного определения Cu (II) в модельной и природных водах методом добавок ($n=5$; $P=0.95$)

Образцы воды	Введено, мкг/дм^3	Найдено, мкг/дм^3		Объем пробы, дм^3
		Zn, Al-FeCN	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$	
Модельная	10.0	10.1 ± 0.03	9.9 ± 0.03	1
	5.0	5.1 ± 0.04	5.1 ± 0.04	2
	1.0	1.1 ± 0.15	0.9 ± 0.11	7
Поверхностная	10.0	10.1 ± 0.03	9.8 ± 0.04	1
	10.0*	10.0	10.0	—
Подземная	7.0	7.2 ± 0.07	7.1 ± 0.05	2
	7.0*	7.0	7.0	—

Примечание. n — количество параллельных определений, P — статистическая вероятность; * результаты получены без концентрирования методом ICP-MS на спектрометре ICP-QMS Agilent 7500 CE.

фоне модельной питьевой [27], поверхностной и подземной вод. Полученные результаты определения Cu (II) в образцах поверхностной и подземной вод с концентрированием на сорбционных материалах Zn, Al-FeCN и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{KZnHCFE}$ сопоставимы с данными элементного анализа на ICP-MS [28].

ВЫВОДЫ. Таким образом, установлено, что композиционные сорбенты с иммобилизованными гексацианоферрат (II)-ионами на различных матрицах являются наиболее эффективными для извлечения и предварительного сорбционного концентрирования Cu (II) из водных сред с последующим ее аналитическим определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии, что дает возможность определять указанный токсикант на уровне значительно ниже ПДК. Применение указанных сорбционных материалов с магнитными свойствами также позволяет легко отделить твердую фазу материала от водного раствора с помощью внешнего магнитного поля.

НЕОРГАНІЧНІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ МІДІ (II) З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Л.М.Пузырна*, В.С.Шунков, Г.М.Пшинко, О.О.Косоруков, В.Я.Демченко

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України, бульвар академіка Вернадського, 42, Київ, 03680, Україна
* e-mail: puzyrna@ukr.net

Проведено оцінку сорбційної здатності неорганічних сорбентів на основі шаруватих подвійних гідроксидів, магнетиту та калій-цинкового гексацианоферату (II) по відношенню до міді (II). Показано, що неорганічні сорбційні матеріали, що містять у структурі гексацианоферат (II)-іони, найбільш ефективні для вилучення міді (II) з водних розчинів. Вивчено можливість їх застосування для попереднього сорбційного концентрування міді (II) та подальшого визначення зазначеного токсиканта методом атомно-абсорбційної спектроскопії у природних водах.

Ключові слова: мідь (II), сорбція, калій-цинковий гексацианоферат (II), магнетит, шаруватий подвійний гідроксид.

INORGANIC SORBENTS FOR EXTRACTION COPPER (II) FROM AN AQUEOUS MEDIUM

L.N.Puzyrnaya*, V.S.Shunkov, G.N.Pshinko, A.A.Kosorukov, V.Ya.Demchenko

A.V.Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, 42 Akademik Vernadsky boulevard, Kyiv, 03680, Ukraine
* e-mail: puzyrna@ukr.net

The evaluation of the sorption capacity of inorganic sorbents based on layered double hydroxides, magnetite and potassium zinc hexacyanoferrate (II) relative to the copper (II). It is shown that the sorption inorganic materials containing structure hexacyanoferrate (II) ions are the most effective for the recovery of copper (II) from aqueous solutions. The possibility of their application for pre-concentration of copper (II) and further definition of this toxicant by atomic absorption spectrometry in natural waters.

Key words: copper (II), sorption, potassium zinc hexacyanoferrate (II), magnetite, layered double hydroxide.

ЛИТЕРАТУРА

1. Линник П.Н., Набиев Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. -Л.: Гидрометеиздат, 1986.
2. Debelius B., Forja J.M., Valls E.D., Lubián L.M. Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in

- five marine microalgae // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. -2009. -72, № 5. -P. 1503–1513.
3. ДСанПіН 2.2.4-171-2010. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною // Офіц. вісн. України. -2010. -№ 51. -С. 99.
4. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. -Київ: Держспоживстандарт України, 2007.
5. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review // *J. Environ. Manag.* -2011. -92. -P. 407–418.
6. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1971.
7. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
8. Huang G., Wang D., Ma S. et al. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II) // *J. Colloid Interface Sci.* -2015. -445. -P. 294–302.
9. Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite // *Water Res.* -2003. -37, № 4. -P. 948–952.
10. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation // *J. Colloid Interface Sci.* -2007. -310. -P. 411–424.
11. Sun M., Xiao Y., Zhang L. et al. High uptake of Cu^{2+} , Zn^{2+} or Ni^{2+} on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing adsorbent structures // *Chem. Eng. J.* -2015. -272. -P. 17–27.
12. Pavlovic I., Pérez M.R., Barriga C., Ulibarri M.A. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate // *Appl. Clay Sci.* -2009. -43. -P. 125–129.
13. Kameda T., Takeuchi H., Yoshioka T. Kinetics of uptake of Cu^{2+} and Cd^{2+} by Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate // *Colloids Surf. A*. -2010. -355. -P. 172–177.
14. González M.A., Pavlovic I., Rojas-Delgado R., Barriga C. Removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies // *Chem. Eng. J.* -2014. -254. -P. 605–611.
15. Goncharuk V.V., Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N. et al. Removal of Cu(II), Ni(II), and Co(II) from aqueous solutions using layered double hydroxide intercalated with EDTA // *J. Water Chem. Technol.* -2011. -33, № 5. -P. 288–292.
16. Goncharuk V.V., Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N. et al. Comparative research of removing ions of heavy metals from aqueous solutions with montmorillonite modified by polyethylenimine // *Ibid.* -2011. -33, № 3. -P. 147–152.
17. Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A. et al. Layered double hydroxide of Zn and Al, intercalated with hexacyanoferrate(II) ions, as a sorbent for removing cesium radionuclides from aqueous solutions // *Radiochemistry*. -2015. -57, № 3. -P. 259–265.
18. Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzyrnaya L.N., Goncharuk V.V. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater // *Ibid.* -2011. -53, № 3. -P. 303–307.
19. Altomare A., Campi A., Cuocci C. et al. Advances in powder diffraction pattern indexing: N-Treor09 // *J. Appl. Cryst.* -2009. -42. -P. 763–775.
20. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C. et al. EXPO 2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data // *J. Appl. Cryst. Computer programs*. -2013. -46. -P. 1–5.
21. Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Яцик Б.П. и др. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов Zn/Al-слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионами // *Укр. хим. журн.* -2016. -82, № 2. -С. 100–106.
22. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. -М.: Наука, 1971.
23. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
24. Puzyrnaya L.N., Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Demchenko V.Y. Removal of toxic metals from aqueous solutions by layered double hydroxides // *J. Water Chem. Technol.* -2014. -36, № 2. -P. 62–69.
25. Константы неорганических веществ: справочник / Под ред. Р.А.Лидина. -М.: Дрофа, 2006.
26. Liang X., Zang Y., Xu Y. et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides // *Colloids and Surfaces A*. -2013. -433. -P. 122–131.
27. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А., Луковская Н.М. Хемилюминесцентное определение серебра в минерализованной воде // *Журн. аналит. химии*. -1983. -38, № 5. -С. 807–810.
28. ISO 17294-2 : 2003. Water quality – Application of inductively coupled plasmas mass-spectrometry (ICP-MS). Pt. 2: Determination of 62 elements.

REFERENCES

1. Linnik P.N., Nabivanets B.I. *Forms migration of metals in fresh surface waters*. (Leningrad: Gidrometeoizdat, 1986). [in Russian].
2. Debelius B., Forja J.M., Valls A.D., Lubián L.M. Toxicity and bioaccumulation of copper and lead in five marine microalgae. *Ecotox. Environ. Safe.* 2009. 72(5): 1503.

3. DSanPiN 2.2.4-171-2010. Hygienic requirements to drinking water intended for human consumption. *Ofitsialniy visnyk of Ukraine*. 2010. 51: 99. [in Ukrainian].
4. DSTU (State Standard) 4808: 2007. *Sources of centralized drinking water supply. Hygienic and environmental requirements for water quality and selection rules*. (Kyiv: Derzhspozhyvstandart of Ukraine, 2007).
5. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manag.* 2011. 92: 407.
6. Milovanov L.V. *Wastewater treatment of non-ferrous metallurgy*. (Moscow: Metallurgy, 1971). [in Russian].
7. Tarasevich Yu.I. *Natural Sorbents in Water Treatment*. (Kiev: Naukova Dumka, 1981). [in Russian].
8. Huang G., Wang D., Ma S., Chen J., Jiang L., Wang P. A new, low-cost adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption behavior of Pb(II) and Cu(II). *J. Colloid Interface Sci.* 2015. 445: 294.
9. Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.* 2003. 37(4): 948.
10. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. 310: 411.
11. Sun M., Xiao Y., Zhang L., Gao X., Yan W., Wang D., Su J. High uptake of Cu^{2+} , Zn^{2+} or Ni^{2+} on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing adsorbent structures. *Chem. Eng. J.* 2015. 272: 17.
12. Pavlovic I., Perez M.R., Barriga C., Ulibarri M.A. Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate. *Appl. Clay Sci.* 2009. 43: 125.
13. Kameda T., Takeuchi H., Yoshioka T. Kinetics of uptake of Cu^{2+} and Cd^{2+} by Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. *Colloids Surf. A*. 2010. 355: 172.
14. Gonzalez M.A., Pavlovic I., Rojas-Delgado R., Barriga C. Removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies. *Chem. Eng. J.* 2014. 254: 605.
15. Goncharuk V.V., Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Demchenko V.Ya. Removal of Cu(II), Ni(II), and Co(II) from aqueous solutions using layered double hydroxide intercalated with EDTA. *J. Water Chem. Technol.* 2011. 33(5): 288.
16. Goncharuk V.V., Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N., Bogolepov A.A., Demchenko V.Ya. Comparative research of removing ions of heavy metals from aqueous solutions with montmorillonite modified by polyethylenimine. *J. Water Chem. Technol.* 2011. 33(3): 147.
17. Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A., Fedorova V.M., Kosorukov A.A., Demchenko V.Ya. Layered double hydroxide of Zn and Al, intercalated with hexacyanoferrate(II) ions, as a sorbent for removing cesium radionuclides from aqueous solutions. *Radiochemistry*. 2015. 57(3): 259.
18. Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzyrnaya L.N., Goncharuk V.V. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater. *Radiochemistry*. 2011. 53(3): 303.
19. Altomare A., Campi A., Cuocci C., Eriksson L., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Warner P. Advances in powder diffraction pattern indexing: N-Treor 09. *J. Appl. Cryst.* 2009. 42: 763.
20. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Cryst. Computer programs*. 2013. 46: 1.
21. Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Yatsyk B.P., Kosorukov A.A., Demchenko V.Ya. Removal of ions of heavy metals from aqueous solutions using Zn/Al-layered double hydroxides intercalated with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ions. *Ukr. Chem. J.* 2016. 82(2): 100. [in Russian].
22. Tananaev I.V., Safer G.B., Kharitonov Yu.Ya., Kuznetsov V.G., Korol'kov A.P. *Ferrocyanide chemistry*. (Moscow: Nauka, 1971). [in Russian].
23. Inczedy Ja. *Analytical Applications of Complex Equilibria*. (Budapest: Akad. Kiado, 1976).
24. Puzyrnaya L.N., Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Demchenko V.Ya. Removal of toxic metals from aqueous solutions by layered double hydroxides. *J. Water Chem Technol.* 2014. 36(2): 62.
25. Lidin R.A. *The constants of inorganic substances: handbook*. (Moscow: Drofa, 2006). [in Russian].
26. Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X., Hou W., Wang L., Sun Y. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. *Colloids Surf., A*. 2013. 433: 122.
27. Pylypenko A.T., Terletska A.V., Bogoslovskaya T.A., Lukovskaya N.M. Chemiluminescent determination of silver in mineralized water. *J. Anal. Chem.* 1983. 38(5): 807. [in Russian].
28. ISO 17294-2:2003. *Water quality – Application of inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS)*. Part 2: Determination of 62 elements.

Поступила 16.06.2016

УДК 544.654.076.324.4:546.11:[546.261:546.78]

Ф.Д.Манилевич*, Л.Ф.Козин, А.И.Лисогор, А.В.Куцый

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА КАТОДАХ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03680, Украина*

* e-mail: fedor@ionc.kar.net

Спеканием порошка монокарбида вольфрама, в том числе с добавками серебра и ванадия, на никелевой сетке изготовлены катоды для выделения водорода из 1 М раствора серной кислоты. С помощью поляризационных измерений установлено, что наиболее активны в данном электродном процессе катоды на основе карбида вольфрама с добавкой серебра. Введение добавки ванадия, наоборот, привело к некоторому снижению активности таких катодов. На основании рассчитанных значений кинетических параметров выделения водорода показано, что вероятными его механизмами на всех исследованных катодах являются механизмы Фольмера–Тафеля или Фольмера–Гейровского. Полученные катоды имели развитую поверхность и были механически прочными и коррозионно стойкими при выделении на них водорода из раствора кислоты.

Ключевые слова: водород, выделение из раствора кислоты, карбид вольфрама, электрокатализ.

ВВЕДЕНИЕ. Для снижения перенапряжения выделения водорода из воды на катодах и повышения, таким образом, рентабельности и конкурентоспособности электрохимического метода получения водорода необходимо применять катодные материалы с высокой каталитической активностью в этом электродном процессе. Известно, что высокой электрокаталитической активностью в реакциях разряда-ионизации водорода, а также приемлемой коррозионной стойкостью и нечувствительностью к действию большинства каталитических ядов обладает карбид вольфрама, что в сочетании с относительно невысокой его стоимостью обуславливает перспективность применения карбида вольфрама вместо платиновых катализаторов [1–7]. Используя для изготовления катодов порошок карбида вольфрама, можно получать электроды с очень развитой поверхностью и уменьшать фактическую плотность тока, а следовательно, и перенапряжение электродного процесса при фиксированной величине тока. В данной работе получены катоды на основе

порошка карбида вольфрама, в том числе с добавками серебра и ванадия, и исследованы закономерности выделения на них водорода из раствора серной кислоты.

Авторами работы [8] были изготовлены электроды с использованием композитного материала, состоящего из порошка монокарбида вольфрама WC, между частицами которого находилось серебро. Показано, что электроды из этого материала обладают высокой активностью в реакции анодного окисления водорода в 1 М растворе H_2SO_4 (22–70 °C). Закономерности катодного выделения водорода на таких электродах не были исследованы.

Серебро значительно дешевле платины, при этом оно коррозионно стойкое, пластичное, имеет достаточно низкую температуру плавления (962 °C [9]) и высокую электропроводность. Интерметаллических соединений с вольфрамом серебро не образует, но использование серебра в качестве связующего обеспечило надежный контакт между частицами WC и механическую прочность полученного композитного материала [8].

© Ф.Д.Манилевич, Л.Ф.Козин, А.И.Лисогор, А.В.Куцый, 2016

Ванадий и оксиды ванадия, как показано, в частности, нами [10–12], после модифицирования ими поверхности стальных, никелевых и кобальтовых катодов понижают перенапряжение выделения водорода из щелочного раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Для изготовления катодов использовали порошок карбида вольфрама WC, полученный из оксида вольфрама нагреванием его смеси с углеродом до 1800–2000 °С в атмосфере водорода. Идентичность карбида вольфрама и его чистоту оценивали с помощью рентгеноструктурного анализа, выполненного на установке ДРОН-ЗМ в монохроматическом CuK_α -излучении. В качестве монохроматора применили Ni-фильтр. Дифрактограммы снимали методом шагового сканирования в интервале углов 2Θ 10–75°. Шаг сканирования составлял 0.04°, продолжительность экспозиции в точке — 3 с. Напряжение на рентгеновской трубке равнялось 30 кВ при токе 20 мА. Гранулометрический анализ порошков карбида вольфрама, серебра и ванадия выполняли с помощью лазерного микроанализатора SK. Средний размер частиц использованных порошков: WC — 6.0, Ag — 19.1, V — 27.2 мкм.

Катоды изготавливали в несколько стадий. Сначала порошок карбида или смесь порошка карбида с порошком металла-модификатора (Ag или V) смешивали с 3 %-м водным раствором поливинилового спирта. Содержание металла-модификатора в смеси порошков составляло 10 % мас. Полученную сметанообразную смесь наносили на сетку с отверстиями 0.5×0.5 мм², сплетенную из никелевой проволоки диаметром 0.15 мм. Далее сушили катоды 5 ч при 250 °С и спекали 7 ч при 1350 °С в атмосфере аргона. Толщина полученных катодов составляла 0.70 ± 0.02 мм.

Поляризационные кривые на изготовленных катодах снимали в 1 М растворе H_2SO_4 в диапазоне температур 25–85 °С. Применили оснащенную термостатирующей рубашкой стеклянную электрохимическую ячейку с двумя вспомогательными электродами из платиновой фольги. Камера рабочего электрода была отделена от камер вспомогательных электродов стеклянными фильтрами. Площадь рабочей поверхности каждого вспомогательного электрода

составляла 7.5 см², геометрическая площадь рабочей поверхности подготовленных электродов на основе карбида вольфрама — 2 см², нерабочую поверхность электродов изолировали эпоксидным лаком. Для выполнения поляризационных измерений со скоростью 2 мВ/с использовали потенциостат ПИ-50-1.1, программатор ПР-8 и компенсационный двухкоординатный прибор ЛКД4-003. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Раствор кислоты приготовили из концентрированной H_2SO_4 квалификации х.ч. и воды, дважды перегнанной в кварцевом аппарате. Деаэрацию раствора осуществляли высокочистым аргоном. Требуемую температуру раствора кислоты в ячейке поддерживали с помощью термостата U-4.

Количественный состав и морфологию поверхности изготовленных катодов на основе порошка карбида вольфрама до и после поляризационных измерений исследовали с помощью Оже-спектрометра Jamp-10S фирмы JEOL. Толщина слоя испускания Оже-электронов равнялась 10–30 Å, что соответствует толщине нескольких атомных слоев.

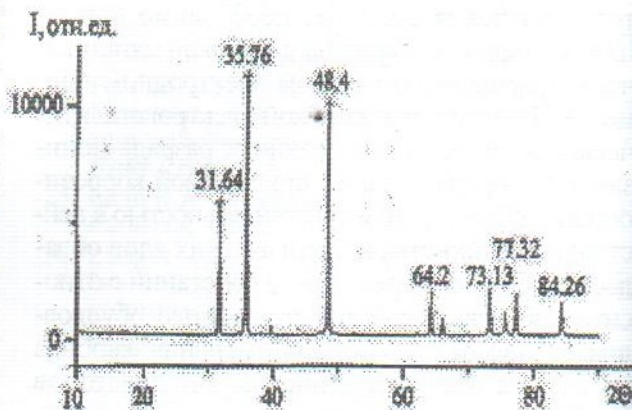


Рис. 1. Рентгенограмма исходного порошка карбида вольфрама.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведена рентгенограмма исходного порошка карбида вольфрама. Все зарегистрированные на ней пики отвечают монокарбиду вольфрама WC, какие-либо примеси не обнаружены.

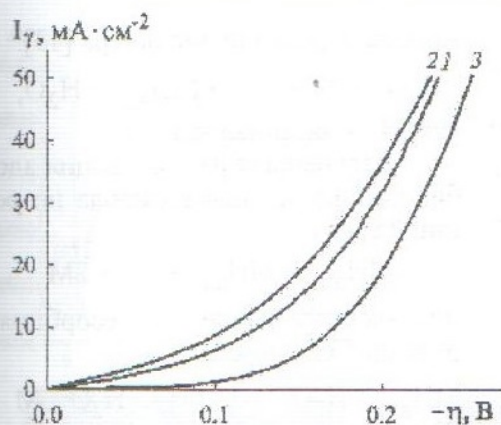


Рис. 2. Зависимости плотности тока выделения водорода из 1 М раствора H_2SO_4 от перенапряжения при температуре $55^\circ C$ на следующих катодах: 1 — WC; 2 — WC+Ag; 3 — WC+V.

На рис. 2 сопоставлены полученные зависимости плотности тока выделения водорода из 1 М раствора H_2SO_4 от перенапряжения на изготовленных катодах на основе WC, WC+Ag и WC+V при температуре $55^\circ C$. Видно, что при наименьших значениях перенапряжения водород выделялся на катодах с добавкой серебра, а при наибольших — на катодах с добавкой ванадия.

Для определения кинетических характеристик выделения водорода на изготовленных катодах представили экспериментальные поляризационные кривые в тафелевых координатах (рис. 3). Из полученных тафелевых зависимостей следует, что перенапряжение выделения водорода на всех исследованных катодах резко уменьшается при увеличении температуры и на всех зависимостях можно выделить прямолинейные участки.

Рассчитанные кинетические параметры выделения водорода на исследованных катодах представлены в табл. 1. Наименьшее значение перенапряжения (0.126 мВ) достигнуто при выделении водорода на катоде из карбида вольфрама с добавкой серебра при температуре раствора кислоты $85^\circ C$. Наибольший ток обмена ($1.41 \cdot 10^{-2}$ А·см $^{-2}$) так же достигнут при использовании катода WC+Ag при температуре $85^\circ C$. Токи обмена на WC без добавки металла-модификатора и на WC+Ag имеют близкие значения, а ток обмена на WC+V значительно

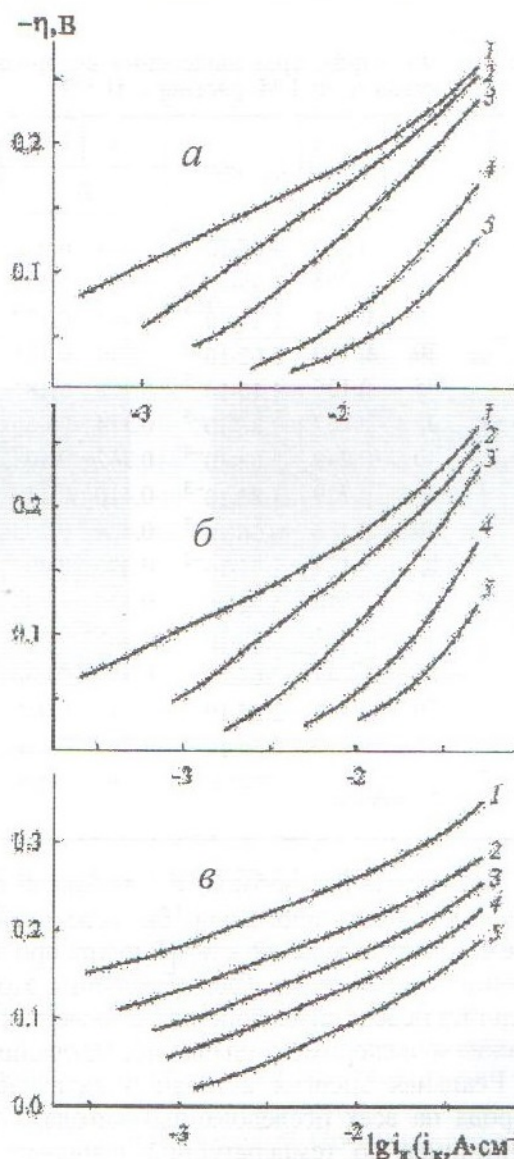


Рис. 3. Тафелевы зависимости выделения водорода из 1 М раствора H_2SO_4 при температурах, $^\circ C$: 1 — 25; 2 — 40; 3 — 55; 4 — 70; 5 — 85 на катодах: а — WC; б — WC+Ag; в — WC+V.

ниже. Следовательно, введение добавки серебра в порошок карбида вольфрама увеличивает активность катодов в рассмотренном процессе, тогда как добавка ванадия, наоборот, снижает их активность.

Значения тафелевых коэффициентов a и b при выделении водорода на катодах из кислого раствора имеют, в общем, близкие значения. Следует отметить, что в случае катодов из кар-

Таблица 1

Кинетические параметры выделения водорода на исследованных катодах из 1 М раствора H_2SO_4

Катод	$t, ^\circ\text{C}$	$-\eta^*, \text{В}$	$i_0, \text{А}\cdot\text{см}^{-2}$	$-a$	$-b$	$A_0,$ кДж·моль $^{-1}$
				В		
WC	25	0.260	$4.05\cdot 10^{-5}$	0.334	0.076	84.7
	40	0.253	$2.99\cdot 10^{-4}$	0.381	0.108	
	55	0.234	$1.14\cdot 10^{-3}$	0.403	0.137	
	70	0.169	$5.62\cdot 10^{-3}$	0.394	0.175	
	85	0.126	$1.15\cdot 10^{-2}$	0.388	0.184	
WC+Ag	25	0.267	$2.86\cdot 10^{-5}$	0.314	0.069	92.5
	40	0.249	$3.03\cdot 10^{-4}$	0.362	0.103	
	55	0.229	$1.85\cdot 10^{-3}$	0.410	0.150	
	70	0.173	$6.66\cdot 10^{-3}$	0.424	0.195	
	85	0.124	$1.41\cdot 10^{-2}$	0.396	0.209	
WC+V	25	0.346	$5.52\cdot 10^{-6}$	0.420	0.080	74.7
	40	0.283	$2.30\cdot 10^{-5}$	0.365	0.079	
	55	0.254	$7.67\cdot 10^{-5}$	0.335	0.082	
	70	0.224	$2.25\cdot 10^{-4}$	0.310	0.085	
	85	0.190	$9.88\cdot 10^{-4}$	0.293	0.098	

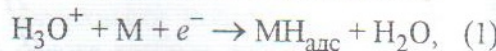
* При $i_K = 50 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$.

бида вольфрама без добавки и с добавкой серебра происходит аномально быстрое увеличение углового тафелевого коэффициента при повышении температуры. Для объяснения этого результата необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные исследования.

Реальная энергия активации выделения водорода на всех исследованных катодах, A_0 , рассчитанная по температурной зависимости токов обмена, имела достаточно высокие значения (табл. 1), свидетельствующие о кинетическом контроле скорости выделения водорода на данных катодах из раствора кислоты.

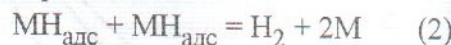
Учитывая значения углового тафелевого коэффициента и высокую энергию активации электродного процесса, можно предположить, что выделение водорода на всех рассмотренных катодах происходит стадийно и наиболее медленной стадией, скорость которой определяет скорость всего электродного процесса, является образование адсорбированных атомов водорода из ионов гидроксония по электрохи-

мической реакции Фольмера [13]:

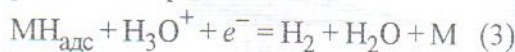


где М — материал катода.

Дальнейшая рекомбинация адсорбированных атомов водорода по реакции Тафеля:



или электрохимическая десорбция по реакции Гейровского:



протекают быстро.

Если для описания адсорбции атомов водорода применить линейную изотерму Ленгмюра [14] и учесть, что активность воды в растворе кислоты практически равна единице, то кинетическое уравнение, описывающее скорость реакции (1), а, следовательно, и всего процесса выделения водорода из кислого раствора на исследованных катодах имеет следующий вид:

$$i_K = i_1 = k_1 a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \theta^{-1} \left(-\frac{\alpha F \eta}{RT} \right), \quad (4)$$

где k_1 — константа скорости реакции (1), $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность ионов гидроксония; θ — степень заполнения поверхности катода адсорбированными атомами водорода; α — коэффициент переноса; F — постоянная Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Из последнего уравнения следует, что угловой тафелевый коэффициент определяется по уравнению:

$$b_K = -2 \frac{RT}{\alpha F}, \quad (5)$$

согласно которому рассчитанные значения b_K соответствуют его экспериментальным значениям при величинах коэффициента переноса, не сильно отличающихся от 0.5. Таким образом, вероятными механизмами выделения водорода из раствора серной кислоты на исследованных катодах являются механизмы Фольмера-Тафеля или Фольмера-Гейровского [13].

Представляло интерес определить состав и морфологию поверхности исследованных ка-

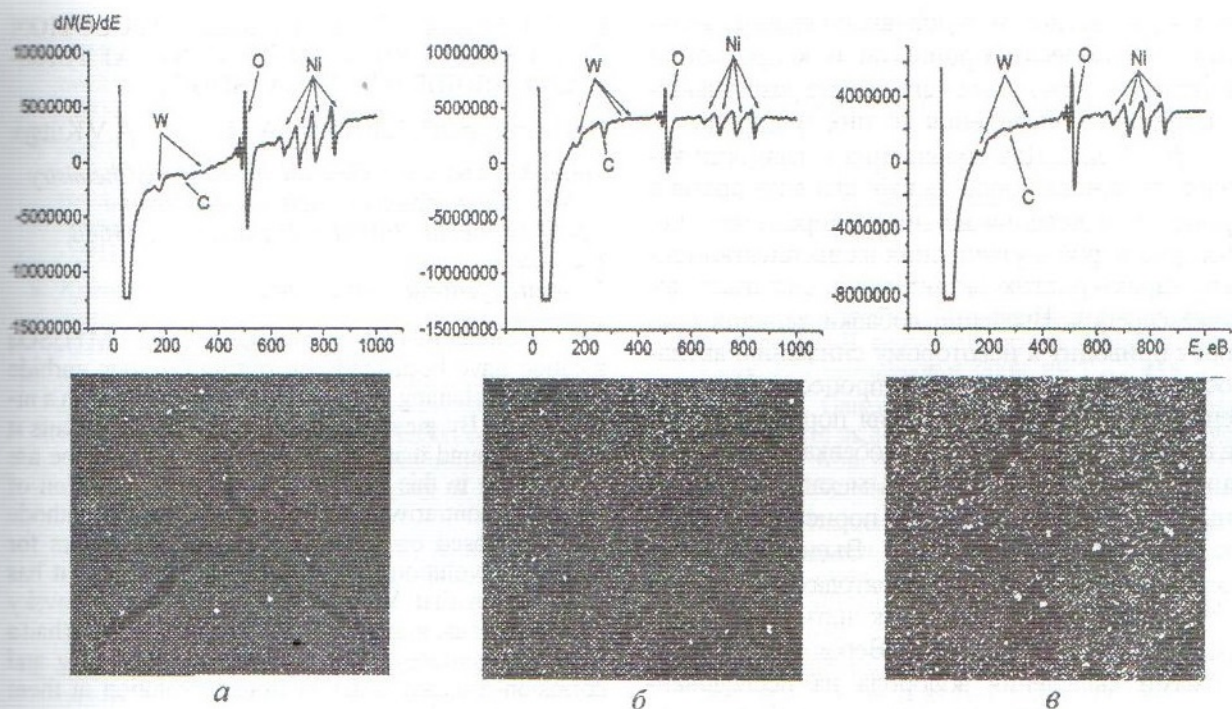


Рис. 4. Оже-электронные спектры и микрофотографии ($\times 300$) поверхности следующих катодов: а — WC после; б — WC+Ag до; в — WC+Ag после поляризационных измерений.

тодов. На рис. 4 приведены Оже-электронные спектры поверхности некоторых изготовленных катодов до и после поляризационных измерений, а в табл. 2 представлен количественный состав их поверхности. Оказалось, что основными элементами на поверхности всех катодов являются кислород и никель, а вольфрам и углерод находятся на ней в значительно меньшем количестве. Очевидно, из-за того, что толщина карбидного покрытия на никелевой се-

тке составляла десятые доли миллиметра, в процессе спекания катодов произошла значительная термодиффузия никеля на их поверхность. Большое количество кислорода на поверхности катодов свидетельствует о том, что элементы на ней находятся в окисленном состоянии.

Характерно, что содержание углерода на поверхности катодов до поляризационных измерений значительно превышает его содержание после этих измерений. По-видимому, в процессе отжига происходило разложение поливинилового спирта и образование углерода, скорее всего, в виде сажи, которая слабо удерживалась поверхностью катодов, и поэтому осыпалась при выделении на катодах водорода.

Микрофотографии поверхностей некоторых из приготовленных катодов свидетельствуют о большой их шероховатости и развитости (рис. 4). Добавление порошка серебра к порошку карбида вольфрама существенно не меняет морфологию поверхности катодов. Важно то, что морфология поверхности катодов до и после поляризационных измерений практически одинаковая, следовательно, полученные

Таблица 2

Количественный состав поверхности катодов (% ат.)

Элемент	Катод		
	WC*	WC+Ag**	WC+Ag*
W	4.31	4.78	6.28
C	1.37	12.08	1.20
O	64.18	53.62	63.24
Ni	30.14	29.52	29.28

* После, ** до поляризационных измерений.

катоды, в частности, с добавкой серебра, являются механически прочными и коррозионно стойкими, в результате чего они не разрушаются в процессе выделения на них водорода.

ВЫВОДЫ. Для повышения активности катодов на основе порошка карбида вольфрама в процессе выделения на них водорода из кислых растворов и улучшения их эксплуатационных характеристик может использоваться добавка серебра. Введение добавки ванадия наоборот приводит к некоторому снижению активности таких катодов в этом процессе. Изготовление катодов путем спекания порошка карбида вольфрама, в том числе, с добавками серебра и ванадия, позволяет получать механически прочные и коррозионно стойкие пористые электроды с развитой поверхностью. Выделение водорода на всех рассмотренных катодах из раствора серной кислоты протекает с кинетическим контролем скорости процесса. Вероятными механизмами выделения водорода на исследованных катодах являются механизмы Фольмера-Тафеля или Фольмера-Гейровского.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ З РОЗЧИНУ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ НА КАТОДАХ НА ОСНОВІ КАРБІДУ ВОЛЬФРАМУ

Ф.Д.Манілевич*, Л.Х.Козін, О.І.Лісогор, А.В.Куцый

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна,
* e-mail: fedor@ionc.kar.net

Спеканням порошку монокарбіду вольфраму, в тому числі з добавками срібла та ванадію, на нікелевій сітці виготовлені катоди для виділення водню з 1 М розчину H_2SO_4 . За допомогою поляризаційних вимірювань встановлено, що найбільш активні в даному електродному процесі катоди з добавкою срібла. Введення добавки ванадію, навпаки, привело до деякого зниження активності таких катодів. На основі розрахованих значень кінетичних параметрів виділення водню показано, що імовірно його механізмами на всіх досліджених катодах є механізми Фольмера-Тафеля або Фольмера-Гейровського. Одержані катоди мали розвинену поверхню і були механічно міцними та корозійно стійкими при виділенні на них водню з розчину кислоти.

Ключові слова: водень, виділення з розчину кислоти, карбід вольфраму, електрокаталіз.

REGULARITIES OF HYDROGEN EVOLUTION FROM SULPHURIC ACID SOLUTION AT TUNGSTEN CARBIDE BASED CATHODES

F.D.Manilevich*, L.F.Kozin, A.I.Lisogor, A.V.Kutsyi

Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine,

* e-mail: fedor@ionc.kar.net

Cathodes for hydrogen evolution from 1 M H_2SO_4 solution have been made by fritting tungsten carbide powder, containing silver and vanadium dopes, on a nickel mesh. By means of polarization measurements it has been found that the cathodes with silver dope are most active in this electrode process. The addition of vanadium contrariwise led to some decrease in cathode activity. Based on calculated kinetic parameters for hydrogen evolution at all investigated cathodes it has been shown that VolmerTafel or VolmerHeyrovsky mechanisms are most possible. The made cathodes had a developed surface and were mechanically strong and corrosion-resistant under hydrogen evolution at them from the acid solution.

Key words: hydrogen, evolution from acid solution, tungsten carbide, electrocatalysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013.
2. Тарасевич М.Р., Жутаева Г.В. Электрокатализ тугоплавкими соединениями // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1985. -22. -С. 140-204.
3. Цирлина Г. А., Петрий О.А. Электрохимия карбидов // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1987. -24. -С. 154-206.
4. Tomas-Garsia A.L., Li Q., Jensen J.O., Bjerrum N.J. High surface area tungsten carbides: synthesis, characterization and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction in phosphoric acid at elevated temperatures // Int. J. Electrochem. Sci. -2014. -9, N 2. -P.1016-1032.
5. Zheng H., Huang J., Wang W., Ma C. Preparation of nano-crystalline tungsten carbide thin film electrode and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution // Electrochem. Commun. -2005. -7, N 10. -P. 1045-1049.
6. Harnisch F., Sievers G., Schröder U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions // Appl. Catal. B: Environmental. - 2009. - 89, N 3-4. - P. 455-458.

7. Ham D.J., Ganesan R., Lee J.S. Tungsten carbide microsphere as an electrode for cathodic hydrogen evolution from water // *Int. J. Hydrogen Energy*. -2008. -33, N 23. -P. 6865–6872.
8. Mund K., Richter G., v.Sturm F. Aktivitätsvergleich an katalysatoren für saure brennstoffzellen und entwicklung einer Ag-WC-elektrode für die H₂-oxydation // *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* -1971. -36. -P. 439–453.
9. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. -СПб.: Иван Федоров, 2003.
10. Manilevich F.D., Kozin L.F., Mashkova N.V., Kutsyi A.V. Regularities of hydrogen evolution on steel cathodes covered with galvanic nickel coatings containing vanadium-pentoxide inclusions // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. -2014. -50, N 2. -P. 178–182.
11. Манилевич Ф.Д., Лисогор А.И., Козин Л.Ф. Закономерности катодного выделения водорода на ванадии и электролитическом сплаве Co–V // *Укр. хим. журн.* -2014. -80, № 9. -С. 47–54.
12. Manilevich F.D., Lisogor A.I., Kozin L.F. Regularities of cathodic hydrogen evolution at an electrolytic Co–V alloy and its components // *Res. Rev. Electrochem.* -2014. -5, N 5. -P. 124–133.
13. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1984.
14. Гилеади Е., Конуэй Б. Поведение промежуточных частиц в электрохимическом катализе // *Современные аспекты электрохимии* / Под ред. Дж.Бокриса, Б.Конуэя. -М.: Мир, 1967. -С. 392–495.
- High surface area tungsten carbides: synthesis, characterization and catalytic activity towards the hydrogen evolution reaction in phosphoric acid at elevated temperatures. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. 9(2): 1016.
5. Zheng H., Huang J., Wang W., Ma C. Preparation of nano-crystalline tungsten carbide thin film electrode and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution. *Electrochem. Commun.* 2005. 7(10): 1045.
6. Harnisch F., Sievers G., Schröder U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2009. 89(3–4): 455.
7. Ham D.J., Ganesan R., Lee J.S. Tungsten carbide microsphere as an electrode for cathodic hydrogen evolution from water. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. 33(23): 6865.
8. Mund K., Richter G., v.Sturm F. Aktivitätsvergleich an katalysatoren für saure brennstoffzellen und entwicklung einer Ag-WC-elektrode für die H₂-oxydation. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 1971. 36: 439.
9. Brief handbook of physicochemical quantities. Eds. A.A.Ravdel, A.M.Ponomareva (S-Petersburg: Ivan Fedorov, 2003). [in Russian].
10. Manilevich F.D., Kozin L.F., Mashkova N.V., Kutsyi A.V. Regularities of hydrogen evolution on steel cathodes covered with galvanic nickel coatings containing vanadium-pentoxide inclusions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014. 50(2): 178.
11. Manilevich F.D., Lisogor A.I., Kozin L.F. Regularities of cathodic hydrogen evolution at vanadium and electrolytic alloy Co–V. *Ukr. Chim. Zhurn (Ukr. Chem. J.)*. 2014. 80(9): 47.
12. Manilevich F.D., Lisogor A.I., Kozin L.F. Regularities of cathodic hydrogen evolution at an electrolytic Co–V alloy and its components // *Res. Rev. Electrochem.* 2014. 5(5): 124.
13. Антропов Л.И. Theoretical electrochemistry. (Moscow: Vysh. shk., 1984). [in Russian].
14. Gilcadi E., Conway B.E. The behavior of intermediates in electrochemical catalysis. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Eds. J.O.M.Bockris, B.E.Conway. (London: Butterworth, 1964).

REFERENCES

Поступила 24.03.2016

В.С.Кублановский*, В.Н.Никитенко

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ РЕОРГАНИЗАЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03680, Украина

* e-mail: kublan@ukr.net

Рассчитаны полная энергия реорганизации системы ($\lambda_{\text{п}}$) и ее составляющие — энергии реорганизации растворителя ($\lambda_{\text{р}}$) и перестройки внутренней координационной сферы реагирующих гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) ($\lambda_{\text{ж}}$) в широком интервале pH. Вычисленные значения энергий $\lambda_{\text{р}}$ и $\lambda_{\text{ж}}$ комплексов $[\text{Pd}(\text{heida})]$ и $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ согласуются с теорией Догонадзе–Кузнецова. Впервые экспериментально по вольт-амперным зависимостям, построенным в “маркусовских” координатах, определена зависимость $\lambda_{\text{п}}$ от ионного состава и температуры электролита. Значения $\lambda_{\text{п}}$ восстановления координационных ионов, полученные экспериментально, хорошо коррелируют с расчетными данными.

Ключевые слова: гидроксэтилиминодиацетатные комплексы палладия (II), энергия активации реакции перехода, энергии реорганизации системы, реорганизации растворителя, перестройки внутренней координационной сферы реагирующих комплексов.

ВВЕДЕНИЕ. Исследованию кинетики и механизма электровосстановления комплексонатов палладия (II) в последнее время уделяется значительное внимание [1–8]. Это обусловлено тем, что электрохимические палладиевые покрытия обладают уникальными физико-химическими, механическими свойствами и широко используются на практике в качестве функциональных покрытий.

Энергия реорганизации и энергия активации реакции перехода являются фундаментальными характеристиками электродного процесса. К энергетическим параметрам электрохимического процесса следует отнести: полную энергию реорганизации системы (энергию реорганизации растворителя и энергию перестройки внутренней координационной сферы реагирующего электрохимически активного комплекса (ЭАК)), энергию активации процесса (всех отдельных его стадий) и ее зависимость от потенциала и перенапряжения. При этом надо различать, кроме обычного (классического), безбарьерный и безактивационный разряды. Однако данные фундаментальные характеристи-

ки электрохимического процесса не всегда можно определить экспериментально. Поэтому исследование энергетических характеристик электрохимического процесса, их связи с кинетическими стадиями представляет на современном этапе значительный научный интерес, поскольку расширяет представления об элементарном акте переноса электрона и механизме электродного процесса.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Фактическая энергия активации ($A_{\text{р}}$) электрохимического процесса пропорциональна перенапряжению ΔE соответствующей электрохимической реакции и определяется разностью энергий исходного и конечного состояний исследуемой системы. Энергия реорганизации системы ($\lambda_{\text{п}}$) характеризуется природой растворителя, радиусом реагирующей частицы, изменением ее заряда, константой устойчивости комплексного иона и температурой раствора.

Электродные процессы относятся к гетерогенным химическим реакциям, протекающим на границе раздела фаз электрод—электролит, и сопровождающимся переносом заряда

через эту границу. В современных теориях переноса электрона основную роль в формировании Франк–Кондоновского барьера играет полная энергия реорганизации системы (λ_{Π}), состоящая из суммы энергии реорганизации растворителя (λ_p) и энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующего комплексного иона $\lambda_{(K)}$:

$$\lambda_{\Pi} = \lambda_p + \lambda_{(K)}. \quad (1)$$

При гетерогенном восстановлении ионов происходит переполяризация растворителя и перестройка параметров внутренней сферы разряжающегося координационного иона, то есть электрохимически активного комплекса (ЭАК). Основным моментом теории реорганизации растворителя является рассмотрение квантово-механического переноса электрона через границу металл–раствор в рамках адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера [9]. В теории реорганизации растворителя определяющая роль отводится распределению диполей растворителя вблизи реагирующих частиц.

Полная энергия реорганизации системы λ_{Π} связана с энергией активации реакции перехода уравнением Маркуса [10, 11]:

$$A_0^{wa} = \frac{(\lambda_{\Pi} + \Delta U_v)^2}{4\lambda_{\Pi}}, \quad (2)$$

где A_0^{wa} — энергия активации элементарного акта (реакции перехода); ΔU_v — тепловой эффект электрохимической реакции, причем $|U_v| \leq \lambda_{\Pi}$.

В качестве объекта исследования выбраны гидроксиэтилиминодиацетатные комплексы палладия (II), поскольку они представляют не только научный, но и практический интерес [8].

Цель работы — определить полную энергию реорганизации системы и ее составляющие — энергии реорганизации растворителя и перестройки внутренней координационной сферы электрохимически активных комплексов при восстановлении палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита в зависимости от pH и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Гидроксиэтилиминодиацетатные ком-

плексы палладия (II) [Pdheida] синтезировали из хлорида палладия (II) по методике [4]. Для исследования использовали электролит состава, моль·л⁻¹: [Pdheida] — $5.00 \cdot 10^{-4}$; H₂heida — $5.00 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0; pH 2.0–7.4.

Методика вольт-амперных измерений подробно описана в работе [4]. Эксперименты проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в атмосфере аргона в интервале температур $(22-60) \pm 0.1$ °C. Рабочий электрод представлял собой торец платиновой проволоки диаметром 1 мм, на который предварительно перед каждым опытом наносили слой палладия из хлоридно-аммонийного электролита [12] при плотности тока $5 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 20 мин. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Для расчета полной энергии реорганизации системы (λ_{Π}), как следует из уравнения (2), необходимы значения энергии активации реакции перехода A_0^{wa} и теплового эффекта реакции ΔU_v восстановления гидроксиэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II). Величины энергии активации реакции перехода A_0^{wa} 63.4 [13, 14] и $31.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ определены нами экспериментально при pH 2.0 и 7.4 соответственно из зависимости логарифмов токов обмена от обратной температуры (рис. 1). Величину теплового эффекта реакции ΔU_v определяли, исходя из законов тер-

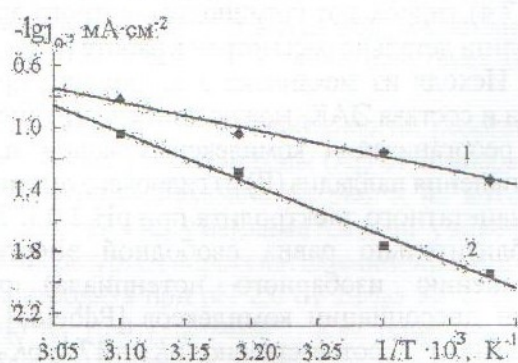


Рис. 1. Зависимости логарифмов тока обмена восстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л⁻¹: [Pdheida] — $5 \cdot 10^{-4}$; H₂heida — $5 \cdot 10^{-2}$; NaClO₄ — 1.0; при pH 7.4 (1) и 2.0 (2) от обратной температуры.

модинамики и принципа Томсона по уравнению [15]:

$$\Delta U_v = nF(E - \frac{RT}{nF} \ln[Pd]^{2+}) + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (3)$$

Равновесный потенциал палладиевого электрода E в исследуемой системе (относительно стандартного водородного электрода) при pH 2.0 и 7.4 равен -0.107 и -0.250 В соответственно. Экспериментально определенное значение изменения равновесного потенциала палладиевого электрода E с температурой оказалось незначительным ($dE/dT = -1.86 \cdot 10^{-3}$ В·град $^{-1}$). Значения теплового эффекта реакции ΔU_v восстановления палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита при pH 2.0 и 7.4, вычисленные по уравнению (3), равны -1.9 и -29.5 кДж·моль $^{-1}$ соответственно. Подставляя в уравнение (2) экспериментально полученные значения энергии активации реакции перехода A_0^{wa} и теплового эффекта реакции ΔU_v , мы нашли, что полная энергия реорганизации восстановления палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита при pH 2.0 и 7.4 составляет 257.4 и 180.2 кДж·моль $^{-1}$.

Электрохимически активной формой комплексов (ЭАК), принимающих непосредственное участие в реакции перехода восстановления палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита при pH 2.0 и 7.4 являются комплексы $[Pdheida]$ и $[Pd(heida)_2]^{2-}$ [6]. Механизм электрохимического восстановления палладия (II) из кислого (pH 2.0) и нейтрального (pH 7.4) гидроксэтилиминодиацетатного электролита детально рассмотрен в работе [6].

Исходя из механизма электродного процесса и состава ЭАК, можно считать, что энергия реорганизации комплексных ионов восстановления палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита при pH 2.0 и 7.4 приблизительно равна свободной энергии (изменению изобарного потенциала) реакции диссоциации комплексов $[Pdheida]$ и $[Pd(heida)_2]^{2-}$ соответственно ($pK_1 = 17.1$; $pK_2 = -23.7$ [16]). Отсюда вычисленные значения энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующих комплексов $[Pdheida]$ и $[Pd(heida)_2]^{2-}$ равны 96.6 и 133.9 кДж·моль $^{-1}$.

Значения энергии реорганизации раство-

рителя (λ_p) в гидроксэтилиминодиацетатном электролите при pH 2.0 и 7.4, определенные по уравнению (1), составляют 160.8 и 46.3 кДж·моль $^{-1}$. Вычисленные значения энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующих комплексов $[Pdheida]$ и $[Pd(heida)_2]^{2-}$ 96.6 и 133.9 кДж·моль $^{-1}$ и энергии реорганизации растворителя (λ_p) в гидроксэтилиминодиацетатном электролите при pH 2.0 и 7.4 160.8 и 46.3 кДж·моль $^{-1}$ соответственно согласуются с теорией Догонадзе-Кузнецова.

Значение полной энергии реорганизации восстановления палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита определяли также экспериментально из электрохимических данных, полученных в результате обработки стационарных ΔE , j -кривых (рис. 2) по уравнению [15]:

$$[RT(\ln j_k - \ln k_0)]^{1/2} = 1/2 \cdot \lambda_n^{1/2} + \frac{nF}{2\lambda_n^{1/2}} \cdot \Delta E, \quad (4)$$

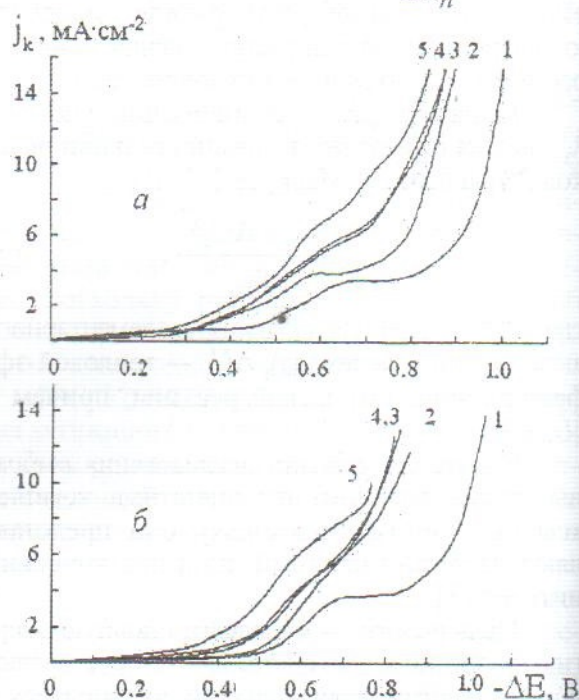


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита, содержащего, моль·л $^{-1}$: $[Pdheida]$ — $5 \cdot 10^{-4}$; H_2heida — $5 \cdot 10^{-2}$; $NaClO_4$ — 1.0, при pH 2.0 (a), скорости развертки потенциала 0.001 В·с $^{-1}$ и температуре, °C: 22 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4); 60 (5); pH 2.0–7.4 (б), скорости развертки потенциала 0.001 В·с $^{-1}$ и температуре 22 °C (1–5).

где k_0 — константа скорости катодного процесса при стандартном потенциале; остальные обозначения общепринятые.

Вычисленные значения кинетических параметров восстановления палладия (II) из гидроксипалимидиноацетатного электролита представлены в таблице.

Кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из гидроксипалимидиноацетатного электролита ($C_{Pd^{2+}}/C_{H_2heida} = 1:100$; pH 2.0–7.4)

$t, ^\circ C$	pH	b_k, V	α'	$-\lg j_0$	$\lg j_d$
				мА·см ⁻²	
22	2.0	0.211	0.28	1.94	0.55
30	2.0	0.214	0.28	1.76	0.61
40	2.0	0.242	0.26	1.29	0.71
50	2.0	0.259	0.25	1.04	0.79
		0.232 ± 0.019	0.27 ± 0.01		
22	2.0	0.211	0.28	1.94	0.55
22	3.4	0.211	0.28	1.90	0.79
22	4.6	0.228	0.27	1.65	0.78
22	6.0	0.265	0.22	1.58	0.77
22	7.4	0.240	0.25	1.34	0.60
		0.231 ± 0.017	0.25 ± 0.03		
22	7.4	0.240	0.25	1.34	0.60
30	7.4	0.248	0.24	1.16	0.80
40	7.4	0.258	0.24	1.04	0.85
50	7.4	0.285	0.22	0.82	0.99
		0.240 ± 0.019	0.24 ± 0.01		

Экспериментальные $\Delta E, j$ -кривые электровосстановления палладия (II) из гидроксипалимидиноацетатного электролита при pH 2.0 и 7.4 (рис. 2), обработанные в соответствии с уравнением (4) в координатах $[RT(\ln j_k - \ln k_0)]^{1/2} - \Delta E$, приведены на рис. 3.

Значения полной энергии реорганизации системы, вычисленные по величинам отрезков $\lambda_{\pi}^{1/2}/2$, отсекаемых функцией $[RT(\ln j_k - \ln k_0)]^{1/2} = f(\Delta E)$ на оси ординат, в исследуемом электролите при pH 2.0 и 7.4 и температуре 22 °C равны 276.8 и 212.0 кДж·моль⁻¹ соответственно. Аналогичным образом по данным рис. 3 определены значения полной энергии реорганизации системы (λ_{π}) восстановления гидроксипалимидиноацетатных комплексов палла-

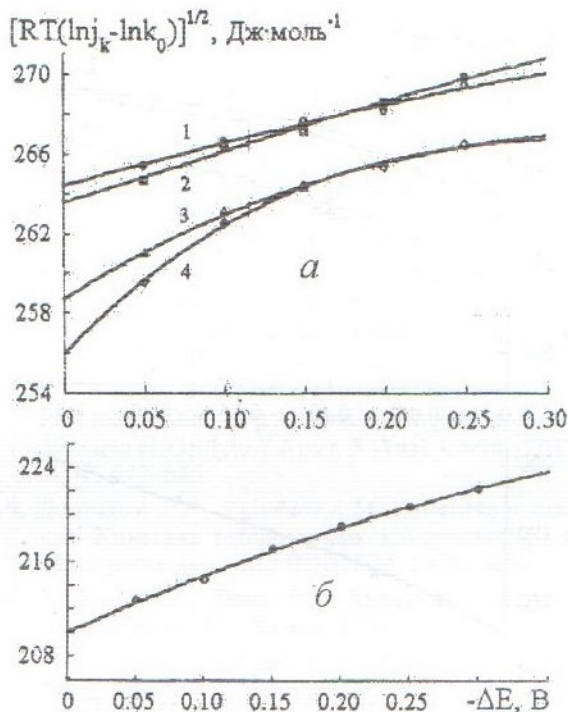


Рис. 3. Зависимость функции $[RT(\ln j_k - \ln k_0)]^{1/2}$ от перенапряжения в гидроксипалимидиноацетатном электролите, содержащем, моль·л⁻¹: [Pdheida] — $5 \cdot 10^{-4}$; H_2heida — $5 \cdot 10^{-2}$; $NaClO_4$ — 1.0, при pH 2.0 (a), 7.4 (б) и температуре, °C: 22 (1); 30 (2); 40 (3); 50 (4).

дия (II) при температурах 30, 40 и 50 °C. Зависимость полной энергии реорганизации системы (λ_{π}) от перенапряжения ΔE при температурах 22, 30, 40 и 50 °C представлена на рис. 4. Результаты, полученные расчетным и экспериментальным методами, достаточно хорошо совпадают, что свидетельствует об их достоверности.

Зависимость полной энергии реорганизации исследуемой системы (λ_{π}) от температуры электролита показана на рис. 5, из которого видно, что λ_{π} уменьшается при увеличении температуры гидроксипалимидиноацетатного электролита при pH 2.0 от 22 до 50 °C примерно на 16.0 кДж·моль⁻¹. Как показывают результаты расчетов, в нейтральном электролите (pH 7.4) полная энергия реорганизации исследуемой системы практически не зависит от температуры.

В соответствии с вычисленными данными полная энергия реорганизации системы

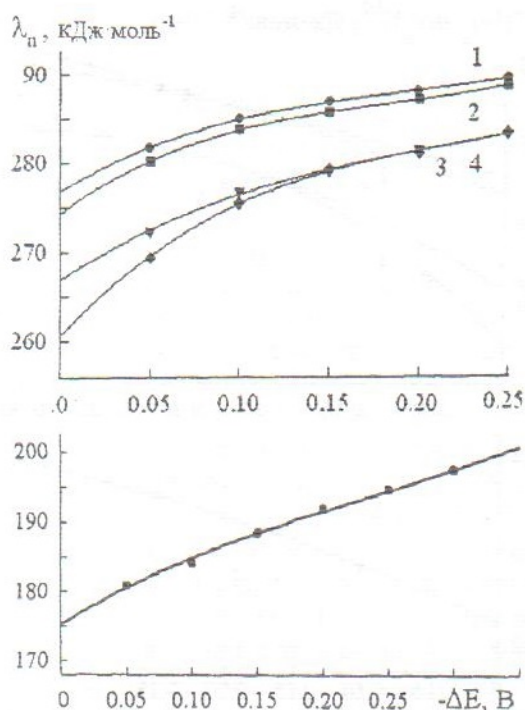


Рис. 4. Зависимость полной энергии реорганизации системы $\lambda_{\text{п}}$ от перенапряжения ΔE в гидроксиэтилминодиацетатном электролите палладирования при pH 2.0 (а), 7.4 (б) и температуре, °C: 22 (1); 35 (2); 40 (3); 50 (4).

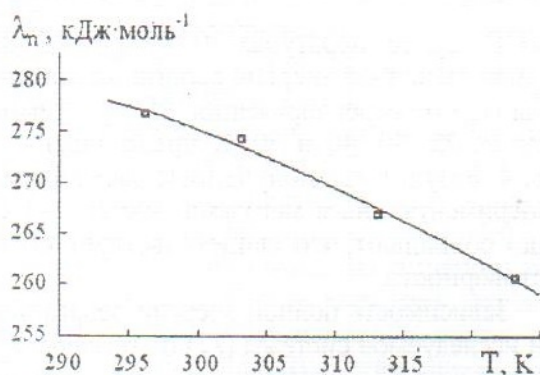


Рис. 5. Зависимость полной энергии реорганизации системы в гидроксиэтилминодиацетатном электролите палладирования при pH 2.0 от температуры.

$\lambda_{\text{п}}$ восстановления гидроксиэтилминодиацетатных комплексов палладия(II) из исследуемого электролита при повышении pH от 2.0 до 7.4 уменьшается примерно на 77 кДж·моль⁻¹, что согласуется с экспериментом (101 кДж·моль⁻¹). Это обусловлено, вероятно, измене-

нием состава реагирующих комплексов (ЭАК) и, следовательно, значений энергии реорганизации внутренней координационной сферы реагирующих комплексов $[\text{Pdheida}]$ и $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ и энергии реорганизации растворителя в гидроксиэтилминодиацетатном электролите при pH 2.0 и 7.4 соответственно.

ВЫВОДЫ. Рассчитаны полная энергия реорганизации системы, энергии реорганизации растворителя и перестройки внутренней координационной сферы реагирующих комплексов $[\text{Pdheida}]$ и $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ в зависимости от pH раствора. Вычисленные значения энергии реорганизации растворителя и энергии реорганизации внутренней координационной сферы комплексов $[\text{Pdheida}]$ и $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ согласуются с теорией Догонадзе–Кузнецова.

Впервые определена зависимость полной энергии реорганизации системы от ионного состава и температуры электролита. Наблюдается хорошее соответствие экспериментально определенных значений полной энергии реорганизации восстановления комплексов $[\text{Pdheida}]$ и $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ и данных расчета.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГІЇ РЕОРГАНІЗАЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ ГІДРОКСИЕТИЛІМІНОДІАЦЕТАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ (II)

В.С.Кублановський*, В.М.Нікітенко

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. ака-
деміка Палладіна, 32–34, Київ, 03680, Україна
*e-mail: kublan@ukr.net

Розраховано повну енергію реорганізації системи ($\lambda_{\text{п}}$) та її складові — енергії реорганізації розчинника ($\lambda_{\text{р}}$) та перебудови внутрішньої координаційної сфери реагуючих гідроксиетилімінодиацетатних комплексів паладію(II) ($\lambda_{\text{к}}$) в широкому інтервалі pH. Обчислені значення енергій $\lambda_{\text{р}}$ та $\lambda_{\text{к}}$ комплексів $[\text{Pdheida}]$ і $[\text{Pd}(\text{heida})_2]^{2-}$ узгоджуються з теорією Догонадзе–Кузнецова. Уперше експериментально з вольт-амперних кривих, побудованих у “маркусовських” координатах, визначено залежність $\lambda_{\text{п}}$ від іонного складу та температури електроліту. Значення $\lambda_{\text{п}}$ відновлення координаційних іонів, які отримані експериментально, добре корелюють з розрахунковими даними.

Ключові слова: гідроксиетилімінодиацетатні комплекси паладію(II), енергія активації реакції пе-

роходу, енергії реорганізації системи, реорганізації розчинника, перебудови внутрішньої координаційної сфери реагуючих комплексів.

INVESTIGATION OF THE REORGANIZATION ENERGY OF REDUCTION OF PALLADIUM(II) HYDROXYETHYLIMINODIACETATE COMPLEXES

V.S.Kublanovsky*, V.N.Nikitenko

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32–34, Akademik Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

*e-mail: kublan@ukr.net

The total reorganization energy of the system (λ_t) and its components: solvent reorganization energy (λ_s) and first coordination sphere rearrangement energy of reacting palladium(II) hydroxyethyliminodiacetate complexes (λ_c) have been calculated in a wide pH range. The calculated values λ_s and λ_c of the $[Pd(heida)]$ and $[Pd(heida)_2]^{2-}$ complexes agree with the Dogonadze-Kuznetsov theory. The dependence of the total reorganization energy of the system on the ionic composition and temperature of the electrolyte has been determined for the first time from current-potential curves plotted in the "Marcus" coordinates. The values of the total reorganization energy of reduction of coordination ions, obtained experimentally, are in good agreement with calculated data.

Key words: palladium(II) hydroxyethyliminodiacetate complexes, activation energy of electron-transfer reaction, reorganization energy of the system, solvent reorganization energy, first coordination sphere rearrangement energy of reacting complexes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чорненька Н.В. Транс-цис-изомеризация и электрохимические свойства диглицинатных комплексов палладия (II) // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141–147.
2. Кравцов В.И. Кинетика и механизм электровосстановления комплексов палладия (II) // Электрохимия. -2004. -40, № 12. -С. 1494–1502.
3. Чорненька Н.В., Никитенко В.Н. Синтез, идентификация, изомеризация и электрохимические свойства транс- и цис-диглицинатных комплексов палладия (II) // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 1. -С. 48–52.
4. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Электровосстановление бис-иминодиацетатных комплексов палладия (II) на палладиевом элект-

роде // Там же. -2009. -75, № 7. -С. 56–61.

5. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical properties of palladium (II) *trans*- and *cis*-diglycinate complexes // Electrochim. Acta. -2011. -56. -P. 2110–2115.
6. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Кинетика электровосстановления палладия (II) из гидроксэтилиминодиацетатного электролита // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 5. -С. 47–51.
7. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes // J. Electroanal. Chem. -2013. -699. -P. 14–20.
8. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P. Electrodeposition of palladium coatings from iminodiacetate electrolyte // Amer. J. Anal. Chem. -2013. -4. -P. 642–646.
9. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика и катализ. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. -М.: ВИНТИ, 1978. -Т. 5.
10. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. -М.: Химия, 1973.
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цырлина Г.А. Электрохимия. -М.: Химия, 2006.
12. Каданер Л.И. Электроосаждения благородных и редких металлов. -Київ: Техніка, 1968.
13. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Энергия активации электровосстановления бис-гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) // Укр. хим. журн. -2011. -77, № 5. -С. 38–43.
14. Никитенко В.Н., Руденко К.П. Составляющие энергии активации электровосстановления бис-иминодиацетатных и бис-гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 4 (2). -С. 87–89.
15. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Энергия реорганизации при разряде гидроксэтилиминодиацетатных комплексов палладия (II) // Доп. НАН України. -2014. -№ 3. -С. 126–132.
16. Anderegg G., Malik S.C. Komplexe XLVII. The stability of palladium (II) complexes with aminopolycarboxylate anions // Helv. Chim. Acta. -1976. -59, № 5. -P. 1498–1511.

REFERENCES

1. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Chornenka N.V. *Trans-cis*-isomerization and electrochemical properties of palladium (II) diglycinate complexes. *Dopovidi NAN Ukrainy*. 2003. (11): 141.
2. Kravtsov V.I. Kinetics and mechanism of the electroreduction of palladium (II) complexes. *Russian J. Elektrochem*. 2004. 40: 1494. [in Russian].
3. Chornenka N. V., Nikitenko V.N. Synthesis, identification, isomerization and electrochemical properties of *trans*- and *cis*-diglycinate complexes of pal-

- ladium (II). *Ukr. Khim. Zhurn.* 2006. 72 (1): 48.
4. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P. Electroreduction of palladium(II) bis-iminodiacetate complexes at palladium electrode. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2009. 75: 56. [in Russian].
 5. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical properties of palladium(II) trans- and cis-diglycinate complexes. *Electrochim. Acta.* 2011. 56: 2110.
 6. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P. Kinetics of palladium(II) electroreduction from hydroxyethyliminodiacetate electrolyte. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2012. 78 (5): 47. [in Russian].
 7. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* 2013. 699: 14.
 8. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P. Electrodeposition of palladium coatings from iminodiacetate electrolyte. *Amer. J. Anal. Chem.* 2013. 4: 642.
 9. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. Kinetics and catalysis. Kinetics of heterogeneous reactions in solutions. (Moscow.: VINITI, 1978. 5). [in Russian].
 10. Entelis S.G., Tiger R.P. Kinetics of reactions in a liquid phase. (Moscow.: Khimiya, 1973). [in Russian].
 11. Damaskin B.B., Petrii O.A., Tsyrlina G.A. Elektrochemistry. (Moscow: Khimiya, 2006). [in Russian].
 12. Kadaner L.I. Electrodeposition of noble and rare metals. (Kyiv.: Tekhnika, 1968). [in Russian].
 13. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P. Activation energy of electroreduction of palladium (II) of bis-hydroxyethyliminodiacetate complexes. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2011. 77 (5): 38.
 14. Nikitenko V.N., Rudenko K.P. Components of activation energy in the case of electroreduction of palladium(II) bis-iminodiacetate and bis-hydroxyethyliminodiacetate complexes. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2011. (4): 87.
 15. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N., Rudenko K.P. Determination of reorganization energy in the discharge of palladium (II) hydroxyethyliminodiacetate complexes. *Dopovidi NAN Ukrainy.* 2014. (3): 126.
 16. Anderegg G., Malik S.C. Komplexe XLVII. The stability of palladium(II) complexes with aminopolycarboxylate anions. *Helv. Chim. Acta.* 1976. 59 (5): 1498.

Поступила 20.09.2016

УДК 544.47:544.72

М.О.Ходыкина¹, Е.Д.Першина², К.А.Каздобин^{1*}, Е.К.Трунова¹

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАТИВНОГО ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТА НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ КАОЛИНЕ И АЭРОСИЛЕ

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32–34, Киев, 03680, Украина²Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, просп. академика Вернадского, 38а, Киев, 03680, Украина

* e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua

Комплексом физико-химических методов доказано изменение механизмов и селективности связывания смеси ферментов из природного ферментного препарата *Raphanus sativus* L. Var. *Niger* на каолине и аэросиле. Обнаружено влияние кислотно-основных свойств поверхности носителя на усиление активности ферментного препарата после иммобилизации на неорганическом носителе.

Ключевые слова: пероксидаза, иммобилизация, каолин, аэросил, спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из методов стабилизации ферментов, в том числе пероксидаз, и повышения их активности является иммобилизация на водонерастворимых материалах. Растительные пероксидазы обладают широким спектром субстратной специфичности. Их активность относительно того или иного субстрата обуславливается в первую очередь структурными особенностями фермента и химической природой субстрата [1]. При этом структура субстрата определяет характер его взаимодействия с ферментом и предполагает наличие дифференциации каталитических центров для субстратов различной природы [2].

Природа связывания фермента неорганическими носителями различной структуры должна влиять на физико-химические свойства ферментного препарата. Это имеет как важное фундаментальное, так и практическое значение для создания биосенсоров и регулирования свойств лекарственных препаратов за счет неорганического носителя [3].

Предмет данного исследования — анализ влияния иммобилизации ферментного препарата на физико-химические свойства полученного композита на основе каолина и аэросила, имеющих слоистую и аморфную структуры.

Выбор носителя определяли по структурным различиям, способности удерживать воду на поверхности и наличию протонной проводимости. Исходя из этого, для исследований выбраны каолин и аэросил.

Каолин — один из наиболее распространенных глинистых минералов, имеющих слоистую структуру, главной составляющей которого является каолинит. Поверхность каолинита амфотерна, но ее свойства приближаются к гидрофобным, поскольку она способна удерживать лишь монослой адсорбированной воды. Формирование протонной проводимости каолинита происходит вблизи силикатных центров, а также области рН — устойчивости суспензий минерала и его частичной гидрофобности, связанной с исчезновением заряда на оксидных центрах поверхности. Спектральные исследования поверхности каолинита показывают, что активность поверхностных ОН-групп сильно зависит от их положения, и определяется степенью разупорядочивания поверхности. Точка нулевого заряда для минералов каолина различного происхождения находится в пределах рН 5–7 [4,5].

Аэросил 300 — высокодисперсный, высокоактивный, аморфный, пирогенный диоксид

© М.О.Ходыкина, Е.Д.Першина, К.А.Каздобин, Е.К.Трунова, 2016

кремния с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Он обладает выраженными адсорбционными свойствами, особенно к полярным веществам. Аэросил представляет собой очень чистый аморфный непористый диоксид кремния с размером частиц от 5 до 40 нм. С химической точки зрения все свойства аэросила определяются наличием на его поверхности силанольных Si-OH - и силоксановых Si-O-Si -групп. Количественно преобладают группы силоксана. Они являются причиной в основном инертного характера этой синтетической кремниевой кислоты. Группы силанола придают аэросилу гидрофильные свойства [6].

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Объектом исследования являлся нативный и иммобилизованный на водонерастворимых подложках природный ферментный препарат *Raphanus sativus L. Var. Niger*, выделенный из корнеплода черной редьки. Препарат получали смешиванием 3 г растительной массы с 25 г стеклянных гранул (размер 0.25 мм) и 7 мл фосфатного буфера (рН 6.86) и растиранием в течение 5 мин. Значения рН выделения ферментного препарата выбирали в соответствии с рН максимальной активности пероксидазы редьки (рН 5–8) [7]. Далее смесь разделяли на 3 части и каждую часть отдельно растирали в фарфоровой ступке в течение 5 мин. Растертую массу объединяли, приливали 6 мл буфера. Выделение препарата проводили в центрифуге СМ-50 на скорости 7000 об/мин. Прозрачную надосадочную жидкость использовали в качестве источника ферментного препарата.

Иммобилизацию проводили из 20 %-го раствора ферментного препарата в фосфатном буфере при рН 6.86. Неорганический носитель массой 10 г заливали приготовленным раствором ферментной смеси объемом 100 мл при температуре 25°C и выдерживали в течение 2 ч на воздухе. Полученный композит отделяли от исходного раствора фильтрованием с последующей сушкой на воздухе в течение 48 ч. Образцы хранили без доступа воздуха в полиэтиленовых контейнерах.

В качестве носителей для иммобилизации ферментного препарата использовали каолин (Глуховецкое месторождение, Украина) сло-

истой структуры, состава: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 35.5$; $\text{SiO}_2 - 62$; $\text{TiO}_2 - 0.4$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.35$; $\text{MgO} - 0.18-0.9$; $\text{CaO} - 0.71$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - 0.18-1.6$ с размером зерна 50–70 нм, а также аэросил-300 (Калушхимпром, Украина) аморфной структуры, состава $\text{SiO}_2 - 99.9\%$.

Компонентный состав нативного и иммобилизованного на неорганических подложках ферментного препарата анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре Analyst 200 Perkin Elmer (США). Исследования проводили из навесок массой 9 г, общий объем системы составлял 10 и 11 мл для нативного и иммобилизованного ферментного препарата соответственно.

рН-Стабильность нативного и иммобилизованного на неорганических подложках ферментного препарата исследовали в 0.5 %-х суспензиях образцов при 25°C в течение 10 мин и при стоянии данных суспензий 1 неделю (Waterproof pH Tester 30 OAKTON EUTECH Instruments, USA).

Соотношение кислотных и основных центров рассчитывали по результатам потенциометрического титрования водных суспензий 0.1 М растворами HCl и NaOH с использованием иономера И-160М, хлоридсеребряного (ЭВЛ-1М 3.1) и стеклянного (ЭС-1) электродов. Титрование проводили в водной среде и в среде индифферентного электролита (1 М раствор KCl). Фоновым раствором служил KCl квалификации х.ч., 0.1 М раствор HCl готовили из фиксана. Навеску образца массой 100 мг заливали водой, после чего готовили суспензию с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ г/л. Общий объем раствора составлял 20 мл. По достижении равновесия в растворе измеряли рН и строили кривые титрования в координатах $E-V_T(\text{pH}-V_T)$, где V_T — объем титранта. Для точного определения V_T в точке эквивалентности (ТЭ) строили дифференциальные кривые титрования в координатах $\Delta^2 E / \Delta^2 V$, представляющие зависимость изменения потенциала (ΔE) от объема добавленного титранта (ΔV). Из кривых титрования определяли полную обменную емкость (ПОЕ). Значения силовых показателей активных центров (pK_a) в воде определяли по линеаризованным кривым титрования в координатах урав-

Таблица 1

Содержание металлов (%) в нативном и иммобилизованном на водонерастворимых подложках ферментном препарате

Подложка	$\text{Fe}^{3+} \cdot 10^{-3}$	$\text{Cu}^{2+} \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni}^{2+} \cdot 10^{-5}$	$\text{Zn}^{2+} \cdot 10^{-4}$
Нативный ферментный препарат	1.85 ± 0.090	1.20 ± 0.060	6.72 ± 0.340	5.38 ± 0.270
Аэросил	0.30 ± 0.015	0.012 ± 0.001	2.40 ± 0.120	1.50 ± 0.075
Каолин	0.77 ± 0.038	0.12 ± 0.006	5.01 ± 0.251	2.90 ± 0.145

Таблица 2

Степень необратимого связывания ионов 3d-металлов, входящих в состав ферментного препарата *Raphanus sativus* L. Var. *Niger* на каолине и аэросиле

Подложка	Необратимое связывание							
	$\text{Fe}^{3+} \cdot 10^{-3}$	%	$\text{Cu}^{2+} \cdot 10^{-4}$	%	$\text{Ni}^{2+} \cdot 10^{-5}$	%	$\text{Zn}^{2+} \cdot 10^{-4}$	%
Каолин	0.84 ± 0.04	45.3	1.04 ± 0.05	86.7	0.98 ± 0.05	14.6	2.06 ± 0.001	38.3
Аэросил	1.26 ± 0.06	68.0	1.14 ± 0.06	98.4	3.29 ± 0.061	48.9	3.50 ± 0.18	65.0

нения Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK}'_{\alpha} + n \lg \alpha / (1 - \alpha),$$

где α — степень диссоциации в данный момент титрования.

По полученным результатам установили соотношение кислотных и основных центров, а также их активность [8].

Активность нативного и иммобилизованного на неорганических подложках ферментного препарата *Raphanus sativus* L. Var. *Niger* определяли по начальной скорости реакции ферментативного окисления гидрохинона ($\tau = 10$ мин). Изменение концентрации гидрохинона в исследуемых системах контролировали фотоколориметрическим методом по реакции с *o*-фенантролином в присутствии ионов Fe^{3+} [9].

За единицу активности принимали количество окисленного субстрата (мкМ), катализированное 1 мл ферментного препарата в течение 1 мин. Активность рассчитывали по формуле:

$$A_{(\text{активность})} = \frac{C \cdot V_1}{V_2 \cdot t},$$

где C — концентрация гидрохинона; V_1 — объем реакционной смеси, л; V_2 — объем раствора ферментного препарата, мл; t — время, мин.

Электронные спектры поглощения раство-

ров нативного ферментного препарата снимали на спектрометре Specord M40 Karl Zeiss Jena ($5000\text{--}11000 \text{ см}^{-1}$) в кварцевых кюветах, $l = 1 \text{ см}$.

Атомно-абсорбционный анализ нативного и иммобилизованного на неорганических подложках ферментного препарата *Raphanus sativus* L. Var. *Niger* обнаружил четыре основных иона металлов (железо (III), медь, никель и цинк), входящих в его состав (табл. 1).

Анализ необратимого связывания по ионам металлов, входящих в состав ферментного препарата, показал симбатную зависимость связывания для ионов 3d-металлов (аэросил > каолин). Наблюдаемая зависимость находится в соответствии со структурой носителя и структурой комплекса, образуемого данным ионом в исходном ферментном препарате. Выявлено, что каолин и аэросил связывают все четыре 3d-катиона (табл. 2). Установлены эквивалентные соотношения иммобилизованных ионов металлов на поверхности неорганических носителей для каолина — $\text{Fe}_{89.8} : \text{Cu}_{9.8} : \text{Ni}_1 : \text{Zn}_{19}$ и аэросила — $\text{Fe}_{40.1} : \text{Cu}_{3.1} : \text{Ni}_1 : \text{Zn}_{9.6}$.

В электронных спектрах поглощения 20 %-го раствора ферментного препарата (рис. 1) зафиксирована полоса поглощения с максимумом при 29920 см^{-1} , который соответствует *d-d*-переходу ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}, {}^2T_{1g}$ иона Fe^{3+} в окта-

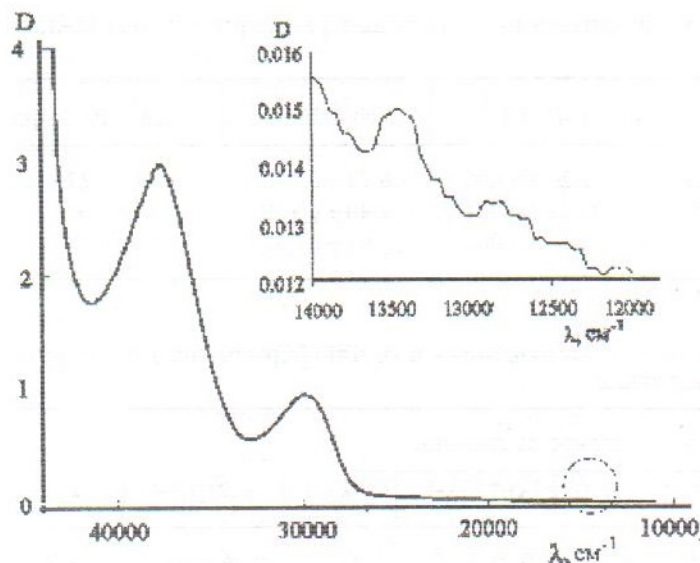


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ферментного препарата *Raphanus sativus* L. Var. *Niger* ($C = 20\%$, $\lambda = 5000-11000 \text{ см}^{-1}$, $l = 1 \text{ см}$), врезка: детализированный ЭСП в области $12000-14000 \text{ см}^{-1}$.

эдрическом окружении. Особенностью поглощения в данном спектре является проявление преимущественно переноса заряда, однако небольшое расщепление дублетных и квартетных состояний при $28736 (^4T_{2g})$ и $30960 (^2A_{2g}, ^2T_{1g}) \text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о формировании низкоспинового комплекса Fe^{3+} группы симметрии O_h [10]. Такой комплекс позволяет осуществлять переходы типа: $\pi L \rightarrow xz, yz (e)$, $\pi L \rightarrow z^2 (a_1)$ и $\pi L \rightarrow x^2-y^2 (b_1)$. Используя модель углового перекрытия и вводя поправку на изменение энергии спин-спаривания (параметр D), обусловленное переходами с переносом заряда лиганд-металл, относительные энергии d -орбиталей можно записать в следующем виде:

$$E(x^2-y^2) = 3e_{\sigma}(As) - (4/3)D;$$

$$E(z^2) = 2e_a(X) + e_{\sigma}(As) - (4/3)D;$$

$$E(xz, yz) = 2e_{\pi}(X) + 2e_{\pi}(As) + (2/3)D;$$

$$E(xy) = 4e_{\pi}(As) + (2/3)D.$$

Таким образом, для железосодержащих частей фермента характерны два типа взаимодействия с поверхностью носителя, обусловленные ковалентным связыванием, а так-

же наличием слабых электростатических взаимодействий на ионогенных группах поверхности при отсутствии стерических трудностей, вызванных типом симметрии комплекса железа.

В ЭСП природного ферментного препарата зафиксирована широкая расщепленная полоса поглощения с максимумом при 13453 см^{-1} , относящимся к $d-d$ -переходу $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ иона Cu^{2+} (рис. 2, врезка). Подобная спектральная картина свидетельствует о наличии в структурном фрагменте фермента 5-координированного медьсодержащего хромофора. На понижение координационного числа меди (II) с 6 до 5 указывает и bathochromный сдвиг основного максимума поглощения ($\sim 12000 \rightarrow 13500 \text{ см}^{-1}$). Вероятно, координационный полиэдр Cu^{2+} соответствует искаженной тригональной бипирамиде (симметрия D_{3h}) [11].

Данный вывод подтверждается наличием в $d-d$ -спектрах трехкратного расщепления $\nu_{\text{макс}}$, что может свидетельствовать о разрешении трех электродипольных состояний иона меди. Разложение указанной полосы на Гауссовы составляющие (рис. 2) позволило обнаружить, что она состоит из трех компонентов, име-

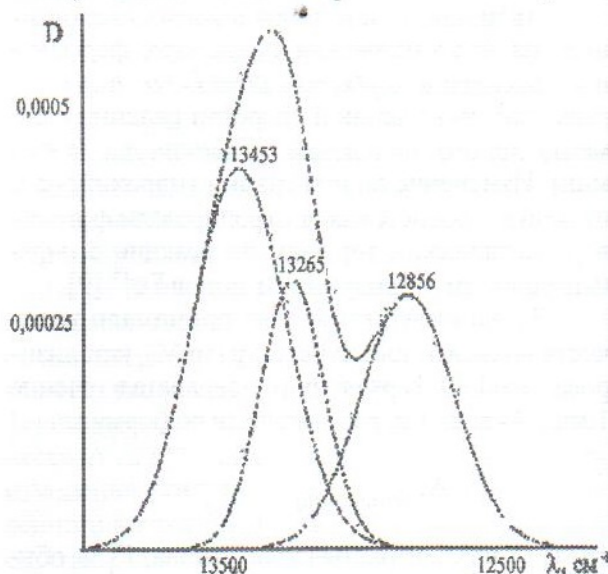


Рис. 2. Нормальное (гауссово) распределение — триплет для Cu^{2+} .

ющих сильную энергетическую полосу (13453 см^{-1}), сопровождаемую более слабыми полосами в области низких частот (13265 и 12856 см^{-1}). Линейная симметрия комплекса и наличие электродипольных состояний увеличивает возможность реализации физической адсорбции, вызванной электростатическим взаимодействием, а также повышает вероятность захвата и сшивания фермента неорганическим носителем.

На ЭСП ферментного препарата в данном частотном диапазоне не удалось обнаружить переходы иона Ni^{2+} из-за его низкой концентрации ($\sim 10^{-5}\%$). Однако доказательством присутствия этого иона, как и иона Zn^{2+} в ферментном препарате, служат данные высокочувствительного атомно-адсорбционного анализа.

Кислотно-основным титрованием установлено соотношение кислотных и основных центров на поверхности носителей до и после иммобилизации (табл. 3), позволившее выявить особенности иммобилизации ферментных препаратов на каолине и аэросиле.

В отличие от аэросила у каолина на поверхности имеются как кислотные, так и основные центры, что объясняется амфотерной поверхностью глинистого минерала, и, вследствие этого, его протонной проводимостью (табл. 3). Присутствие ОН-групп на поверхности носителя создает стерические трудности и препятствует формированию прочных связей с цинк- и железосодержащими молекулами. Так, иммобилизация ферментного препарата на каолине существенно не изменяет структуру его поверхности.

Иная картина наблюдается на поверхности аэросила. Для него характерно наличие только кислотных центров. Такое существенное различие активных центров связано с аморфной структурой носителя. Изменение количества кислотных центров доказывает их участие в иммобилизации медьсодержащих молекул.

Обнаруженная специфика связывания усиливает активность иммобилизованного ферментного препарата относительно исходного пре-

Таблица 3

Количество кислотных и основных центров на поверхности неорганических носителей до и после иммобилизации ферментного препарата (ммоль-экв/г)

Система	$[\text{H}^+]$	$\Delta[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	$\Delta[\text{OH}^-]$
Каолин	0.220 ± 0.011	—	—	—
Каолин + ферм. препарат	0.320 ± 0.016	+0.10	0.200 ± 0.010	+0.20
Аэросил	0.72 ± 0.004	—	0.200 ± 0.010	—
Аэросил + ферм. препарат	0.045 ± 0.002	+0.06	0.110 ± 0.006	—

парата и композита на его основе. Так, на каолине активность увеличивается в 1,2, а на аэросиле — в 4 раза.

ВЫВОДЫ. На основании комплекса физико-химических исследований доказано изменение механизма и селективности связывания смеси ферментов из природного ферментного препарата *Raphanus sativus* L. Var. *Niger* на каолине и аэросиле. Обнаружено влияние кислотных и основных свойств поверхности носителя на усиление активности ферментного препарата после иммобилизации на неорганическом носителе. Установленная специфика связывания усиливает активность иммобилизованного ферментного препарата относительно исходного препарата. Изменение природы подложки приводит к изменению активности композитов на его основе.

СТАБІЛІЗАЦІЯ НАТИВНОГО ФЕРМЕНТНОГО ПРЕПАРАТУ НА НЕОРГАНІЧНИХ НОСІЯХ КАОЛІНІ ТА АЕРОСИЛІ

М.О.Ходикіна¹, К.Д.Першина², К.О.Каздобін^{1*}, О.К.Трунова¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім В.І.Вернадського НАН України, просп. академіка Палладіна, 32–34, Київ, 03680, Україна

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, просп. академіка Вернадського, 38а, Київ, 03680, Україна

* e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua

На підставі комплексу фізико-хімічних досліджень механізму і селективності зв'язування суміші ферментів з ферментного препарату *Raphanus sativus* L. Var. *Niger* на каоліні і аеросилі доведено особливості механізмів зв'язування. Виявлено

вплив кислотно-основних властивостей поверхні носія на посилення активності ферментного препарату після іммобілізації на неорганічний носій. Встановлена специфіка зв'язування посилює активність іммобілізованого ферментного препарату відносно вихідного препарату. Зміна природи підкладки приводить до зміни активності композитив на його основі.

Ключові слова: пероксидаза, іммобілізація, каолін, аеросил, спектроскопія.

STABILIZATION OF NATIVE ENZYME PREPARATION ON INORGANIC CARRIERS KAOLIN AND AEROSIL

M.O.Khodykina¹, K.D.Pershina², K.A.Kazdobin^{1*}, E.K.Trunova¹

¹Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Academic Palladin Avenue, 32-34, Kiev, 03680, Ukraine

²Joint Department of Electrochemical Energetics of National Academy of Science of Ukraine, 38a Academic Vernadsky Avenue, Kiev, 03680, Ukraine
* e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua

Based on the study by the complex physical and chemical methods the change in the mechanism of selectivity and binding enzymes mixture of enzyme preparation *Raphanus sativus* L. Var. *Niger* on kaolin and aerosil are shown. The influence of acid-base properties of the carrier surface on the enhancement of the activity of the enzyme preparation after immobilization on an inorganic support is found. Determined binding specificity enhances the activity of the immobilized enzyme preparation with respect to the original drug. Changing the nature of the substrate causes a change in the activity of composites thereof.

Key words: peroxidase, immobilization, kaolin, aerosil, spectroscopy.

ЛИТЕРАТУРА

1. Singh R.K., Tiwari M.K., Singh R. et al. From Protein Engineering to Immobilization: Promising Strategies for the Upgrade of Industrial Enzymes // Int. J. Mol. Sci. -2013. -14. -P. 1232-1277.
2. Mateo C., Palomo J., Fernandez-Lorente G. et al. Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques // Enzyme Microb. Tech. -2007. -40. -P. 1451-1463.
3. Hui Y., Li N., Wei Y.-L., Jun-Jie Zhu A. H₂O₂ Bio-

- sensor Based on Immobilization of Horseradish Peroxidase in a Gelatin Network Matrix // Sensors. -2005. -5. -P. 277-283.
4. Kazdobin K.A., Pershina K.D., Kokhanenko V.V. et al. Nature of the Conductivity of Kaolin under Hydration and Mechanochemical Activation // Surf. Eng. Appl. Electrochem. -2014. -50, № 1. -P. 94-99.
5. Tombacz E., Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite // Appl. Clay Science. -2006. -34. -P. 105-124.
6. Patel R.P., Purohit N.S., Suthar A.M. An Overview of Silica Aerogels // Int. J. Chem. Tech. Res. -2009. -1, № 4. -P. 1052-1057.
7. Methods of Biochemical Analysis / Ed. D.Glick. -New-York; London: Intersc. Publ. Inc., 1954. -P. 357-425. -Vol. 1.
8. Вяткина О.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А. Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде // Укр. хим. журн -2006. -72, № 7. -С. 19-24.
9. Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И. Химический анализ производственных сточных вод. -М.: Химия, 1974.
10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
11. Comprehensive coordination chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds / Ed. G.Wilkinson. -Pergamon Books Ltd, 1987. -Vol. 5.

REFERENCES

1. Singh R.K., Tiwari M.K., Singh R., Lee J.-K. From Protein Engineering to Immobilization: Promising Strategies for the Upgrade of Industrial Enzymes. Int. J. Mol. Sci. 2013. 14: 1232.
2. Mateo C., Palomo J., Fernandez-Lorente G., Guisan J.M., Fernandez-Lafuente R. Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques. Enzyme Microb. Tech. 2007. 40: 1451.
3. Hui Y., Li N., Wei Y.-L., Jun-Jie Zhu. A H₂O₂ Biosensor Based on Immobilization of Horseradish Peroxidase in a Gelatin Network Matrix. Sensors. 2005. 5: 277.
4. Kazdobin K.A., Pershina K.D., Kokhanenko V.V., Maslyuk L.N., Zapol'skii A.K. Nature of the Conductivity of Kaolin under Hydration and Mechanochemical Activation. Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. 50(1): 94.
5. Tombacz E., Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. Appl. Clay Science. 2006. 34: 105.

6. Patel R.P., Purohit N.S., Suthar A.M. An Overview of Silica Aerogels. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 2009. 1(4): 1052.
7. Glick D. *Methods of Biochemical Analysis*. (NY: Intersc. Publ. Inc., 1954).
8. Vyatkina O.V., Pershina K.D., Kazdobin K.A. The nature of acid-base and catalytic activity of montmorillonite in aqueous medium. *Ukr. Chem. J.* 2006. 72(7): 19.
9. Lurie Y.Y., Rybnikov A.I. *Chemical analysis of industrial wastewater*. (Moscow: Chemistry, 1974). [in Russian].
10. Liver E. Inorganic electronic spectroscopy. (Moscow: Mir, 1987). [in Russian].
11. Wilkinson G. *Comprehensive coordination chemistry. The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds* (Pergamon Books Ltd, 1987).

Поступила 14.09.2016

Науковій раді НАН України з проблеми "Неорганічна хімія" – 60 років (історичний експурс)

Світлої пам'яті С.В.Волкова

Понад 60 років при Відділенні хімії НАН України працює наукова рада НАН України з проблеми "Неорганічна хімія". Її головним завданням є сприяння у визначенні пріоритетних напрямів досліджень та здійснення координації робіт у галузі неорганічної хімії, що виконуються в колективах хімічних інститутів НАН України, на хімічних кафедрах вищих учбових та інших відомчих закладів України.

Координація наукової діяльності в Україні в області хімії до 1953 року проводилася, головним чином, у рамках республіканських секцій Ради з координації наукової діяльності Академії наук СРСР і здійснювалася без розмежування по конкретним проблемам. Вже на той час назріла необхідність у плануванні і координації наукової діяльності з окремих проблем у республіках, що дозволило б повніше оцінити стан даної проблеми і завдання на майбутнє, намітити основні напрямки науково-дослідних робіт для їх розвитку в цілому. Трохи раніше Радою з координації наукової діяльності АН СРСР було заявлено про доцільність організації щорічних виїзних сесій в академіях союзних республік. У жовтні 1952 року Відділення хімічних наук АН УРСР провело таку сесію в Ташкенті разом з АН Узбецької РСР і представниками міністерств і відомств інших республік, що стало першим позитивним прикладом.

На I Українській республіканській нараді з неорганічної хімії (Київ, 1953 р.), ініціатором якої виступив Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР (ІЗНХ) разом з Головним управлінням вищих і середніх спеціальних навчальних закладів Міністерства культури УРСР, було прийнято рішення організувати при вченій раді ІЗНХ Комісію з координації досліджень в області неорганічної хімії в Україні за участю іногородніх представників. Згодом, у 1955–1956 роках, її було реорганізовано у наукову раду АН УРСР з проблеми "Неорганічна хімія". Комісії було доручено координувати роботи з проблем в області хімії комплексних сполук, хімії і технології рідкісних металів, хімічної переробки мінеральних солей, колоїдної, аналітичної хімії, очищення питних і стічних вод, гідрометалургії, електрохімії розплавлених солей, корозії металів, тобто в усіх напрямках досліджень, що велися в ІЗНХ, а також в інших наукових ус-

тановах хімічного профілю. Були визначені найважливіші наукові напрямки і теми, націлені на технічний прогрес народного господарства країни. Основними завданнями комісії були: обговорення наукової та практичної актуальності тематики та придатності методів дослідження для вирішення поставлених задач; допомога хімікам-неорганікам у виборі тем наукових досліджень, складання перспективних планів, розробка та рішення спільними зусиллями вчених республіки комплексних народногосподарських проблем, організація семінарів, конференцій, виїзних сесій, шкіл.

До першого складу ради з проблеми "Неорганічна хімія" увійшли видатні вчені України — академік А.В.Думанський (на той час — директор ІЗНХ), члени-кореспонденти, співробітники ІЗНХ А.К.Бабко, Я.А.Фіалков (голова комісії і ради періоду 1955–1958 років), В.О.Ізбеков, Ю.К.Делімарський, І.А.Шека, професори О.О.Алент'єв (Київський політехнічний інститут), А.М.Голуб (Київський державний університет ім. Шевченка), Є.С.Бурксер (Укргіредмет, Одеський державний університет), М.П.Комарь, В.М. Толмачов (Харківський державний університет), Л.В.Волштейн, К.Н.Михалевич (Львівський політехнічний інститут), Й.Г.Рисс (Дніпропетровський інститут інженерів транспорту) та ін.

З розвитком основних наукових напрямків хімії укрупнювалися старі і створювалися нові інститути, зазнавали змін і ради. Це стосувалося і пріоритетної тематики, і персонального складу, і навіть назв.

У 1958–1961 роках головою Ради з неорганічної та аналітичної хімії (тоді рада називалася так) був академік А.К.Бабко — відомий вчений у галузі аналітичної хімії та хімії координаційних сполук. Українські наукові конференції і наради стали проходити досить регулярно (раз у 3 роки) і не тільки з неорганічної хімії в цілому, але й по окремих актуальних напрямках її розвитку: хімії комплексних сполук (до речі, I Українська конференція з хімії комплексних сполук була організована нашим інститутом — ІЗНХ АН УРСР — ще у 1946 році), хімічної переробки мінеральних солей України, отримання металів високої чистоти, термодинаміки і будови розчинів. Наради часто проводилися спільно з Науковою ра-

дою АН СРСР з неорганічної хімії, ВХО ім. Д.І. Менделєєва та іншими організаціями.

У 1961–1975 роках наукова рада з проблеми "Неорганічна хімія" базувалася в Інституті фізичної хімії АН УРСР. Очолював її академік К.Б.Яцимирський — всесвітньо відомий вчений в галузі розробки наукових основ синтезу координаційних сполук, вивчення механізму реакцій комплексоутворення у різних середовищах, розвитку біонеорганічної хімії. А в ІЗНХ працювала в ці роки рада з проблеми "Фізикохімія металургійних процесів виробництва кольорових і рідкісних металів", якою керував член-кореспондент АН УРСР І.А.Шека — спеціаліст саме в галузі фізико-неорганічної хімії та хімічної технології. Починаючи з 1975 року, з розвитком біонеорганічної хімії К.Б.Яцимирський очолював координаційну раду з цієї проблеми, а також секцію біонеорганічної хімії наукової ради АН СРСР. Рада з неорганічної хімії знову стала функціонувати при ІЗНХ під керівництвом І.А.Шеки, але з часом, у 1986–1987 рр., вона була переіменована у наукову раду з проблеми "Синтез і глибоке очищення неорганічних сполук для нової техніки" і залишалась складовою частиною всесоюзної ради з неорганічної хімії. Лише у 1998 році раді знову повернули колишню назву. До її складу в період 70–90 років входили: члени академії наук А.С.Бережний, С.В. Волков, О.В.Городиський, В.В.Климов, А.А.Пашенко, А.Т.Пилипенко, В.В.Стрелко, В.В.Скопченко, В.Д.Присяжний, К.Б.Яцимирський; професори А.М.Андріанов, Є.І.Гладишевський, Б.О.Бовикін, Л.І.Бударін, Н.А.Костроміна, Д.М.Паладе, В.М.Плахотник, Ю.Я.Фіалков та ін.

З 1997 року фактично, а офіційно — з 1998 року і до теперішнього часу головою ради був директор Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України академік С.В.Волков — видатний вчений в галузі неорганічної хімії, засновник наукових шкіл високотемпературної координаційної хімії та фізико-неорганічної хімії. Період у роботі ради під керівництвом С.В.Волкова виявився досить плідним — значно збільшились кількість (щорічно) і географія проведення українських конференцій та виїзних сесій — майже в усіх визначних містах України; розширилась тематика програм наукових заходів сучасними напрямками — нанохімія, гетерогенна-гетерофазна координаційна хімія, новітніми досягненнями у хімії твердого тіла, хімії високотемпературних надпровідників, "зеленої" хімії; склад ради постійно поновлювався молодими талановитими науковцями. На сьогоднішній день 58 відомих вчених у галузі неорганічної хімії з різних

інститутів Національної академії наук і вузів України входять до складу ради, у тому числі академіки — А.Г.Білоус (ІЗНХ НАНУ), Б.В.Гриньов (Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ), Г.Л.Камалов (Фізико-хімічний інститут НАНУ), члени-кореспонденти НАН України — В.М.Беляков, Р.Є.Гладишевський, В.М.Зайцев, В.М.Огенко, В.В.Павлішук, В.І.Пехньо, М.С.Слободяник, П.Є.Стрижак, Л.Л.Товажнянський, біля сорока докторів наук.

За період свого існування, особливо в останні 20 років, і за активного сприяння та участі голови ради академіка С.В.Волкова і членів ради було проведено:

— дев'ятнадцять українських конференцій з неорганічної хімії та дві — з прикладної фізико-неорганічної хімії, в яких або безпосередньо взяли участь вчені з інших країн, або подали спільні доповіді, що є результатом посилення координації їх діяльності, аспіранти і молоді вчені. Починаючи з третьої конференції з неорганічної хімії випускалися тези доповідей, які по суті є квінтесенцією тільки що виконаної наукової роботи, часто навіть ще не опублікованої в журналах, або короткими оглядами напрямків, які активно розвиваються;

— більше тридцяти виїзних сесій ради, програма яких завжди включала доповіді провідних учених України, присвячені дослідженням у нових сучасних напрямках неорганічної та фізико-неорганічної хімії (академіків А.Г.Білоуса, С.В.Волкова, членів-кореспондентів Р.Є.Гладишевського, В.М.Огенка, В.І.Пехньо, професорів Н.П.Єфрешиної, В.М.Кокозея, С.А.Неділька, І.Й.Сейфулліної, О.В.Штеменка та ін.), обговорення важливих хімічних задач і проблем регіону — організатора заходу. Як приклад можна привести ряд виступів саме голови ради — академіка С.В.Волкова, що стосувались суттєвості, сучасного розвитку і втілення концепцій фізико-неорганічної хімії. Його доповіді завжди викликали підвищений інтерес завдяки актуальності тематики, чіткому викладенню матеріалу і ораторському мистецтву. На сесії більш значною мірою, ніж на конференції, створювалась відкрита дискусійна і в той же час дружня атмосфера між її учасниками. Крім того, у програму сесій включалися і активно обговорювались доповіді по підготовлених до захисту докторських дисертаціях, багато з яких згодом успішно захищалися. Постанови і резолюції майже кожного заходу висвітлювались в "Українському хімічному журналі" у вигляді статей або повідомлень у розділі "Інформація. Хроніка".

За останні чотири десятиліття рада була також співорганізатором великої кількості окремих

семінарів і шкіл з актуальних питань неорганічної хімії, серед яких: виїзна сесія наукової ради СРСР, присвячена проблемам біонеорганічної хімії (Краснодар, 1976 р.), IV Нарада з термодинаміки і структури гідроксокомплексів у розчинах (Київ, ІЗНХ АН УРСР, 1986 р.), I Українська конференція з термічного аналізу комплексних сполук (Ужгород, 1987 р.), Українська конференція "Газофазне отримання нових функціональних матеріалів і плівки" (Ужгород, 1989 р.), V Всесоюзна конференція з кристалографії (Львів, 1989 р.), I Всесоюзна школа по сорбційним матеріалам і глибокому очищенню речовин (Ужгород, 1990 р.), IX науково-технічна конференція "Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогенхлоридів" (Ужгород, 1998 р.), I Всеукраїнська конференція "Сучасні проблеми неорганічної хімії", присвячена 165-річчю Київського університету ім. Тараса Шевченка (Київ, 1999 р.), X науково-технічна конференція "Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної електроніки" (Ужгород, 2000 р.), XXI Міжнародна Чугаєвська конференція з координаційної хімії (Київ, 2003 р.). Неодноразово члени ради виїжджали за кордон з доповідями з метою популяризації досліджень, які проводяться з проблем неорганічної хімії в Україні.

Рада здійснює експертну оцінку наукової значущості та актуальності тем, пропонованих організаціям в якості найважливіших для включення їх в плани науково-дослідних робіт хімічних інститутів і кафедр вузів України. Наприкінці кожного року керівники наукових колективів представ-

ляють у раду звіт про найбільш важливі дослідження, впроваджені розробки, публікації. На сесіях ради вони ознайомлюють присутніх з одержаними результатами і планами на майбутнє. З метою більш повної інформації про роботи, виконані в різних підрозділах, щорічно складається звіт наукової ради, який передається у Відділення хімії НАН України і розсилається всім зацікавленим учасникам. На інтернет-сайті ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАН України є сторінка наукової ради, в якій також відображаються наукові заходи, події, інша поточна інформація (www.ionc.kar.net/councils/c-inorg.html).

Основними завданнями координаційної ради були і залишаються: висококваліфіковане оцінювання стану і перспектив розвитку фундаментальних досліджень з неорганічної та фізико-неорганічної хімії з метою сприяння Відділенню хімії НАН України у визначенні пріоритетних напрямків у цій області і їх реалізації; організація та проведення наукових конференцій, виїзних сесій, шкіл і семінарів; експертиза конкурсних наукових тем, висування та підтримка робіт на здобуття різних премій або підготовлених до захисту докторських дисертацій; інформаційна робота.

Сподіваємось, що наукова рада НАН України з проблеми "Неорганічна хімія" буде і надалі істотно впливати на розвиток фундаментальних і прикладних досліджень з неорганічної хімії, ретельно проводити аналіз стану сучасних пріоритетних напрямків її розвитку, сприяти підвищенню наукового рівня робіт, прогнозувати майбутнє.

Л. Коваль