

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 76
ноябрь
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Головному редактору академіку НАН України СЕРГІЮ ВАСИЛЬОВИЧУ ВОЛКОВУ — 75 3

Неорганічна та фізична хімія

КОЗІН Л.Х., ВОЛКОВ С.В., ГОНЧАРЕНКО С.Г., ПЕРМ'ЯКОВ В.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.І. Кінетика і механізм розчинення у воді алюмінію і магнію, активованих вісмутом 5

БРУСИЛОВЕЦЬ О.А., ЛАМПЕКА Р.Д., БРУСИЛОВЕЦЬ А.І. Реакції сірки з продуктами 1,2-приєднання алкоксидів германію та N,N,N'-трис(триметилсиліл)аміду імідофосфенистої кислоти 15

РУСАКОВА Н.В., КОРОВІН О.Ю., СМОЛА С.С. Спектроскопічні властивості нових гетероядерних Ln(III)—Al(III) комплексів з діетилентриамін-N,N,N',N',N''-пентаоцтовою кислотою 19

ЛАРІН В.І., ЄГОРОВА Л.М., ХОБОТОВА Е.Б., САМОЙЛОВ Є.А., ЮРЧЕНКО О.І., ДОБРІЯН М.О. Взаємозв'язок швидкості розчинення латуні Л-62 і складу хлоридвмісних комплексних часток 24

ТАРАСЕВИЧ Ю.І., АКСЕНЕНКО Є.В., БОНДАРЕНКО С.В. Енергетична неоднорідність поверхні напівсинтетичного мікропористого сорбенту на основі монтморилоніту та оксихлориду алюмінію 29

СТАРОСТЕНКО Н.В., МАРЧЕНКО В.І., ГЕТЬМАН Є.І., ЛОБОДА С.М., ПАСІЧНИК Л.В. Синтез кремнієвих апатитів, модифікованих рідкісноземельними елементами 34

ГОГА С.Т., ФІЛАТОВ Д.Ю., КУТУЗОВА Л.В., МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН М.О. Взаємодія сольватхромних піридиній N-фенолятів з перхлоратами N-алкілпіридинію та спорідненими електrolітами в органічних розчинниках 38

Електрохімія

ТРОНЬ А.В., ШЕМБЕЛЬ Е.М., МАКСЮТА І.М. Напівелемент твердий електrolіт—MnO₂ для літєвих джерел струму, що перезаряджаються 43

СОКОЛЬСЬКИЙ Г.В., ДЕМЧЕНКО М.В., ІВАНОВ С.В., МЕЛЕНЕВСЬКИЙ Д.О., ДЕРЖИПОЛЬСЬКИЙ А.Г. Вольтамперометрія діоксидмарганцевого електрода в кислотному розчині етанолу 51

Хімія високомолекулярних сполук

ШЕВЧЕНКО В.В., СТРЮЦЬКИЙ О.В., ЛИСЕНКОВ Е.А., ЗОЛОТАРЬОВ О.Р., КЛИМЕНКО Н.С. Синтез безводних протонпровідних полімерних електrolітів золь-гель методом на основі олігоуретансечовинних прекурсорів 58

КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., ШТОМПЕЛЬ В.І., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю. Структура і сорбційні властивості полімерних систем на основі пектину та поліетиленіміну 64

Содержание

Главному редактору академику НАН Украины СЕРГЕЮ ВАСИЛЬЕВИЧУ ВОЛКОВУ —	75	3
Неорганическая и физическая химия		
КОЗИН Л.Ф., ВОЛКОВ С.В., ГОНЧАРЕНКО С.Г., ПЕРМЯКОВ В.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.И. Кинетика и механизм растворения в воде алюминия и магния, активированных висмутом . . .		5
БРУСИЛОВЕЦ А.А., ЛАМПЕКА Р.Д., БРУСИЛОВЕЦ А.И. Реакции серы с продуктами 1,2-присоединения алкоксидов германия и N,N,N'-трис(триметилсилил)амида имидофосфенистой кислоты		15
РУСАКОВА Н.В., КОРОВИН А.Ю., СМОЛА С.С. Спектроскопические свойства новых гетероядерных Ln(III)—Al(III) комплексов с диэтилентриамин-N,N,N',N',N''-пентауксусной кислотой		19
ЛАРИН В.И., ЕГОРОВА Л.М., ХОБОТОВА Э.Б., САМОЙЛОВ Е.А., ЮРЧЕНКО О.И., ДОБРИЯН М.А. Взаимосвязь скорости растворения латуни Л-62 и состава хлоридсодержащих комплексных частиц		24
ТАРАСЕВИЧ Ю.И., АКСЕНЕНКО Е.В., БОНДАРЕНКО С.В. Энергетическая неоднородность поверхности полусинтетического микропористого сорбента на основе монтмориллонита и оксихлорида алюминия		29
СТАРОСТЕНКО Н.В., <u>МАРЧЕНКО В.И.</u> , ГЕТЬМАН Е.И., ЛОБОДА С.Н., ПАСЕЧНИК Л.В. Синтез кремниевых апатитов, модифицированных редкоземельными элементами		34
ГОГА С.Т., ФИЛАТОВ Д.Ю., КУТУЗОВА Л.В., МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН Н.О. Взаимодействие сольватохромных пиридиний N-фенолятов с перхлоратами N-алкилпиридиния и родственными электролитами в органических растворах		38
Электрoхимия		
ТРОНЬ А.В., ШЕМБЕЛЬ Е.М., МАКСЮТА И.М. Полуэлемент твердый электролит—MnO ₂ для перезаряжаемых литиевых источников тока		43
СОКОЛЬСКИЙ Г.В., ДЕМЧЕНКО М.В., ИВАНОВ С.В., МЕЛЕНЕВСКИЙ Д.О., ДЕРЖИПОЛЬСКИЙ А.Г. Вольтамперометрия диоксидмарганцевого электрода в кислотном растворе этанола . .		51
Химия высокомолекулярных соединений		
ШЕВЧЕНКО В.В., СТРЮЦКИЙ А.В., ЛЫСЕНКОВ Э.А., ЗОЛОТАРЕВ А.Р., КЛИМЕНКО Н.С. Синтез безводных протонпроводящих полимерных электролитов золь–гель методом на основе олигоуретанмочевинных прекурсоров		58
КОБЫЛИНСКИЙ С.Н., ШТОМПЕЛЬ В.И., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю. Структура и сорбционные свойства полимерных систем на основе пектина и полиэтиленimina		64

Contents № 11

SERGEI VASILYEVICH VOLKOV, Editor-in-Chief, Member of the Ukrainian NAS, is 75 years of age 3

Inorganic and Physical Chemistry

KOZIN L.F., VOLKOV S.V., GONCHARENKO S.G., PERMYAKOV V.V., DANILTSEV B.I. Kinetics and mechanism of the dissolution of bismuth-activated aluminium and magnesium in water 5

BRUSYLOVETS O.A., LAMPEKA R.D., BRUSILOVETS A.I. Reaction of sulfur with products of interaction germanium tetraalcoxides with N,N-bis(trimethylsilyl)amino-N'-trimethylsilyliminophosphine 15

RUSAKOVA N.V., KOROVIN A.Yu., SMOLA S.S. Spectroscopic properties of the new heteronuclear Ln(III)—Al(III) complexes with diethylenetriamine-N,N,N',N',N''-pentaacetic acid 19

LARIN V.I., YEGOROVA L.M., KHOBOTOVA E.B., SAMOYLOV Ye.A., YURCHENKO O.I., DOBRIYAN M.A. Interrelation between the dissolution rate of L-62 brass and the composition of chloride complex species 24

TARASEVICH Yu.I., AKSENENKO Ye.V., BONDARENKO S.V. Energetic heterogeneity of the surface of semisynthetic microporous sorbent based on montmorillonite and aluminium oxychloride 29

STAROSTENKO N.V., MARCHENKO V.I., GETMAN Ye.I., LOBODA S.N., PASECHNIK L.V. Synthesis of silicate-apatite modified by rare-earth elements 34

GOGA S.T., FILATOV D.Yu., KUTUZOVA L.V., MCHEDLOV-PETROSSYAN N.O. Interaction of solvatochromic pyridinium N-phenolates with N-alkylpyridinium perchlorates and related electrolytes in organic solvents 38

Electrochemistry

TRON A.V., SHEMBEL Ye.M., MAKSYUTA I.M. Solid electrolyte—MnO₂ half-cell for rechargeable lithium power sources 43

SOKOLSKII G.V., DEMCHENKO M.V., IVANOV S.V., MELENEVSKII D.O., DERZHYPOLSKII A.G. Voltammetry of manganese dioxide electrode in the acidic solution of ethanol 51

Chemistry of High-Molecular Compounds

SHEVCHENKO V.V., STRUTSKII A.V., LYSENKOV E.A., ZOLOTAREV A.R., KLYMENKO N.S. Synthesis of anhydrous protonconducting polymeric electrolytes by sol-gel method on basis of oligourethaneurea precursors 58

KOBYLINSKII S.N., SHTOMPEL V.I., RIABOV S.V., KERCHA Yu.Yu. Structure and sorption properties of polymeric system based on pectin and polyethyleneimine 64

16 ноября 2010 года исполнилось 75 лет академику НАН Украины Сергею Васильевичу Волкову — одному из крупнейших ученых в области физико-неорганической химии, высокотемпературной химии расплавов, химии координационных соединений в экстремальных условиях, главному редактору Украинского химического журнала.

С.В. Волков в 1959 году окончил Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева и был приглашен в Институт общей и неорганической химии АН УССР, где успешно реализовал свой выдающийся природный потенциал как ученый, лидер и организатор науки. В ИОНХ он окончил аспирантуру и в 1964 году защитил кандидатскую диссертацию, в 1974 году в Институте физической химии АН УССР — докторскую. С 1974 года С.В. Волков руководит отделом высокотемпературной неорганической химии, в последующем — физико-неорганической химии, с 1992 года — директор института.

Круг научных интересов С.В. Волкова весьма значителен и, следуя логике развития науки, расширяется со временем. Им основано известное не только в СНГ, но и за рубежом научное направление по химии ионных расплавов (спектроскопия, строение, термодинамика, реакционная способность), в том числе содержащих комплексные соединения; открыт металлокомплексный катализ в расплавах (прямое окисление метана в формальдегид, метанол); создана единая классификация химических реакций в расплавленных солях. Установлены закономерности образования ионных жидких кристаллов на основе алканоатов, сформулировано правило ионной мезогенности; выявлен новый класс оптически анизотропных мезоморфных стекол. Синтезированы и изучены новые виды легколетучих термостабильных

производных β -дикетонатов *sp*-, *d*-, *f*-металлов для гетерофазных процессов получения функциональных материалов.

Под руководством С.В. Волкова впервые в Украине были начаты исследования лазерохимических реакций и процессов; развита квантовая химия координационных соединений в конденсированном состоянии, разработана теория квантовых переходов — переносов электрона и вибронных эффектов в комплексах различного состава и симметрии. По этим проблемам С.В. Волковым с коллегами опубликованы монографии, среди которых “Координационная химия солевых расплавов”, “Спектроскопия расплавленных солей”, “Квантовая химия координационных конденсированных систем”, “Electron Structure & High Temperature Chemistry of Coordination Compounds”, “Термодинамические свойства солевых расплавов” и другие.

В настоящее время С.В. Волков активно развивает новые подходы в физико-неорганической химии особо чистых веществ, функциональной гетерофазной координационной химии, химии метастабильного состояния вещества (нанохимии и др.), “green”-химии, альтернативной энергетике. Созданы: экологически чистая халькогенгалогенидная сольватометаллургия золота, платиновых и рассеянных металлов (синтезировано более 200 новых халькогенгалогенидов металлов); наноструктуры фуллереноподобных материалов, нанотрубок и кластерных углеродсодержащих соединений с трехмерным фрактальным строением; разработаны новые методы синтеза и синтезированы новые фталоцианиновые и порфириновые супрамолекулярные системы. Эти вопросы освещены им в монографиях “Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов”, “Green Industrial Applications of Ionic Liquids”, “Холодне горіння”, “Modern Hydrogen Energetics & Eco-

logy”, “Molten Salts: from Fundamental to Applications”, “Нанохімія, наносистеми, наноматеріали” и других.

Список научных трудов С.В.Волкова включает более 1200 оригинальных работ, 30 монографий, в том числе 7 — на английском языке, около 100 авторских свидетельств и патентов.

С.В.Волков удостоен высоких государственных и академических званий и наград. В 1978 году его избрали членом-корреспондентом, а в 1992 — действительным членом Академии наук Украины. Его работы отмечены именными премиями — Л.А.Чугаева АН СССР, Л.В.Писаржевского АН УССР, А.И.Бродского НАН Украины, Государственной премией Украины в области науки и техники; ему присвоено почетное звание “Заслуженный деятель науки и техники Украины”. Он награжден Почетной грамотой Верховного Совета Украины, орденом князя Ярослава Мудрого V степени, орденом Дружбы (Россия), орденом Чести (Грузия).

Большую научно-организационную работу С.В. Волков ведет не только как директор Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, но и как главный редактор Украинского химического журнала, председатель научного совета по неорганической химии НАН Украины. В течение многих лет он возглавлял экспертный совет по химии ВАК Украины, участвовал в работе экспертного совета по неорганической химии ВАК СССР; входил в составы бюро научных советов АН СССР и РАН по неор-

ганической химии, по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов, по физикохимии и технологии высокочистых веществ, по электрохимии; являлся членом редколлегий всесоюзных и международных журналов — Координационная химия, Теоретическая и экспериментальная химия, *Plasmas & Ions*.

Активно участвует Сергей Васильевич в международной научной жизни. Он — соруководитель нескольких ASI и ARW NATO, член оргкомитетов и докладчик на многих международных конференциях; читал лекции в университетах Франции, Японии, Дании, Германии, Италии, КНР; руководит выполнением работ по комплексным международным программам. Представители научной школы С.В.Волкова, среди которых более 40 докторов и кандидатов наук, успешно работают в научных, учебных, промышленных центрах Украины, России, США, Австрии, Финляндии, Грузии.

Свой юбилей С.В.Волков встречает в расцвете сил, исполненный энергии, новых идей и жизненного опыта. К знаменательной дате в издательстве Наукова думка НАН Украины опубликованы его избранные труды за 1959—2009 годы.

Коллектив Института общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, редколлегия Украинского химического журнала поздравляют Сергея Васильевича с днем рождения, желают ему крепкого здоровья, творческого долголетия и новых научных свершений.

Редколлегия

УДК 669.71.871

Л.Ф. Козин, С.В. Волков, С.Г. Гончаренко, В.В. Пермяков, Б.И. Данильцев

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ

Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких давлениях и температурах 225—325 °С изучены кинетика и механизм взаимодействия с водой алюминия и магния тройной системы Al—Mg—Bi. Рассчитаны кинетические параметры реакции (константы скорости, энергии активации и степени превращения) и предложен механизм коррозионного растворения активированных висмутом алюминия и магния в воде с выделением водорода с высокими скоростями. С помощью рентгенофазового анализа определен фазовый состав сплава Al—Mg—Bi, показано, что при его кристаллизации наблюдается образование интерметаллидов Mg_3Bi_2 и Al_3Mg_2 . Установлен состав продуктов взаимодействия с водой тройного сплава Al—Mg—Bi с образованием бемита $AlOOH$ и гидроксида магния $Mg(OH)_2$. Реакция проходит с выделением водорода со скоростью 3196—4033 л/(м²·мин) в исследуемом интервале температур. С помощью электронного микроскопа JSM6490 LV (Япония) обнаружены микрокластеры в виде глобул, состоящих из 5–12 наночастиц интерметаллидов Mg_3Bi_2 и Al_3Mg_2 , гетеронаноструктур Al_xBi_y , где $x > y$, и агрегатов алюминия, активированного висмутом.

ВВЕДЕНИЕ. Запасы углеводородов, используемых в качестве топлив и химических реагентов, на нашей планете конечны. Заменить углеводородное топливо на Земле может водород. Применение водорода как энергоносителя ограничивается сложностью его хранения в больших объемах [1]. Поэтому необходимо разрабатывать новые методы получения водорода, не связанные с его хранением, например, такие, которые бы давали возможность получать его непосредственно перед применением. Наиболее подходящим источником водорода является вода, которая содержит большое количество водорода (111 кг/м³), удобна в хранении, транспортировке, практически не расходуется в природе, поскольку непрерывно регенерируется в обменных процессах и в водородной энергетике, будучи конечным продуктом при окислении газобразного водорода для получения энергии (тепловой, электрической). В ряде стран — США [2, 3], Германии [4, 5], России [6—9] и других стали интенсивно развивать технологии получения водорода из воды, являющегося по признанию многих ученых энергоносителем будущего. Развиваются технологии получения водорода электролизом, при применении избыточной “ночной” электроэнергии атомных станций, либо с помощью термохимических циклов. Можно также получать водород из воды, вытесняя его активным металлом. Наиболее подходящим металлом для этой цели является алюминий, который наиболее распро-

странен в земной коре, имеет низкую стоимость и безопасен в обращении.

Металлический алюминий устойчив при контакте с кислородом воздуха и водой, поскольку за отрезок времени, равный примерно 10^{-5} с, его поверхность покрывается плотным защитным слоем оксидов алюминия толщиной 10 Å [10]. Для придания алюминию высокой реакционной способности его активируют следующими методами. Погружают алюминий в растворы кислот и щелочей, растворяющих оксиды алюминия и таким образом “оголяющих” его поверхность. Алюминий, обладая высоким отрицательным потенциалом ($E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1.66$ В), проявляет высокую реакционную способность к восстановительной реакции выделения водорода из воды, растворов кислот и щелочей. При этом растворы кислот и щелочей являются очень агрессивными к аппаратуре и со временем скорость растворения алюминия снижается из-за пассивирования поверхности алюминия продуктами Ох/Red-реакций [11—13]. Используя смачивание поверхности алюминия ртутью или сплавом галлий–индиевой эвтектики, устраняют пассивирование поверхности алюминия, а также создают на границе раздела алюминий–раствор гальванические элементы Al–Hg, Al–In, Ga с высоким значением электродвижущих сил (см. ниже). Однако такой подход содержит ряд недостатков, поскольку ртуть токсична, а галлий и индий относятся к редким рассеянным элементам, имеющим вы-

© Л.Ф. Козин, С.В. Волков, С.Г. Гончаренко, В.В. Пермяков, Б.И. Данильцев, 2010

сокую коммерческую стоимость [14—18]. Такие приемы могут быть использованы лишь в оборонных (военных) устройствах. Алюминий также активируют путем получения мелкодисперсного порошка, размеры которого зависят как от механических, так и от физико-химических свойств алюминия, поэтому для взаимодействия его с водой требуются высокие температуры ($\geq 1000^\circ\text{C}$). Недостатком данного метода является то, что со временем скорость растворения в воде снижается из-за образования на поверхности ЭАВ плотного слоя оксидов алюминия [19]. Поэтому для реализации высокой реакционной способности алюминия в реакции выделения водорода из воды нами разработаны методы его активации введением добавок металлов с особыми физико-химическими свойствами, а также приемов кристаллизации его с получением наноструктурированных высокоактивных сплавов алюминия (или сплавов других электроотрицательных металлов), называемых энергоаккумулирующими веществами (ЭАВ) [20—26]. Наиболее эффективны для придания высокой реакционной способности ЭАВ к воде те добавки, которые образуют с активируемым металлом расслаивающие системы, ограниченные твердые растворы или эвтектики [23, 20—22]. Металлы-добавки по своему физико-химическому воздействию на реакционную способность алюминия к воде разделяют на два типа [23, 20, 22]: химический (галлий, щелочные металлы, щелочно-земельные и редкоземельные металлы) и структурный (индий, таллий, олово, свинец, кадмий, цинк, ртуть, ферросилиций и др.).

Исследования, проведенные нами [24—26], показали, что скорость коррозионного растворения сплавов ЭАВ в воде зависит от температурного режима их получения, строения диаграмм состояния бинарных $\text{Al}-\text{M}_i$, тройных $\text{Al}-\text{M}_i-\text{M}_j$ (где M_i , M_j — металлы-активаторы) и других более сложных систем, а также от температурного перепада при кристаллизации (переохлаждении) сплавов. Реакционная способность активированного добавками металлов алюминия к воде тем выше, чем более мелкокристаллическая структура формируется в процессе приготовления ЭАВ. Установлено, что при высоких скоростях охлаждения сплавов при разливе в изложницы, достигающих $800\text{—}1100^\circ\text{C}$, образуется нанодисперсная и нанокристаллическая структура сплавов алюминия и других металлов, вплоть до получения объемно наноструктурированных сплавов ЭАВ [24—26]. Вы-

сокая реакционная способность к воде с выделением водорода активированного алюминия, содержащего добавки металлов-активаторов и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлена интенсивно развивающейся в воде межкристаллитной коррозией объемно-неоднородных алюминий-висмутовых, алюминий-галлиевых, алюминий-галлий-индиевых и других сплавов, поверхностные границы элементарных ячеек которых обогащены металлами-активаторами, непрерывно образующими бесчисленное множество гальванических элементов на границе раздела фаз ЭАВ — вода. Такое распределение металлов-активаторов обусловлено величинами их коэффициентов распределения K_r по границам кристаллитов, что приводит в итоге к обогащению висмутом, галлием и другими металлами границ раздела кристаллов основного металла ЭАВ (алюминия, магния, бора и др.) [24—26]. Различие в концентрации электроположительных металлов-активаторов в ячейках кристаллической структуры активированного электроотрицательного алюминия обуславливает высокую электродвижущую силу коррозионного процесса. При этом роль анодов в образующихся микрогальванических элементах выполняет алюминий, магний и прочие, а роль катода — поверхности раздела зерен кристаллитов, обогащенных электроположительными металлами-активаторами, например, висмутом [23, 20, 24—26].

Таким образом, ЭАВ на основе алюминия проявляют высокую реакционную способность к воде: выделяют газообразный водород при заданном давлении с высокой скоростью, взаимодействуют с кислородом, особенно во влажном воздухе, образуя гидроксиды и оксиды, а также с другими реагентами [23, 20—22, 24—26]. Энергоаккумулирующие вещества могут найти применение в различных областях науки и техники, например, при получении металлизированного высококалорийного топлива [23, 20, 22], изготовлении протекторов для защиты от коррозии металлоконструкций в морской воде [27—30], для удаления растворенного кислорода из жидких сталей [31], изготовления твердых электролитов на основе оксидов алюминия для высокотемпературных химических источников тока [32, 33] и прочее.

Цель данной статьи — исследование кинетики и механизма коррозионного растворения в воде с выделением водорода ЭАВ на основе бинарного сплава алюминия с более активным металлом — магнием, активированным более доступным,

чем галлий или галлий–индий, металлом-активатором — висмутом. Нами ранее [24–26] было показано, что висмут по отношению к алюминию является более эффективным металлом-активатором, чем галлий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Активированные висмутом алюминий–магниевого сплавы получали в специальной установке, которая состоит из вертикальной тигельной печи, алундового тигля с двойными стенками, теплоизолированными между собой с помощью базальтовой ваты, лопастной алундовой мешалки, кварцевой крышки для алундового тигля со специальными отверстиями для подачи аргона и установки алундовой мешалки. Поскольку алюминий и висмут образуют несмешивающуюся бинарную систему Al–Bi вплоть до температуры 1050 °С, получение высокореакционных сплавов на основе алюминия и магния с металлом-активатором висмутом проводили следующим образом. В расплавленный в атмосфере аргона при температуре 700 °С алюминий вводили определенное точно заданное количество магния и висмута. После полного расплавления магния и висмута температуру тройного сплава Al–Mg–Bi повышали до 1100 °С при интенсивном гидродинамическом перемешивании жидкого сплава лопастной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин. Компоненты тройного сплава сплавляли при интенсивном перемешивании в течение 20 мин. Затем тигель со сплавом извлекали из тигельной печи и в течение 1–2 с разливали в охлажденную водой до 3–5 °С кессонированную металлическую форму с медными цилиндрическими вставками (с целью быстрого теплоотвода при кристаллизации сплава) диаметром 0.9 и длиной 3.5 см. Для получения высокореакционных сплавов ЭАВ на основе активированных алюминия и магния использовали метод высокотемпературной плавки в атмосфере аргона. Исходными компонентами были металлы высокой чистоты — алюминий марки А-99.5, магний МГ-99.999 % и висмут Ви-0000 (99.9999 % Bi). Методика снятия кинетических кривых выделения водорода, образующегося при взаимодействии во времени (p – τ -кривые) активированных алюминия и магния с водой в реакторе высокого давления, детально описана в работах [24–26].

Фазовый состав активированных висмутом алюминий–магниевого сплавов и твердых продуктов взаимодействия с водой с выделением водорода определяли рентгенофазовым анализом. Ме-

таллографические исследования микроструктуры свежего излома проводили с помощью растрового электронно-сканирующего микроскопа JSM6490 LV (Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетические кривые коррозионного растворения алюминия и магния (Mg — 1.5–5.0 % мас.), активированных 3.0 % мас. висмута, в воде с выделением водорода при температурах 225–325 °С приведены на рис. 1. Как видно, кинетические кривые p – τ при исследуемых температурах имеют четко выраженный сигмовидный ход для топохимических реакций, протекающих с образованием и ростом зародышей фазы твердого продукта реакции — бемита ($\text{Al}(\text{OH})_3$) при растворении в воде активированного алюминия с выделением водорода и гидроксида магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) при растворении магния тройной системы Al–Mg–Bi по тому же механизму [35]. В бинарной системе Al–Mg компоненты образуют два интерметаллида — инконгруэнтно плавящийся при 451 °С интерметаллид Al_3Mg_2 и конгруэнтно плавящийся при 462 °С интерметаллид $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ [36]. В системе Mg–Bi компоненты образуют конгруэнтно плавящийся при 821 °С интерметаллид Mg_3Bi_2 [36]. Из принципов, развитых в работах [37, 38], следует, что в металлических системах с конгруэнтно плавящимися соединениями образуются слабодиссоциированные интерметаллиды,

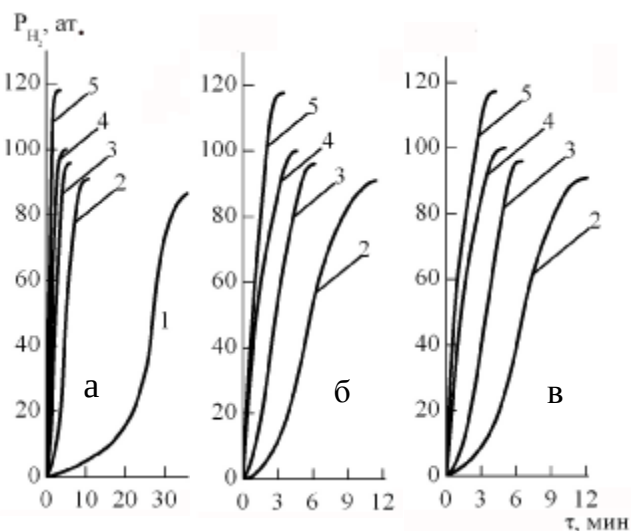


Рис. 1. Кривые роста давления в реакторе вследствие выделения водорода из воды алюминием и магнием, активированных 3.0 % мас. висмута: а — Al + 1.5 % мас. Mg; б — Al + 3.0 % мас. Mg; в — Al + 5.0 % мас. Mg при температурах: 1 — 225; 2 — 250; 3 — 275; 4 — 300; 5 — 325 °С.

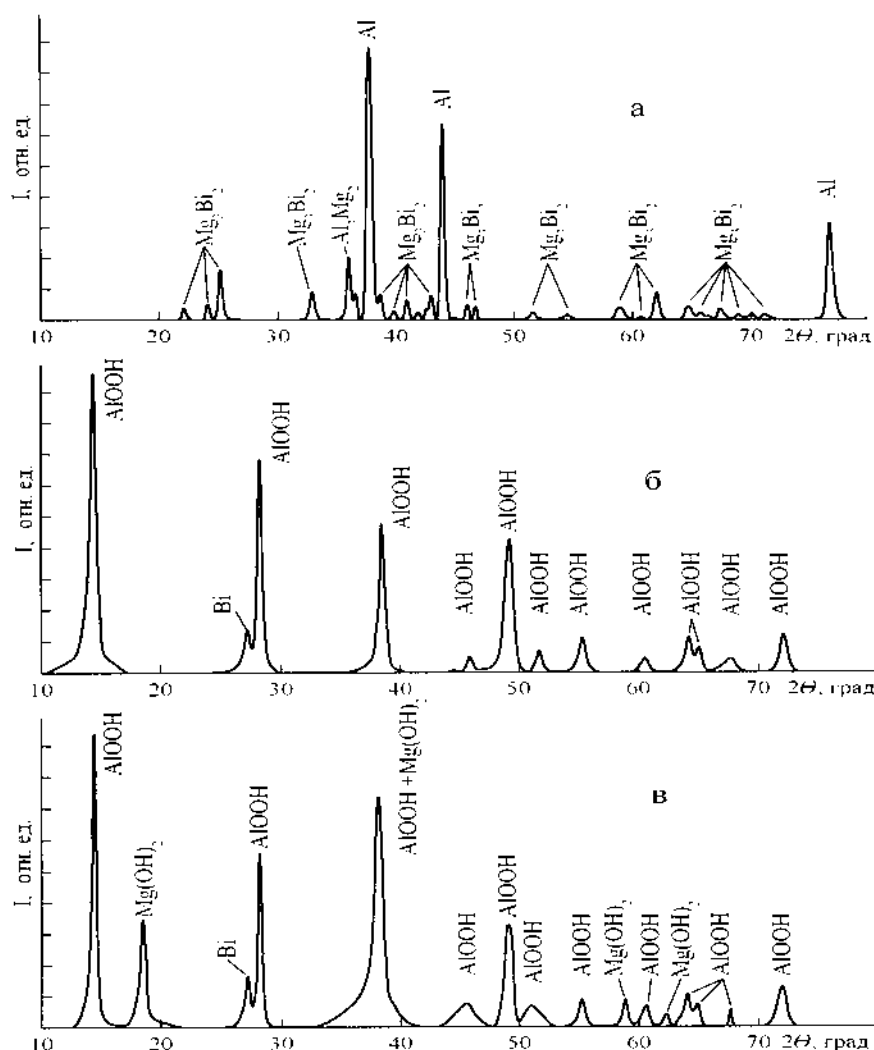


Рис. 2. Дифрактограммы для сплава с содержанием алюминия — 67.0, висмута — 3.0 и магния — 30.0 % мас. (а), продуктов взаимодействия с водой 3.0 % мас. алюминия и магния, активированных висмутом 1.5 % мас. (б), а также 30.0 % мас. алюминия и магния, активированных висмутом 3.0 % мас. (в).

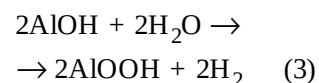
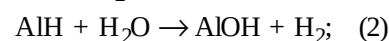
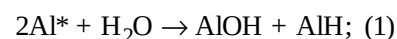
устойчивые в жидкой фазе расплавов выше кривой ликвидуса. В нашем случае таким соединением является интерметаллид Mg_3Bi_2 .

Анализ состава тройного сплава с содержанием алюминия 67, висмута 3.0 и магния 30.0 % мас. проводили с помощью дифрактометра (ДРОН-3, $CuK\alpha$ с Ni-фильтром) в интервале $2\theta = 10 - 80^\circ$. Пики на дифрактограмме (рис. 2, а) в соответствии с литературными данными [39—41] при 38.5, 44.7, 65.1, 78.2 и 82.4 2θ относятся к алюминию (Al), пики при 21.9, 24.0, 25.0, 32.8, 36.3, 42.8, 45.8, 46.5, 51.3, 58.8, 61.8, 64.2, 67.3, 68.4, 70.0 и 72.7 2θ — к интерметаллиду висмута и магния Bi_2Mg_3 , а

пики при 31.5, 36.0, 38.62, 39.7, 40.9, 41.2, 41.9, 61.9, 61.9, 65.4 и 65.7 2θ — к интерметаллиду алюминия и магния Al_3Mg_2 .

Как следует из данных [36], в системе Mg—Bi при составах, использованных нами, наблюдается очень низкая активность как магния ($a_{Mg} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ при 0.05 мол.дол. Mg), так и висмута ($a_{Bi} = 2.1 \cdot 10^{-4}$ при 0.05 мол.дол. Bi и 700 °C).

На рис. 2, б приведена дифрактограмма продуктов взаимодействия алюминия, активированного висмутом 3.0 % мас., с водой. Анализ дифрактограммы показал, что продукты взаимодействия активированного алюминия с водой состоят из бемита и микродисперсного висмута. Об этом свидетельствуют пики при 14.8, 28.2, 38.4, 46.1, 49.2, 51.8, 55.3, 60.8, 60.2, 68.8 и 72.3 2θ , которые относятся к бемиту [42], и пик при 27.3 2θ , принадлежащий висмуту [43]. Взаимодействие активированного алюминия и воды с выделением водорода происходит по следующим экзотермическим реакциям:



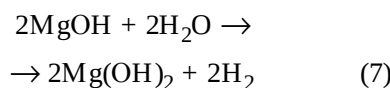
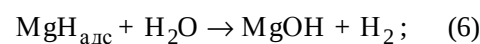
с суммарной реакцией



где Q — тепловой эффект реакции коррозионного растворения активированного алюминия (Al^*) в воде с образованием бемита. Экзотермический эффект реакции (4) обусловлен тем, что энтальпия образования $AlOON$ ($\Delta H_{обр}^0 = -1000$ кДж/моль) [44] значительно меньше $\Delta H_{обр}^0$ воды (-285.83 кДж/моль) и, следовательно, при протекании реакции (4) наблюдается выделение теплоты, отвечающее $Q = 856.68$ кДж.

Высокую реакционную способность к воде

проявляет и магний, активно взаимодействующий с висмутом в бинарной системе Mg—Bi [45] и в тройной системе Al—Mg—Bi [46] с образованием интерметаллидов. Так, соотношение пиков дифрактограммы продуктов взаимодействия сплава алюминия 67.0, магния 30.0 и висмута 3 % мас. с водой (рис. 2, в) показало, что при взаимодействии алюминия и магния, активированных висмутом, образуется бемит (AlOОН) [42] и микродисперсный наноразмерный металлический висмут [43], а при взаимодействии активированного магния с водой — гидроокись магния [47]. Об образовании гидроксида магния свидетельствует пик при 18.7 2θ, а также наблюдается повышенная интенсивность пика при 38.4 2θ, поскольку и бемит и гидроокись магния дают пик при 38.4 2θ и на дифрактограмме наблюдается их суммарная интенсивность. Магний взаимодействует с водой при исследуемых температурах по следующему механизму последовательных реакций:



с суммарной реакцией



При умеренных температурах (25—150 °С), как следует из данных [48], магний может взаимодействовать с водой, а также с водородом при катодном процессе с образованием гидрида MgH_2 . Поэтому возможен механизм выделения водорода из воды ЭАВ на основе алюминия и магния с участием в химических реакциях коррозионного растворения как дигидрида магния MgH_2 , так и моногидрида MgH .

Экзотермический эффект суммарной реакции (8) выделения водорода в процессе коррозионного растворения магния в воде, учитывая, что

$$Q = -\Delta H_{\text{обр}}^0, \quad Q = (\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ Mg}(\text{OH})_2 - 2\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ H}_2\text{O}),$$

составляет: $-925 - 2 \cdot (-285.34) = 354.32$ кДж [44]. Следовательно, суммарный

экзотермический эффект Q_i при коррозионном растворении ЭАВ на основе сплавов Al—Mg—Bi при содержании алюминия 95.5, 94.0 и 92.0 % мас. и, соответственно, магния 1.5, 3.0 и 5.0 % мас. равен 823.44, 815.91 и 802.86 кДж. Поэтому реакция коррозионного растворения ЭАВ в воде с выделением водорода является самоподдерживающейся экзотермической реакцией, протекающей с высокой скоростью. Причем, поскольку тепловой эффект реакции коррозионного растворения металлов составляющих ЭАВ — алюминия и магния различен ($Q_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \ll Q_{\text{Al}_2\text{O}_3}$), то с увеличением доли магния в сплаве суммарный тепловой эффект реакций (6) и (10) уменьшается, что приводит к снижению скорости выделения водорода (табл. 1).

Скорость выделения водорода (V_{H_2}) при взаимодействии с водой алюминия и магния, активированных висмутом, определяли из кинетических кривых давления водорода, приведенных на рис. 1. Значения давления водорода в реакторе пересчи-

Т а б л и ц а 1

Зависимость максимальных скоростей выделения водорода ($v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$), времени их достижения ($\tau_{\text{макс}}$), эффективных констант скорости (k_i^3), индукционного периода (τ_i) от температуры, значения энергии активации E_a и теплоты Q коррозионного растворения Al* и Mg* в воде

Кинетические параметры	Температура, °C					Q, кДж	E _a , кДж/моль
	225	250	275	300	325		
Al 95.5%—Bi 3.0%—Mg 1.5%							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/м ² ·мин	561	1170	1674	2735	4033	794.79	
$\tau_{\text{макс}}$, мин	27	4.5	1.8	ПНР	ПНР	”	
k_i^3 , мин ⁻¹	0.153	0.197	0.247	0.281	0.341	”	19.5
τ_p , мин	24.7	3.3	1.0	ОТС	ОТС	”	
A 94.0%—Bi 3.0%—Mg 3.0%							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/м ² ·мин	СНА	903	1244	2597	3215	787.71	
$\tau_{\text{макс}}$, мин	СНА	5.7	2.5	ПНР	ПНР	”	
k_i^3 , мин ⁻¹	СНА	0.189	0.228	0.262	0.295	”	15.4
τ_p , мин	СНА	3.9	1.4	ОТС	ОТС	”	”
Al 92.0%—Bi 3.0%—Mg 5.0%							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$, л/м ² ·мин	СНА	834	1089	2346	3196	778.26	
$\tau_{\text{макс}}$, мин	СНА	6.7	3.2	ПНР	ПНР	”	
k_i^3 , мин ⁻¹	СНА	0.179	0.202	0.242	0.271	”	14.8
τ_p , мин	СНА	4.7	1.9	ОТС	ОТС	”	

П р и м е ч а н и е. ПНР — проявляется в начале реакции, ОТС — отсутствует, СНА — сплав не активен при указанной температуре.

П р и м е ч а н и е. ПНР — проявляется в начале реакции, ОТС — отсутствует, СНА — сплав не активен при указанной температуре.

тывали на молярные объемы ($p_{H_2} \rightarrow V_{H_2}$) в соответствии с уравнением Менделеева–Клапейрона и далее для расчетов использовали соотношение:

$$V_{H_2} = \Delta V_0 / (S \cdot \Delta T),$$

где ΔV_0 — приведенный к нормальным условиям объем выделившегося водорода за определенное время реакции Δt , мин; S — поверхность исследуемого образца, m^2 .

Полученные кинетические кривые $\Delta V_0 / (S \cdot \Delta T) - \tau$ приведены на рис. 3, а–в. Как видно, кинетические кривые $\Delta V_0 / (S \cdot \Delta T)$ проходят через максимум. Определяющим фактором, влияющим на характер кинетических кривых взаимодействия активированного алюминия и магния с водой, является температура. Так, при низких температурах протекает реакция равномерного растворения торцов ячеек микрокристаллов и нанокристаллов поверхности алюминия с образованием пленки бемита $AlOOH$, по реакциям (1)–(4), а при взаимодействии наночастиц и микрочастиц, обогащенных магнием, с водой по уравнениям (5)–(8) образуется гидроксид магния $Mg(OH)_2$, который, будучи мало растворимым в воде ($PR = 4 \cdot 10^{-14}$), затрудняет доступ воды к реакционной поверхности и, как следствие, исключается интенсивный отвод газообразного продукта реакции — водорода от реакционной поверхности. Последнее также приводит к уменьшению скорости удаления $Mg(OH)_2$ и $AlOOH$ с поверхности в объем реакционной среды. Как следствие, возникает торможение реакции коррозионного растворения в воде магния и алюминия, что вызывает снижение скорости выделения водорода и проявление периода индукции (кривые 1–3 на рис. 1 и 3). При этом максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии алюминия и маг-

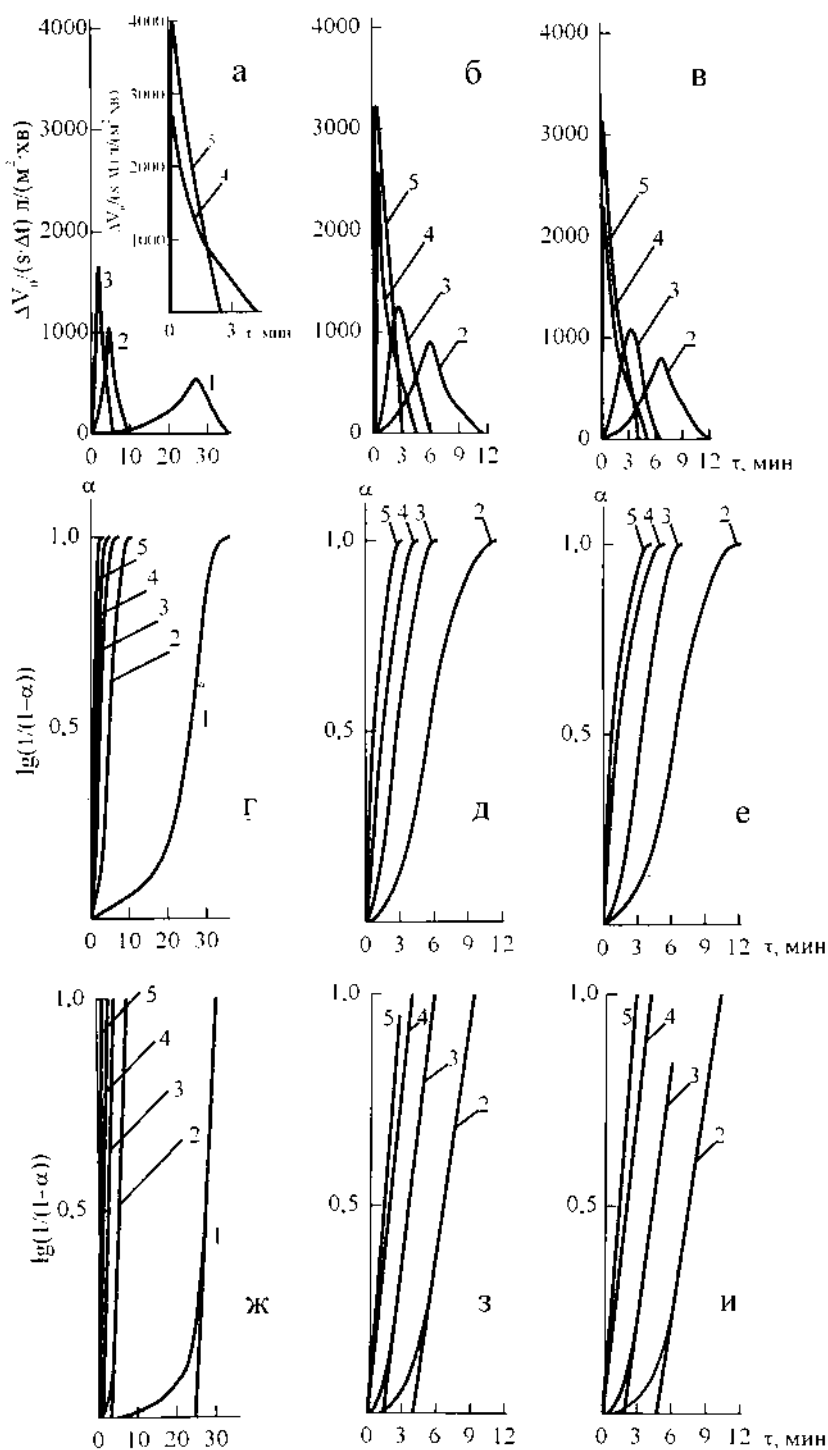


Рис. 3. Зависимости скорости выделения водорода $\Delta V_0 / (S \cdot \Delta t)$ (а–в), степени превращения алюминия (α) (г–е), $\lg(1/(1-\alpha))$ от времени (ж–и) при взаимодействии алюминия с содержанием магния: 1.5 % мас. (а, г, ж), 3.0 % мас. (б, д, з), 5.0 % мас. (в, е, и), активированных 3.0 % мас. висмута с водой при температурах: 1 — 225; 2 — 250; 3 — 275; 4 — 300; 5 — 325 °С.

ния (1.5 % мас.) с водой при 225, 250 и 275 °С, активированных 3.0 % мас. висмута и 1.5 % мас. магния, с водой при 225, 250 и 275 °С составляет только 561, 1170 и 1674 л/(м²·мин) и достигает этих значений за 27, 4.0 и 1.8 мин соответственно. Данные значения и величины скоростей выделения водорода для других составов ЭАВ приведены в табл. 1. Для определения периода индукции (τ_i) рассчитывали степень превращения активированного алюминия (α_{Al^*}) в реакции выделения водорода из воды. Степень превращения определяли из отношения фактически выделившегося водорода в текущий момент времени к конечному значению. Период индукции реакции устанавливали путем построения кривых в координатах α_{Al^*} — τ и проведения касательной в точке перегиба сигмовидной кривой. Полученные зависимости α_i от τ приведены на рис. 3, *з-е*. Видно, что степень превращения α_i является функцией температуры. Причем степень превращения достигает единицы тем быстрее, чем выше температура. Так, период индукции при взаимодействии алюминия и 1.5 % мас. магния, активированных висмутом (3.0 % мас.), с водой при 225, 250 и 275 °С составляет 24.7, 3.3 и 1.0 мин (см. табл. 1).

При температурах 300 и 325 °С реакция растворения активированных алюминия и магния протекает со значительно большей скоростью на поверхности раздела зерен нано- и микрокристаллитов, обогащенных добавками металла-активатора висмута, концентрация которого превышает объемную, вследствие малых коэффициентов распределения висмута ($K_{Al-Bi} = 0.37$) и магния ($K_{Al-Mg} = 0.97$) в алюминии и магнии. Поэтому при температурах 300 и 325 °С наблюдается более резкое увеличение скорости выделения водорода. В этом случае за счет бурного выделения водорода на поверхности сплава алюминия с магнием не успевает образоваться сплошная пленка бемита $AlOON$ (срывается потоком водорода) и гидроксида магния $Mg(OH)_2$, которые затрудняют доступ реагента — воды (кривые 4 и 5 на рис. 1 и 3) к реакционной поверхности сплава $Al-Mg-Bi$. Максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии с водой при 300 и 325 °С алюминия с 1.5 % мас. магния, активированных 3.0 % мас. висмута, составляет 2735 и 4033 л/(м²·мин). Причем в этом случае максимальная скорость выделения водорода проявляется уже в начале реакции взаимодействия сплава с водой (см. табл. 1), а при температурах 300—325 °С исчезает период индук-

ции (см. рис. 3, *з-е* и табл. 1).

Константы скорости реакции растворения Al^* в воде рассчитывали по известному уравнению первого порядка для гетерогенной реакции:

$$\ln[1/(1-\alpha)] = k_i^3 \cdot \tau - C, \quad (10)$$

где k_i^3 — эффективная константа скорости гетерогенной реакции растворения активированных Al^* и Mg в воде; τ — время, мин; C — постоянная интегрирования.

На рис. 3, *ж-и* приведены экспериментальные данные в координатах $\ln 1/(1-\alpha)$ — τ взаимодействия с водой алюминия и магния (1.5—5.0 % мас.), активированных 3.0 % мас. висмута. При температурах 300—325 °С ход кривых $\ln 1/(1-\alpha)$ — τ линейный (кривые 4, 5 на рис. 3, *ж-и*), а при 225—275 °С в области $\ln 1/(1-\alpha) \leq 0.10$ (что соответствует $\alpha \leq 0.20$) кинетические кривые не отвечают линейности (кривые 1–3 на рис. 3, *ж-и*). Нелинейный участок кривой, который наблюдается при значениях $\alpha \leq 0.20$, обусловлен индукционным периодом реакции. Линейные участки кривых $\ln 1/(1-\alpha)$ — τ были использованы для расчета эффективных констант скорости реакции k_i^3 взаимодействия сплавов $Al-Mg-Bi$ с водой с выделением водорода. Значения констант скорости взаимодействия алюминия и магния, активированных висмутом с образованием тройной системы $Al-Mg-Bi$, также приведены в табл. 1.

Температурная зависимость констант скорости была использована для расчета эффективных энергий активации реакции взаимодействия активированных алюминия и магния с водой по уравнению:

$$E = \operatorname{tg} \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \quad (11)$$

где R — газовая постоянная, равная 1.987 кал/моль; $\operatorname{tg} \alpha$ — угловой коэффициент экспериментальных кривых в координатах $\ln k_i^3$ — $1/T$; 4.184 — коэффициент пересчета калорий в Джоули.

Полученные значения E_a приведены в табл. 1. Значение энергии активации E_a реакции выделения водорода из воды алюминием и магнием (3 % мас.), активированных висмутом (3 % мас.), составляет 14.8—19.5 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном контроле скорости выделения водорода из воды.

Исследования показали, что максимальную активность к воде и протеканию, например реакций (4) и (8), проявляют алюминиевые сплавы с наноструктурированной поверхностью и нано-

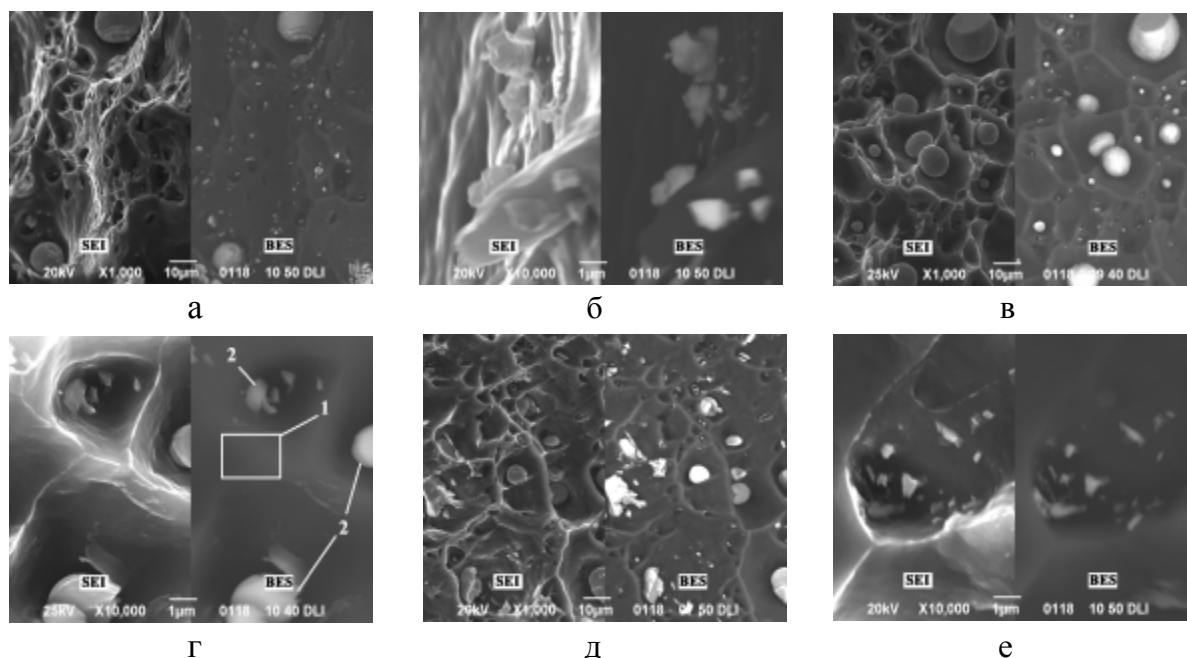


Рис. 4. Микроструктура свежего излома алюминия с содержанием магния: 1.5 % мас. (а, б), 3.0 % мас. (в, г), 5.0 % мас. (д, е), активированных 3.0 % мас. висмута. Во вторичных (SEI) и отраженных (BES) электронах при увеличении в 1000 (а, в, г) и 10000 крат (б, г, е): 1 — наноструктурированная область сплава; 2 — глобулы в объеме сплава.

объемной структурой образующихся сплавов ЭАВ. На рис. 4 приведены микроструктуры свежего излома сплавов ЭАВ на основе алюминия и магния, активированных висмутом, снятые на растровом электронном микроскопе JSM6490 LV (Япония), в режиме получения изображения от датчика вторичных (SEI) и отраженных (BES) электронов. Как видно, на изломах сплавов отчетливо проявляются шарообразные глобулы, имеющие размер от 2 до 12 мкм, а также ребристая поверхность сплава Al—Mg—Bi.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа исходных тройных сплавов, а также свежих изломов образцов сплавов Al—Mg—Bi заданного состава, полученных методом рентгеноспектрального микроанализа при помощи энергодисперсионного анализатора (INCA 450), установленного на микроскопе JSM6490 LV. Сопоставление данных табл. 2 с точками анализа, указанными на рис. 5, показывает, что практически сферические глобулы обогащены висмутом, а поверхность сплавов обеднена как магнием, так и висмутом.

На рис. 4 видна наноструктурированная область сплава (1), состоящего из наночастиц интерметаллидов Mg_3Bi_2 и Al_3Mg_2 , равномерно распределенных в матрице алюминиевого сплава.

Также на рис. 4 видны и микрокластеры в виде глобул (2), состоящие из 5—12 наночастиц интерметаллидов Mg_3Bi_2 , Al_3Mg_2 и агрегатов алюминия, активированного висмутом [36]. Об образовании интерметаллидов свидетельствуют данные рентгенофазового анализа, приведенные на рис. 2, а, а также строение диаграмм состояния.

Следует отметить, что гетерогенное распределение алюминия, магния и висмута в глобулах, нанокластерах и наноструктурированных частицах приводит к образованию огромного числа наноразмерных гальванических элементов (ГЭ). Эти наноразмерные ГЭ обладают высоким значением ЭДС. Последнее обусловлено тем, что по данным [49] алюминий имеет электроотрицательный потенциал ($E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1.662$ В), магний — еще более электроотрицательный ($E_{Mg^{2+}/Mg}^0 = -2.363$ В), а висмут — электроположительный потенциал ($E_{Bi^{3+}/Bi}^0 = 0.200$ В) и, как следствие, ЭДС ГЭ, образующихся в исследуемых тройных сплавах Al—Mg—Bi, бинарных ГЭ в сплавах Al—Bi и Mg—Bi имеют высокие значения. Так, ЭДС наноразмерного элемента Al—Bi равна: $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862$ В, а ЭДС ГЭ на основе Mg—Bi составляет: $\Delta E = 0.200 - (-2.363) = 2.563$ В. Этим, наряду с другими приведенными выше факторами (на-

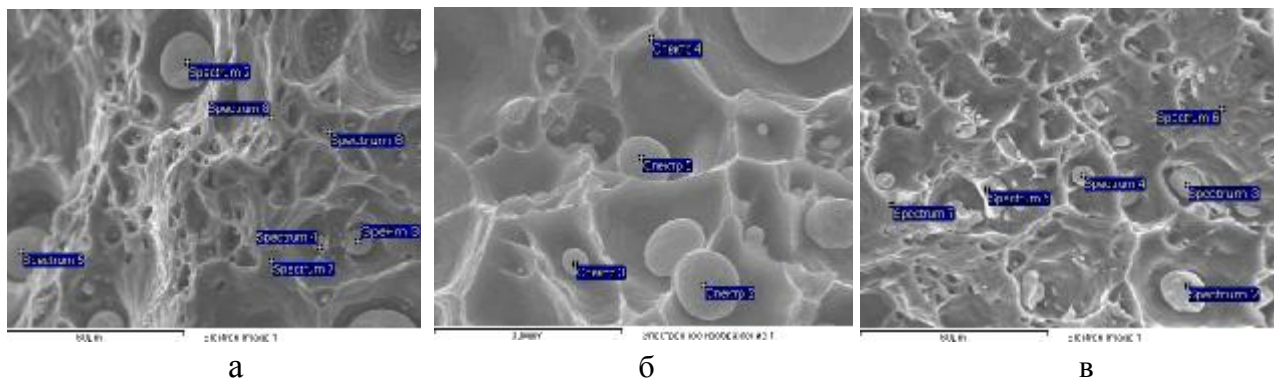


Рис. 5. Точки на поверхности свежего излома алюминия и магния 1.5 % мас. (а), 33.0 % мас. алюминия и 3.0 % мас. магния (б), алюминия и магния 5.0 % мас. (в), активированных 3.0 % мас. висмута. Элементный анализ выполнен методом рентгеноспектрального микроанализа при помощи энергодисперсионного анализатора (INCA 450), установленного на микроскопе JSM6490 LV при увеличении: 2000 (а,в), 3000 крат (б).

Т а б л и ц а 2

Элементный состав, полученный методом рентгеноспектрального микроанализа для точек на поверхности свежего излома сплава бинарных систем Al—Mg, активированных добавками 3 % мас. висмута и содержащих 1.5, 3.0 и 5.0 % мас. магния

Спектр	Al	Mg	Bi
Al 95.5, Bi 3.0, Mg 1.5 % мас. (точки указаны на рис. 5, а)			
2	95.19	1.25	3.56
3	96.93	0.82	2.25
5	91.30	1.68	7.02
6	98.99	0.57	0.44
7	98.64	0.65	0.71
Суммарный	86.21	3.36	10.43
Al 94.0, Bi 3.0, Mg 3.0 % мас. (точки указаны на рис. 5, б)			
2	26.61	7.47	65.92
3	86.73	1.89	11.38
4	96.33	0.81	2.86
5	46.88	3.93	49.19
Суммарный	83.09	4.80	12.11
Al 92.0, Bi 3.0, Mg 5.0 % мас. (точки указаны на рис. 5, в)			
2	79.38	5.62	15.00
3	82.59	6.03	11.38
4	89.86	4.23	5.91
6	95.48	4.29	0.23
7	96.77	1.64	1.59
Суммарный	84.29	6.24	9.47

ноструктурированный объем ЭАВ), также объясняется большая эффективность висмута как активатора реакционной способности алюминия и магния в реакции выделения водорода из воды ($3293\text{—}4033\text{ лН}_2/\text{см}\cdot\text{мин}$) по сравнению с другими металлами-активаторами (галлием, индием и др). [20, 23]. Как следствие образования наноразмерных ГЭ с высоким значением ЭДС коррозионное растворение сплава Al—Mg—Bi в воде с выделением водорода протекает с высокой скоростью. Скорость выделения водорода из воды составляет $3293\text{—}4033\text{ лН}_2/(\text{м}^2\cdot\text{мин})$.

ВЫВОДЫ. Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких давлениях и температурах $225\text{—}325\text{ }^\circ\text{C}$ изучена кинетика и механизм взаимодействия с водой тройного сплава Al—Mg—Bi, в котором висмут выполняет роль активатора, придающего высокую реакционную способность алюминию и магнию к воде. Рассчитаны кинетические параметры реакции выделения водорода из воды — константы скорости, энергии активации и степени превращения алюминия и магния, при взаимодействии с водой по коррозионному механизму растворения тройного сплава Al—Mg—Bi в воде с выделением водорода. В основе коррозионного растворения тройного сплава Al—Mg—Bi лежит образование микрогальванических и наногальванических Bi—Al и Bi—Mg, в которых висмут выполняет функцию катода, обладающего малым перенапряжением выделения водорода. ЭДС микро- и наногальванических элементов Bi—Al и Bi—Mg соответственно равны 1.862 и 2.563 В, что обеспечивает высокие скорости коррозионного растворения алю-

миния и магния с выделением водорода (3293—4033 лН₂/(м²·мин).

Рентгенофазовым анализом определен фазовый состав Al—Mg—Bi-сплава и показано, что при его кристаллизации наблюдается образование интерметаллидов Mg₃Bi₂ и Al₃Mg₂ в форме глобул и микро- и нанокластеров матрицы сплава. Также было установлено, что продуктами анодного окисления при коррозионном растворении тройного сплава Al—Mg—Bi в воде являются бемит AlOOH и гидроксид магния Mg(OH)₂.

С помощью электронного микроскопа JSM-6490 LV (Япония) обнаружены микрокластеры в виде глобул, состоящих из 5—12 наночастиц интерметаллидов Mg₃Bi₂, Al₃Mg₂ и гетеронаноструктур Al_xBi_y, где $x > y$, склонных к расслоению в жидком состоянии при малой скорости кристаллизации ($T \leq 660$ °C) и образующих агрегаты алюминия Al_xBi_y, активированные висмутом при $T \geq 1100$ °C. Скорость охлаждения сплава Al—Mg—Bi составила 1200—1400 °C/с.

РЕЗЮМЕ. Методом високотемпературної волюмометрії при високому тиску і температурах 225—325 °C вивчено кінетику і механізм взаємодії з водою алюмінію і магнію потрійної системи Al—Mg—Bi. Розраховано кінетичні параметри реакції (константи швидкості, енергії активації і ступеня перетворення) і запропоновано механізм корозійного розчинення активованих вісмутом алюмінію і магнію у воді з виділенням водню з високими швидкостями. За допомогою рентгенофазового аналізу визначено фазовий склад сплаву Al—Mg—Bi, показано, що при його кристалізації спостерігається утворення інтерметалідів Mg₃Bi₂ і Al₃Mg₂. Встановлено склад продуктів взаємодії з водою потрійного сплаву Al—Mg—Bi — беміт AlOOH і гідроксид магнію Mg(OH)₂. Реакція проходить з виділенням водню зі швидкістю 3196—4033 л/(м²·хв) у досліджуваному інтервалі температур. За допомогою електронного мікроскопа JSM6490 LV (Японія) виявлено мікроглобули, що складаються з 5—12 наночастинок інтерметалідів Mg₃Bi₂ і Al₃Mg₂, гетеронаноструктур Al_xBi_y, де $x > y$, і агрегатів алюмінію, активованого вісмутом.

SUMMARY. The kinetics and mechanism of the interaction of aluminium and magnesium of the ternary system Al—Mg—Bi with water have been studied by high-temperature volumetry at high pressures and temperatures (225—325 °C). The kinetic parameters of the reaction (rate constants, activation energies and degrees of transformation) have been calculated, and a mechanism of the corrosive dissolution of bismuth-activated aluminium and magnesium in water with hydrogen evolution at high rates is proposed. The phase composition of Al—Mg—Bi alloys

has been determined by X-ray phase analysis; it has been shown that formation of the intermetallics Mg₃Bi₂ and Al₃Mg₂ is observed on its crystallization. The composition of the products of interaction between the ternary alloy Al—Mg—Bi and water (boehmite AlOOH and magnesium hydroxide Mg(OH)₂) has been determined. The reaction proceeds with hydrogen evolution at a rate of 3196—4033 L/(m²·min) in the temperature range in question. Micro- and nanoclusters in the form of globules, which consist of 5—12 Mg₃Bi₂ and Al₃Mg₂ nanoparticles, Al_xBi_y heteronanostructures (where $x > y$) and bismuth-activated aluminium aggregates, have been detected with the aid of a JSM6490 LV electron microscope (Japan).

1. Гамбуг Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применения: Справ. изд. -М.: Химия, 1989.
2. Пат. 6572836, США, МПК7 C 01 B 3/02, C 01 B 3/4. -Опубл. 03.06.2003.
3. Пат. 7235226, США, МПК C 01 B 3/08 (2000.01), C 01 B 3/10 (2000.01). -Опубл. 26.06.2007.
4. Пат. 10258072, Германия, МПК7 C01B 3/06. -Опубл. 01.07.2004.
5. Заявка 102005039001, Германия, МПК8 C01B 3/06. -Опубл. 04.01.2007.
6. Пат. 2260880, Россия. -Опубл. 20.09.2005.
7. Пат. 2266157, Россия, МПК7 B 01 J 702, C 01B 3/08. -Опубл. 20.12.2005.
8. Пат. 2253606, Россия, МПК7 C 01 B 3/08, C 01B 3/08. -Опубл. 10.06.2004.
9. Шейдлин А.Е., Жук А.З. / Рос. хим. журн. -2006. -50, № 6. -С. 105—108.
10. Коррозия: Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера. -М.: Металлургия, 1981.
11. Martiner Susana Silua, Loper Benites Wendy, Aluarer Gallegos Alberto A., Sebastian P.J. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. -2005. -88, № 2.-P. 237—243.
12. Пат. 7341703, США, МПК C 01B 21/092, C 01 B 3/04. -Опубл. 11.03.2008.
13. Азатян В.В., Козляков В.В. // Тяж. машиностроение. -2003. -№ 9. -С. 14.
14. Parmuzina A.V., Kravchenko O.V. // Int. J. hydrogen energy. -2008. -33. -P. 3073.
15. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulyhev B.M., Kalmykov K.B. // J. alloys and compounds. -2005. -397. -P. 58.
16. А.с. 535364 СССР, МКИ C 22 C 21/00 // Открытия. Изобрет. -1976. -№ 42.
17. А.с. 618920 СССР, МКИ C 01B 1/07 // Там же. -1978. -№ 29. -С. 195.
18. А.с. 1108773 СССР, МКИ C 22 C 21/00 // Открытия. Изобрет. -1983. -№ 30. -С. 184.
19. Alinejad B., Mahmoodi K. // Int. J. hydrogen energy. -2009. -30. -P. 1—5.
20. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
21. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие веществ-

- тва и их использование. -Киев: Наук. думка, 1980.
22. Козин Л.Ф., Волков С.В. // Тез. XI Международ. конф. "Водородное материаловедение и химия углеродных материалов. ICMS". -Ялта-Крым-Украина, август 25-31, 2009. -Киев: АНЕУ, 2009. -С. 926-929.
 23. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
 24. Пат. України № 35192, МПК C01B 3/012. -Опубл. 10.09.2008.
 25. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 3.
 26. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.И. // Тез. цільової комплексної програми (ЦКП) наукових досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми водневої енергетики". -Наукова звітна сесія, 2008. -Київ, 2008. -С. 28.
 27. А.с. 785371 СССР, C 22 C 21/00 // Открытия. Изобрет. -1980. -№ 45. -С. 112.
 28. А.с. 1104896 СССР, C 22 C 21/00. // Там же. -1984. -№ 27.
 29. Pat. 4240829 USA, Int. Cl. C22C 21/06. -Publ. 23.12.1980.
 30. Pat. 1142778 Canadian, Int. Cl. C22C 21/00. -Publ. 15.03.1983.
 31. Обзор рынка алюминиевых раскислителей в России. -М.: ИнфоЛайн, 2009.
 32. А.с. 1358329, МКИ C 01 F 7/04 // Открытия. Изобрет. -1985. -№ 45. -С. 245.
 33. А.с. 1192280, МКИ C 01 F 7/04 // Там же. -1985. -№ 42. -С. 258.
 34. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 3. -С. 542.
 35. Haughton J.L. Constitution of alloys bibliography. -London: J. Inst. Metals, 1956.
 36. Hultgren R., Orr R.L., Anderson Ph.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. -New York: John Wiley & Sons, Inc., 1963.
 37. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высоко-чистой ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
 38. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. -Алма-Ата: Наука, 1964.
 39. Zintl E., Husemann E.Z. // Z. Phys. Chem. -1933. -21. -P. 138.
 40. Swanson H.E., Tatge E. // Natl. Bur. Stand (U.S.). -1953. -11, № 1. -P. 539.
 41. Smith D., Penn Yu. // State Univ., University Park, 1975 PA, USA. ICDD Grant-in-Acd.
 42. Thornton D.G., Kinniburgh G., Pullen A.S., Christopher G.G. // Clays Clay Miner, Proc. Conf. -1979. -27. -P. 81.
 43. Schaufelberger Ph., Merx H., Contre M. // High Temp. Pressures. -1973. -5. -P. 221.
 44. Лудин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. -М.: Дрофа, 2006.
 45. Лякышев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 2.
 46. Manas Paliwal, In-Ho Jung. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. -2010. -34. -P. 51.
 47. Desgranges L., Calvarin G., Chevirie G. // Acta Crystallogr., Sec. B. Structural Science. -1996. -52. -P. 82.
 48. Лукашев Р.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 2008.
 49. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 14.05.2010

УДК 546.18+546.289+54-142

О.А. Брусиловец, Р.Д. Лампека, А.І. Брусиловец

РЕАКЦІЇ СІРКИ З ПРОДУКТАМИ 1,2-ПРИЄДНАННЯ АЛКОКСИДІВ ГЕРМАНІЮ ТА N,N,N'-ТРИС(ТРИМЕТИЛСІЛІЛ)АМІДУ ІМІДОФОСФЕНИСТОЇ КИСЛОТИ

Показано, що при взаємодії сполук складу $R_2NP(OR')NRGe(OR')_3$ ($R = SiMe_3$; $R' = Me, Et$) з сіркою в бензені на першому етапі відбувається приєднання сірки з утворенням чотиричленного гетероцикла, замкнутого містковим атомом сірки. Ці сполуки в розчині перегруповуються у гетероцикли, що замкнуті нітрогеном амідної групи, з відщепленням $R'OSiMe_3$. Подібні сполуки можна одержати альтернативним методом при взаємодії алкоксидів германію зі сполукою $R_2NP(S)NCMe_3$.

© О.А. Брусиловец, Р.Д. Лампека, А.І. Брусиловец, 2010

ВСТУП. Раніше [1] нами було показано, що при взаємодії алкоксидів германію складу $\text{Ge}(\text{OR}')_4$, де $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$, зі сполукою R_2NPNR , де $\text{R} = \text{SiMe}_3$, утворюються чотиричленні германійовмісні гетероцикли $\text{R}_2\text{NP}(\text{OR}')\text{NRGe}(\text{OR}')_3$, що замкнуті містковим атомом кисню алкоксигрупи. Через те, що ці сполуки містять у своєму складі трикоординований тривалентний фосфор, вони повинні мати високу реакційну здатність [2—4], тому представляло інтерес вивчити реакції за їх участю. В даній роботі приведені результати вивчення взаємодії сполук $\text{R}_2\text{NP}(\text{OR}')\text{NRGe}(\text{OR}')_3$, де $\text{R}' = \text{Me}(\text{I}), \text{Et}(\text{II})$, з сіркою, а також тетраалкоксидів германію з N,N -біс(триметилсиліл)амід- N' -трет-бутилімідом тіофосфенової кислоти (III).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Всі експериментальні дослідження проводили при використанні стандартних методів роботи Шленка в середовищі аргону. ЯМР-спектроскопічні дослідження виконували на приладі Warian Mercury з робочою частотою 400 МГц. Як дейтерований розчинник використовувався C_6D_6 . Хімічні зсуви приведені в м.ч. по відношенню до SiMe_4 , як внутрішнього стандарту (^1H , ^{13}C) і 85 % H_3PO_4 — як зовнішнього стандарту (^{31}P). Розчинники були абсолютзовані за стандартними методиками.

Було показано, що при кімнатній температурі в середовищі бензену сполуки II та III швидко реагують з сіркою з утворенням сполук IV та V як це приведено на схемі 1.

Висновки про такий перебіг реакції можна зробити на основі даних ЯМР-спектроскопії ^{31}P ,

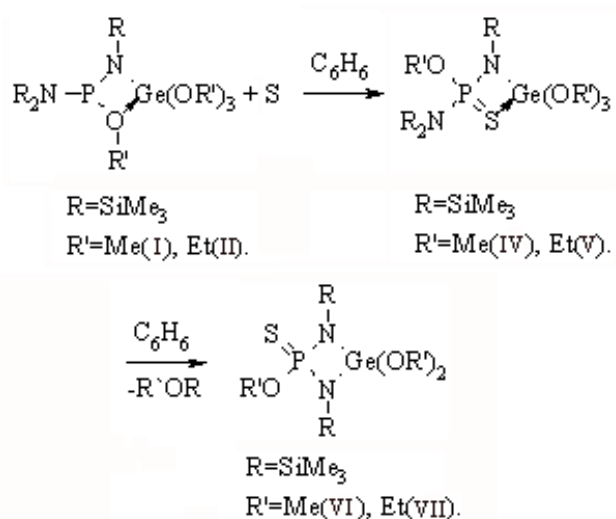


Схема 1.

^{13}C та ^1H (таблиця). Дійсно, хімічний зсув фосфору, який для сполук I та II становить 158.4 та 154.9 м.ч. відповідно, зміщується в сильне поле і становить 74.56 та 70.24 м.ч. відповідно для сполук IV і V. Було встановлено, що сполука IV в бензольному розчині при кімнатній температурі досить швидко перетворюється в сполуку VI (схема 1) з виділенням MeOSiMe_3 . Повне перетворення сполуки IV в сполуку VI відбувається за 1.5—2 доби. Подібним чином поводить себе і сполука V в розчині, але її повне перетворення в сполуку VII відбувається значно повільніше, а саме близько десяти діб. Обидва ці перетворення сполук IV та V проходять з деякими труднощами і супроводжуються утворенням $\approx 10\%$ побічних продуктів невстановленої природи. Але це не стало на перешкоді ідентифікації будови даних сполук методом ЯМР-спектроскопії (таблиця).

Ми спробували знайти альтернативний метод одержання подібних сполук у чистому стані. Для цього ми скористалися методом, який нами був розроблений раніше для одержання подібних титановмісних гетероциклів, будова яких була підтверджена даними рентгеноструктурних досліджень [5].

Дійсно, як виявилось, між алкоксидами германію складу $\text{Ge}(\text{OR}')_4$, де $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$, та сполукою III протікають реакції 1,2-приєднання по кратному $\text{P}=\text{N}$ -зв'язку з утворенням сполук VIII та IX, як це приведено на схемі 2.

Ці сполуки можуть бути виділені в чистому вигляді шляхом відгонки бензолу одразу після закінчення реакції. Вони представляють собою безбарвні маслянисті рідини.

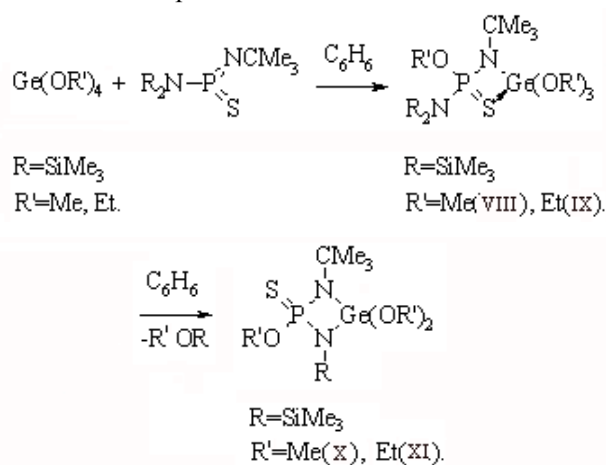


Схема 2.

Дані ЯМР-спектроскопії та елементного аналізу для сполук IV—XI

Сполука	Бруто-формула	Розраховано , % Знайдено			ЯМР-спектроскопічні дані (δ , м.ч., J , Гц)
		C	H	N	
IV	$C_{13}H_{39}N_2GeSi_3O_4PS$	$\frac{30.83}{29.71}$	$\frac{7.70}{6.97}$	$\frac{5.53}{4.96}$	^{31}P 74.56 (кв, $^3J_{PH}=14.4$); 1H 0.42 (с, 9H, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 0.45 (с, 18H, $(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$), 3.57 (д, 3H, $POCH_3$, $^3J_{PH}=14.4$), 3.72 (с, 9H, $GeOCH_3$); ^{13}C 3.08 (д, $^3J_{PC}=2.0$, $GeNSi(CH_3)_3$), 4.15 (д, $^3J_{PC}=2.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 50.79 (д, $^2J_{PC}=4.0$, $POCH_3$), 52.74 (с, $Ge(OCH_3)_3$)
V	$C_{17}H_{47}N_2GeSi_3O_4PS$	$\frac{36.29}{35.31}$	$\frac{8.36}{7.64}$	$\frac{4.98}{4.51}$	^{31}P 70.24 (т, $^3J_{PH}=8.2$); 1H 0.40(м, 27H, $(N(Si(CH_3)_3)_3)_2$), 1.08 (т, 3H, $POCH_2CH_3$), 1.17 (т, 9H, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 4.09 (кв, 6H, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 4.26 (м, 1H, $POCH_2CH_3$), 4.33 (м, 1H, $POCH_2CH_3$); ^{13}C 3.61 (д, $^3J_{PC}=2.0$, $GeNSi(CH_3)_3$), 4.42 (д, $^3J_{PC}=2.0$, $N(Si(CH_3)_3)_2$), 15.21 (д, $^3J_{PC}=10.0$, $POCH_2CH_3$), 18.21 (с, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 60.53 (с, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 61.10 (д, $^2J_{PC}=4.0$, $POCH_2CH_3$)
VI	$C_9H_{27}N_2GeSi_2O_3PS$	$\frac{26.86}{25.98}$	$\frac{6.71}{6.22}$	$\frac{6.96}{6.51}$	^{31}P 69.85 (кв, $^3J_{PH}=15.20$); 1H 0.27 (с, 18H, $(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$), 3.57 (д, 3H, $POCH_3$, $^3J_{PH}=15.20$), 3.60 (с, 3H, $Ge(OCH_3)_3$), 3.67 (с, 3H, $Ge(OCH_3)_3$); ^{13}C 0.28 (д, $^3J_{PC}=3.0$, $(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$), 52.76 (с, $Ge(OCH_3)_3$), 52.80 (с, $Ge(OCH_3)_3$), 53.89 (д, $^2J_{PC}=6.0$, $POCH_3$)
VII	$C_{12}H_{33}N_2GeSi_2O_3PS$	$\frac{32.43}{31.48}$	$\frac{7.43}{6.92}$	$\frac{6.30}{5.87}$	^{31}P 66.04 (т, $^3J_{PH}=11.0$); 1H 0.33 (с, 18H, $(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$), 0.14 (т, 3H, $POCH_2CH_3$), 1.20 (т, 3H, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 1.21 (т, 3H, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 3.99 (м, 2H, $POCH_2CH_3$), 4.07 (кв, 2H, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 4.09 (кв, 2H, $Ge(OCH_2CH_3)_3$); ^{13}C 0.48 (д, $^3J_{PC}=2.0$, $(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$), 15.81 (д, $^3J_{PC}=9.0$, $POCH_2CH_3$), 17.97 (с, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 18.12 (с, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 61.18 (с, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 61.20 (с, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 63.71 (д, $^2J_{PC}=7.0$, $POCH_2CH_3$)
VIII	$C_{14}H_{39}N_2GeSi_2O_4PS$	$\frac{34.28}{34.06}$	$\frac{7.95}{7.87}$	$\frac{5.71}{5.64}$	^{31}P 73.81 (кв, $^3J_{PH}=14.60$); 1H 0.32 (с, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 0.56 (с, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 1.58 (с, 9H, $NC(CH_3)_3$), 3.61 (д, 3H, $POCH_3$, $^3J_{PH}=14.60$), 3.75 (с, 9H, $Ge(OCH_3)_3$); ^{13}C 3.95 (д, $^3J_{PC}=1.0$, $NSi(CH_3)_3$), 4.08 (д, $^3J_{PC}=2.0$, $NSi(CH_3)_3$), 31.84 (д, $^3J_{PC}=4.0$, $NC(CH_3)_3$), 50.92 (д, $^2J_{PC}=4$, $POCH_3$), 52.56 (с, $Ge(OCH_3)_3$), 59.00 (д, $^2J_{PC}=6$, $NC(CH_3)_3$)
IX	$C_{18}H_{47}N_2GeSi_2O_4PS$	$\frac{39.56}{39.28}$	$\frac{8.60}{8.49}$	$\frac{5.12}{5.03}$	^{31}P 71.28 (т, $^3J_{PH}=6.50$); 1H 0.34 (с, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 0.62 (с, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 1.19 (т, 3H, $POCH_2CH_3$), 1.32 (т, 9H, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 1.66 (с, 9H, $NC(CH_3)_3$), 4.11 (м, 6H, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 4.28 (м, 1H, $POCH_2CH_3$), 4.37 (м, 1H, $POCH_2CH_3$); ^{13}C 4.19 (д, $^3J_{PC}=1.0$, $NSi(CH_3)_3$), 4.33 (д, $^3J_{PC}=2.0$, $NSi(CH_3)_3$), 15.07 (д, $^3J_{PC}=10$, $POCH_2CH_3$), 18.28 (с, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 59.18 (д, $^2J_{PC}=6$, $NC(CH_3)_3$), 60.30 (с, $Ge(OCH_2CH_3)_3$), 61.40 (д, $^2J_{PC}=3$, $POCH_2CH_3$)
X	$C_{10}H_{27}N_2GeSiO_3PS$	$\frac{31.08}{30.91}$	$\frac{6.99}{6.87}$	$\frac{7.25}{7.16}$	^{31}P 68.93 (кв, $^3J_{PH}=14.70$); 1H 0.28 (с, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 1.31 (с, 9H, $NC(CH_3)_3$), 3.57 (д, 3H, $POCH_3$, $^3J_{PH}=14.70$), 3.60 (с, 3H, $Ge(OCH_3)_2$), 3.67 (с, 3H, $Ge(OCH_3)_2$); ^{13}C 0.52 (д, $^3J_{PC}=3.0$, $NSi(CH_3)_3$), 30.85 (д, $^3J_{PC}=6.0$,

Сполука	Бруто-формула	Розраховано Знайдено, %			ЯМР-спектроскопічні дані (δ , м.ч., J, Гц)
		C	H	N	
X					NSi(CH ₃) ₃ , 52.69 (с, Ge(OCH ₃) ₂), 52.72 (с, Ge(OCH ₃) ₂), 52.80 (д, ² J _{PC} =2, NC(CH ₃) ₃), 53.85 (д, ² J _{PC} =6, POCH ₃)
XI	C ₁₃ H ₃₃ N ₂ GeSiO ₃ PS	36.44 36.21	7.71 7.55	6.54 6.46	³¹ P 67.39 (т, ³ J _{PH} =9.80); ¹ H 0.35 (с, 9H, NSi(CH ₃) ₃), 1.39 (с, 9H, NC(CH ₃) ₃), 1.40 (т, 3H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 1.20 (т, 3H, POCH ₂ CH ₃), 1.21 (т, 3H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 3.99 (д.к, 2H, POCH ₂ CH ₃), 4.07 (кв, 2H, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 4.12 (кв, 2H, Ge(OCH ₂ CH ₃)); ¹³ C 0.77 (д, ³ J _{PC} =3.0, NSi(CH ₃) ₃), 15.76 (д, ³ J _{PC} =9, POCH ₂ CH ₃), 17.93 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 18.06 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 31.04 (д, ³ J _{PC} =6, NC(CH ₃) ₃), 52.95 (д, ² J _{PC} =2, NC(CH ₃) ₃), 61.03 (с, Ge(OCH ₂ CH ₃)), 63.75 (д, ² J _{PC} =7, POCH ₂ CH ₃)

Сполуки VIII та IX були ідентифіковані за даними елементного аналізу і ЯМР-спектроскопічних досліджень (таблиця). Сполуки VIII та IX в бензольному розчині також зазнають перетворень, які приводять до утворення сполук X та XI (схема 2). Ці процеси протікають без утворення побічних продуктів і тому сполуки X та XI можуть бути виділені в чистому стані, як це вказано в попередніх випадках. Дані їх хімічного аналізу та ЯМР-спектроскопічних досліджень, які підтверджують їх індивідуальність, приведені в таблиці.

ВИСНОВКИ. На основі даних ЯМР-спектрів ¹³C, ³¹P, ¹H нами були зроблені висновки, що взаємодія сірки з продуктами 1,2-приєднання алкоксидів германію та N,N,N'-трис(триметилсиліл)аміду імідофосфенистої кислоти приводить до утворення нових гетероциклічних сполук германію, що замкнуті нітрогеном амідної групи. Встановлено, що подібні сполуки можна одержати в більш чистому стані, якщо використовувати як вихідні речовини N,N-біс(триметилсиліл)амід-N'-третбутилід тіофосфенової кислоти та відповідні тетраалкоксиди германію.

РЕЗЮМЕ. Показано, що при взаємодії соєдинений R₂NP(OR')NRGe(OR')₃ (R=SiMe₃; R'=Me, Et)

с серой в бензоле на первом этапе происходит присоединение серы с образованием четырехчленного гетероцикла, замкнутого мостиковым атомом серы. В растворе эти соединения перегруппировываются в гетероциклы, замкнутые атомом азота амидной группы, с отщеплением R'OSiMe₃. Подобные соединения можно получить альтернативным методом при взаимодействии алкоксидов германия с соединением R₂NP(S)NCMe₃.

SUMMARY. Adjusted, that R₂NP(OR')NRGe(OR')₃ (R=SiMe₃; R'=Me, Et) react with sulfur in benzene solution. The result these interactions are germanium heterocycles, that contain sulfur. In the first case heterocycles have sulfur of bridging, after some time and transposition they have coordinate sulfur P=S. We also showed alternative approach, that based on interaction of germanium tetra-alcoxides with R₂NP(S)NCMe₃.

1. Брусиловець О.А., Вініченко О.В., Брусиловець А.І., Лампека Р.Д. // Укр. хім. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 11—15.
2. Брусиловець А.І. // Журн. общ. химии. -1989. -**12**, № 12. -С. 2789—2790.
3. Брусиловець А.І., Бджола В.Г. // Доп. НАН України. -1998. -№ 4. -С. 1109—1111.
4. Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry / Ed. M. Regitz and O.J. Scherer. -New York: Georg Thieme Verlag Thieme Med. Publ. Inc. Stuttgart, 1990.
5. Брусиловець А.І., Русанов Э.Б., Немыкин В.Н. // Журн. общ. химии. -1989. -**59**, № 8. -С. 1893—1894.

Н.В. Русакова, А.Ю. Коровин, С.С. Смола

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ $\text{Ln(III)}-\text{Al(III)}$ КОМПЛЕКСОВ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИН- N,N,N',N',N'' -ПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

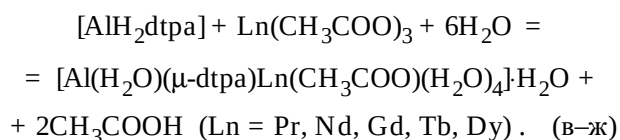
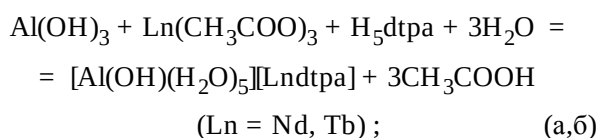
Получены лантанид-алюминийсодержащие соединения на основе диэтилентриамин- N,N,N',N',N'' -пентауксусной кислоты, обсуждено строение координационного центра, а также исследованы спектрально-люминесцентные характеристики гетероядерных комплексов. Установлено, что в гетероядерных тербий- и диспрозийсодержащих комплексах реализуется более высокий квантовый выход 4f-люминесценции, чем в соответствующих моноядерных.

ВВЕДЕНИЕ. Лантаниды занимают особое место по разнообразию форм гетероядерных комплексов с аминополикарбоновыми кислотами и, в частности, с диэтилентриамин- N,N,N',N',N'' -пентауксусной кислотой (H_5dtpa). При этом влияние второго металла, например, алюминия, на спектральные свойства комплексов лантанидов в растворах практически не изучено. С другой стороны, число соединений на основе алюминия чрезвычайно разнообразно. Будучи активированными ионами лантанидов, некоторые из них применяются в качестве лазерных материалов, используются при производстве твердотельных люминесцентных дозиметров и люминесцентных детекторов [1, 2]. Так, люминофоры на основе алюминия, активированные лантанидами, стали использовать в производстве светоизлучающих диодов белого цвета свечения [3]. Поэтому проведение исследований, направленных на увеличение квантового выхода люминесценции лантанидов в гетероядерных комплексонатах алюминия, и выбор метода синтеза, обеспечивающего требуемый эффект не только в твердых матрицах, но и в растворах, является актуальным.

Цель настоящей работы — разработка методов синтеза гетероядерных диэтилентриаминпентаацетатов алюминия с некоторыми лантанидами и исследование спектральных характеристик лантанид-алюминийсодержащих комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Гетероядерные $\text{Ln}-\text{Al}$ -комплексы получали двумя методами: в результате одновременного взаимодействия всех исходных веществ — метод “самосборки” (комплексы а,б) и блоковым синтезом — в результате взаимодействия двух гомоядерных комплексов — диэтилентриаминпентаацетата алюминия и ацетата соответствующего

лантанида (комплексы в-ж):



Суть метода “самосборки” (а,б) заключается в том, что к горячему водному раствору H_5dtpa добавляли эквимольные количества свежееосажденного гидроксида алюминия и водный раствор ацетата лантанида. pH раствора поддерживали в области 3.0—4.0, нагревали до 60—80 °С и перемешивали в течение 12 ч. Затем горячий раствор фильтровали и упаривали до небольшого объема (15—20 мл). Концентрированный раствор охлаждали и через определенное для каждого синтеза время из растворов выпадали кристаллы образовавшегося комплекса. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водой и сушили при 20—22 °С.

В отличие от предыдущего метода нагревание раствора, содержащего $\text{Ln(CH}_3\text{COO)}_3$ и $[\text{AlH}_2\text{dtpa}]$ в мольных соотношениях 1:1, происходило в интервале 40—50 °С до полного растворения реагентов. Затем раствор охлаждали и через трое суток выпадали кристаллы. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водой и сушили при 20—25 °С.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрометрах СДЛ-1 и СДЛ-2 с фотоумножителем ФЭУ-100. Люминесценцию возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы ДРШ-250, выделяя светофильтрами излучение с длинами волн 313, 365 нм, а также све-

Т а б л и ц а 1

Данные элементного анализа лантанид-алюминийсодержащих комплексов

Комп- лекс	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
	C	H	Al	Ln		C	H	Al	Ln
а	25.39	4.53	3.96	21.79	$C_{14}H_{21}N_3O_{11}Nd \cdot Al \cdot 5H_2O^*$	25.23	4.38	4.05	21.64
б	24.82	4.41	3.82	23.46	$C_{14}H_{21}N_3O_{11}TbAl \cdot 5H_2O$	24.68	4.29	3.96	23.33
в	28.64	3.94	4.16	21.29	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}PrAl \cdot 3H_2O^{**}$	28.71	4.07	4.03	21.05
г	28.72	3.90	3.89	21.57	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}NdAl \cdot 3H_2O$	28.57	4.05	4.01	21.44
д	28.25	4.21	4.08	22.76	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}GdAl \cdot 3H_2O$	28.03	3.97	3.94	22.93
е	27.09	4.27	3.95	22.38	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}TbAl \cdot 4H_2O$	27.25	4.14	3.83	22.53
ж	27.01	4.02	3.66	23.07	$C_{16}H_{23}N_3O_{12}DyAl \cdot 4H_2O$	27.10	4.12	3.81	22.92

* Разнометалльные комплексы, синтезированные методом “самосборки” 1 (а,б); ** гетероядерные комплексы, синтезированные блоковым методом 1 (в-ж).

том ксеноновой лампы ДКсШ-150. Для расчета относительных квантовых выходов люминесценции (Φ) ионов Tb(III) и Dy(III) в исследуемых комплексах использовали формулу [4], применяя в качестве эталона раствор сульфата хинина в 1 М H_2SO_4 ($\Phi = 0.55$ [5]) и учитывая показатель преломления среды.

При анализе продуктов синтеза по двум методам было установлено образование комплексов с мольным соотношением Ln : Al : лиганд = 1:1:1. Гидратный состав комплексов определен термогравиметрически. Необходимо отметить, что данные элементного анализа комплексов алюминия, полученные указанными методами, разнятся (табл. 1).

ИК-спектры гетероядерных Ln(III)—Al(III)-комплексов, синтезированных по блоковой схеме, в существенной степени сходны: значения $\nu_{as}(C=O)$ и $\nu_s(C=O)$ находятся, соответственно, в области 1570—1580 и 1385—1400 cm^{-1} , что свидетельствует о более ионном характере связи ионов лантанидов с атомами кислорода COO-групп лиганда по сравнению со связью Al—O в моноядерном комплексе алюминия. В области колебаний $\nu(C-N)$ имеется одна полоса 1120 cm^{-1} , что соответствует наличию в гетероядерных комплексах только депротонированных атомов азота. Группу полос в области 2980—2850 cm^{-1} с практически одинаковой интенсивностью для всех гетероядерных комплексов, очевидно, следует отнести к колебаниям $\nu(C-H)$. Высокочастотные компоненты данных полос отсутствуют (наиболее высокочастотная компонента при 2955 cm^{-1}) и проявляется по-

лоса низкой частоты (2810 cm^{-1}), что указывает на отсутствие в этом соединении связи N—H. О наличии внутри- и межмолекулярных водородных связей свидетельствует широкая полоса $\nu(OH)$ в области 3450—3380 cm^{-1} [6].

ПМР-спектры комплексов, синтезированных двумя разными методами, существенно отличаются. В ПМР-спектре комплекса, синтезированного на основе диэтилентриаминпентаацетата алюминия, присутствуют сигналы протонов метиленовых групп, связанных с карбоксильными группами комплексона при δ 3.30 м.д. (10H), 2.46 м.д. (8H) метиленовых групп этилендиаминовых циклов и метильной группы ацетат-иона при 2.08 м.д. (3H), что подтверждает структуру, полученную в результате теоретических расчетов (ММ⁺-метод, HyperChem 7.01) (рис. 1, а).

На основании совокупности полученных результатов можно сделать вывод о том, что синтезированные по блоковой схеме лантанид-алюминийсодержащие комплексы построены однотипно на основе комплекса $[Al(H_2O)H_2dtpa] \cdot nH_2O$. Атомы лантанидов координируются двумя свободными атомами кислорода и атомом азота лиганда, а также образуют разнолигандные комплексы с ацетат-ионом. Расчетные данные по длинам связей Al—O, Al—N, Ln—O и Ln—Al (1.82—1.86 Å; 1.93—1.94 Å; 2.24—2.29 и 6.59 Å соответственно) согласуются с известными [7].

В ПМР-спектре комплекса, полученного методом “самосборки”, также присутствуют сигналы двух типов протонов: глициновых CH_2 -групп при $\delta = 3.30$ м.д. (10H) и этиленовых групп при $\delta =$

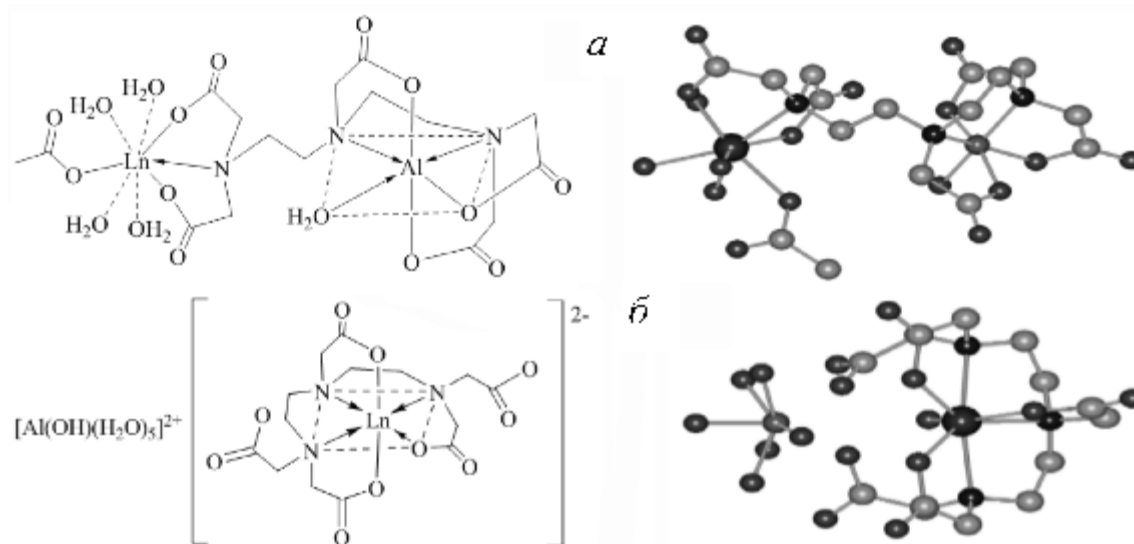


Рис. 1. Схематичное строение и пространственное изображение комплексов $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dtpa})\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Lndtpa}]^{2-}$ (б).

=2.46 м.д. (8Н), но отсутствует сигнал метильной группы ацетат-иона. При этом наблюдается совпадение данного спектра с ПМР-спектром гомоядерного лантанидсодержащего комплекса с H_5dtpa , что позволяет сделать вывод об аналогичном строении координационного центра лантанида как в гомо-, так и в гетероядерном комплексах.

Принимая во внимание данные о дентатности комплексона, координационных числах изучаемых металлов и на основании данных элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии, а также результатов расчетов молекулярной механики можно предположить, что при “самоорганизационном” синтезе гетероядерных лантанид-алюминийсодержащих комплексонов образуются комплексы катион-анионного типа. В соединениях данного типа в качестве аниона выступает комплекс лантанида с H_5dtpa , в котором ион лантанида образует по три связи с карбоксильными группами и с атомами азота диэтилентриаминпентауксусной кислоты, а в качестве катиона — частично гидролизированный ион алюминия $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. В итоге структуру комплексов $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}[\text{Lndtpa}]^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}$), синтезированных методом “самосборки”, можно представить следующим образом (рис. 1, б). Данные соединения являются двойными ионными солями [8], содержащими комплексные частицы — анионы, в которых диэтилентриаминпентауксусная кислота координирует только ион лантанида, а так-

же катионы (аква-комплексы алюминия, не образующие связей с комплексоном).

Для сверхчувствительных переходов (СЧП) в спектрах поглощения комплексов празеодима характерным является то, что первый из них (переход $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $\lambda_{\text{max}} = 444$ нм) мало изменяется при комплексообразовании, в отличие от второго — $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 588$ нм). Необходимо отметить, что в спектре поглощения комплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dtpa})\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4]$ для перехода $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ наблюдается увеличение сил осцилляторов в 1.7 раза по сравнению с моноаналогом. Интенсивность перехода $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ изменяется в меньшей степени (значения сил осцилляторов составляют 12.10 и 12.89 для моно- и гетерокомплекса соответственно). Кроме того, для всех полос характерен небольшой сдвиг в длинноволновую область ($\Delta\nu = 30\text{--}50$ см $^{-1}$).

Для комплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-dtpa})\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4]$ силы осцилляторов переходов $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 525$ нм) и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2,4\text{G}_{7/2,5/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 575/583$ нм) увеличиваются практически в 2 раза по сравнению с $[\text{NdH}_2\text{dtpa}]$. Полоса, соответствующая переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$, по сравнению с акваионом расщеплена на две компоненты в гомо- и в гетероядерных комплексах. Максимумы полос поглощения гетероядерного комплекса неодима, аналогично комплексам празеодима, смещены в длинноволновую область — $\Delta\nu = 110\text{--}150$ см $^{-1}$.

Уровни возбужденного состояния иона гадо-

линия смещены в УФ-область и имеют лишь один основной уровень $^8S_{7/2}$, характерный для наполовину заполненной $4f$ -оболочки [9]. Поскольку полосы сверхчувствительных переходов соединений гадолиния $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ ($\lambda_{\max} = 305$ нм) и $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ ($\lambda_{\max} = 311$ нм) характеризуются низкой интенсивностью, была исследована наиболее интенсивная полоса, соответствующая переходу $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$ ($\lambda_{\max} = 272$ нм). Силы осцилляторов данного перехода увеличиваются при переходе от гомо- к гетероядерному комплексу в 1.8 раза, однако максимум полосы при этом не изменяется (табл. 2). Следует отметить, что аналогично ионам Pr(III) при комплексообразовании иона Gd(III) в спектрах поглощения происходит изменение интенсивности также и других полос. На основании того, что для комплексов с празеодимом и неодимом наблюдается длинноволновый сдвиг, а для комплексов с гадолинием он практически отсутствует, можно предположить, что связь в соединениях более ковалентная для первых двух лантанидов.

На основании анализа спектров флуоресценции комплекса $[Al(H_2O)(\mu-dtpa)Gd(CH_3COO)(H_2O)_4]$ при 77 К определена энергия триплетного уровня (26800 см^{-1}), свидетельствующая о возможности реализации $4f$ -люминесценции в гете-

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики лантанидсодержащих гетероядерных комплексов

Ln	Электронный переход	Параметр	
		$P \cdot 10^6$	$P_{\text{гетеро}}/P_{\text{моно}}$
Pr	$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	12.9	1.2
	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	6.5	1.7
Nd	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$	10.1	1.8
	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	18.4	2.2
Gd	$^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{11/2, 13/2, 15/2}$	3.7	1.8
		Φ^* , отн.ед.	$\Phi_{\text{гетеро}}/\Phi_{\text{моно}}$
Tb	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6; ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	$4.10 \cdot 10^{-1}$	1.2
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4; ^5D_4 \rightarrow ^7F_3$		
Dy	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$	$0.24 \cdot 10^{-1}$	1.4
	$^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$		

* Ошибка эксперимента ± 20 %.

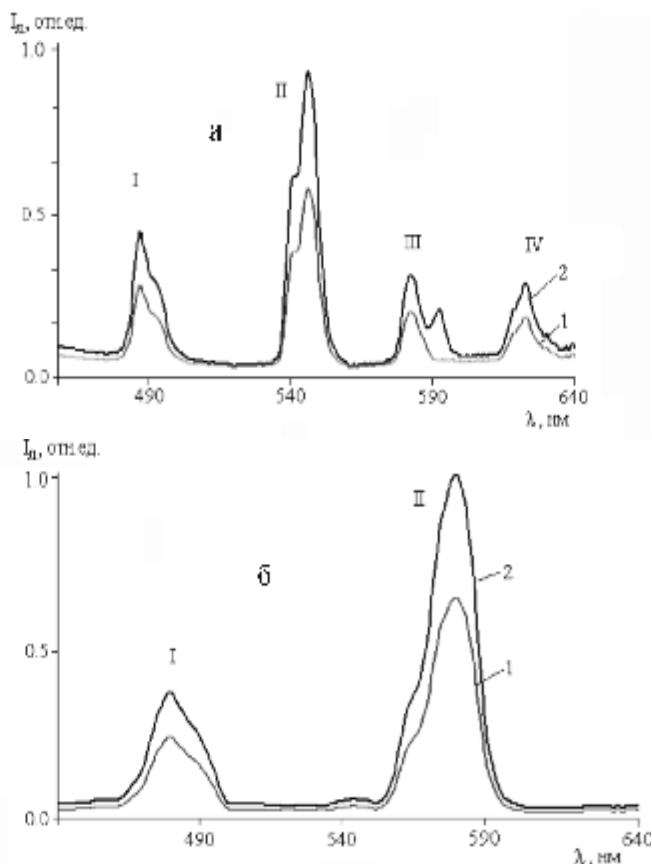


Рис. 2. Спектры $4f$ -люминесценции моно- (1) и гетероядерных (2) комплексов тербия (а, $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм) и диспрозия (б, $\lambda_{\text{в}} = 265$ нм).

роядерных комплексах тербия и диспрозия, резонансные уровни которых расположены при 20550 и 20960 см^{-1} соответственно. Действительно, для изученных гетероядерных комплексов данных лантанидов наблюдается достаточно интенсивная $4f$ -люминесценция, что свидетельствует о внутримолекулярном переносе энергии возбуждения от органической части молекул лиганда к иону лантанида.

Для комплекса с тербием в спектрах люминесценции наблюдаются полосы, соответствующие переходам I—IV с возбужденного уровня 5D_4 на подуровни мультиплета 7F_n (рис. 2, а). Коротковолновая полоса, являющаяся СЧП (переход I — $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), характеризуется максимумом при 491 нм. Наиболее интенсивной является полоса с $\lambda_{\max} = 549$ нм, переход II ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), а также две относительно слабые полосы переходов III и IV: $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda_{\max} = 586$ нм) и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ($\lambda_{\max} = 624$ нм) соответственно. Для комплексов диспро-

зия (рис. 2, б) наблюдаются две полосы: с максимумами при 485 нм (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ — переход I) и более интенсивная полоса, являющаяся СЧП, при $\lambda_{\max} = 587$ нм (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ — переход II).

В комплексе $[Al(H_2O)(\mu-dtpa)Tb(CH_3COO)(H_2O)_4]$ наблюдается небольшой ($\Delta\nu = 5\text{—}10\text{ см}^{-1}$) батохромный сдвиг всех полос люминесценции. При этом отличительной особенностью полосы с максимумом при 491 нм является увеличение ее интенсивности (I_{λ}) по сравнению со второй, наиболее интенсивной полосой ($\lambda_{\max} = 549$ нм) — 92 и 100 % соответственно. Увеличение интенсивности люминесценции характерно и для комплекса диспрозия. Однако, в отличие от гетероядерных комплексов тербия, наибольшие изменения — батохромный сдвиг ($\Delta\nu = 130\text{ см}^{-1}$) и расщепление на две компоненты, наблюдаются для полосы СЧП ($\lambda_{\max} = 587$ нм).

Для гетероядерных комплексов Tb(III) и Dy(III) были рассчитаны значения квантового выхода 4f-люминесценции (табл. 2). При переходе к гетероядерным комплексам эти значения возрастают в 1.2 и 1.4 раза соответственно для тербия и диспрозия. Значение квантового выхода люминесценции комплекса с тербием на порядок больше, чем для комплекса с диспрозием, что связано с величиной энергетического зазора между основным и возбужденными уровнями данных лантанидов: $\Delta E_{Tb} = 14700\text{ см}^{-1}$ и $\Delta E_{Dy} = 10700\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, впервые проведено сравнение спектрально-люминесцентных свойств лантанид-алюминийсодержащих соединений на основе диэтиленetriаминпентауксусной кислоты, синтезированных двумя методами — блоковым и “самосборки”. Определено, что синтезированные методом “самосборки” Ln(III)—Al(III)-комплексы не являются гетероядерными, а для полученных блоковым способом гетероядерных соединений установлено, что в них по сравнению с моноядер-

ными происходит увеличение сил осцилляторов и квантовых выходов 4f-люминесценции.

РЕЗЮМЕ. Отримано лантанід-алюмінієві сполуки на основі діетилентриамін-N,N,N',N',N''-пентаоцтової кислоти, обговорено будову координаційного центру, а також досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики гетероядерних комплексів. Встановлено, що у гетероядерних тербій- і диспрозійвмісних комплексах реалізується більш високий квантовий вихід 4f-люмінесценції, ніж у відповідних моноядерних.

SUMMARY. The lanthanide-aluminium containing complexes on the base of diethylenetriamine-N,N,N',N',N''-pentaacetic acid were obtained, the structure of coordination center was discussed, and spectral-luminescent characteristics of heteronuclear complexes were also investigated. It was established that more high quantum yield of 4f-luminescence is realized in heteronuclear complexes what in proper mononuclear.

1. Hyoungh S., Won B., Jong H., Duk Y. // Optic. Mater. -2008. -**31**. -P. 131—135.
2. Gaskell M., Przybylak S., Jones A. et al. // Chem. Mater. -2007. -**19**. -P. 4796—4803.
3. Li Yu.-C., Changa Y.-H., Lin Y.-F. et al. // J. Alloys Comp. -2007. -**439**. -P. 367—375.
4. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. // J. Luminescence. -1997. -**75**, № 2. -P. 149—169.
5. Melhuish W.H. // J. Phys. Chem. -1960. -**64**. -P. 762—764.
6. Печурова И.И., Капитанова Р.П., Варламова Г.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1972. -№ 7. -С. 1501—1503.
7. Stavila V., Davidovich R.L., Gulea A., Whitmire K.H. // Coord. Chem. Rev. -2006. -**250**, № 21–22. -P. 2782—2810.
8. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
9. Полуэктова Н.С., Кононенко Л.И., Ефреюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Л.М. Егорова, Э.Б. Хоботова, Е.А. Самойлов, О.И. Юрченко, М.А. Добриян

ВЗАИМОСВЯЗЬ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЛАТУНИ Л-62 И СОСТАВА ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ

Изучена зависимость скорости растворения латуни Л-62 от состава хлоридсодержащих комплексных частиц. Определено влияние природы ионов и процессов комплексообразования на растворение латуни, а также состав комплексов, активирующих этот процесс.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что скорость химической ионизации металлов в растворах различных электролитов определяется многими факторами, среди которых растворенные окислители, рН среды, присутствие ионов электроположительных металлов, поверхностные процессы адсорбции и образования оксидных и солевых пленок. В большинстве случаев самопроизвольное и анодное растворение металлов протекает через образование комплексов металлов с анионами. В технологии травления меди и латуней чаще всего используются растворы хлоридов меди (II) и железа (III). В связи с этим актуальны и интересны основные аспекты, связанные с комплексообразованием ионов Cu(I), (II), Fe(II), (III) в растворах, проявление комплексами металлов каталитических свойств, изменение окислительно-восстановительных свойств систем Me^{n+}/Me^{n+1} при образовании металлокомплексов, возможности образования гетероядерных комплексов [1, 2].

Участие комплексов металлов в окислительно-восстановительной реакции часто сопровождается переносом электрона в жидкой фазе. Данная стадия затруднена в связи с различным взаимодействием центрального металло-иона со своим окружением при изменении его степени окисления. Таким образом, получаются неравные значения энергии при переносе электрона. Любая геометрическая перестройка, сопровождающаяся изменением степени окисления, внесет значительный вклад в энергетику активации процессов переноса электрона. Чаще всего скорость обменной реакции зависит от подвижности лигандов в комплексе и их способности принимать “продуктоподобную” конфигурацию [3, 4].

В солянокислых растворах наблюдается последовательное формирование гидроксидных и хлоридных комплексов Fe(III) и Cu(II). Обычно анионы влияют на скорость реакции между ка-

тионами через образование мостиков, если имеются лабильные формы комплексов. В этом случае, если мостиком является одноатомный ион (Cl^- , Br^- , I^-), то образуется трехцентровая молекулярная орбиталь, которая состоит из атомных орбиталей ионов металлов и мостика. Вероятность переноса электрона в пределах одной молекулярной орбитали больше, чем вероятность обмена между изолированными атомными орбиталями окислителя и восстановителя.

Процессы переноса электрона в системах Cu^+/Cu^{2+} и Fe^{2+}/Fe^{3+} , а также общие аспекты этого вопроса освещены в ранних работах [4, 5]. Влияние анионов сложно, что можно проследить по константам скорости обмена электронов k [6, 7].

Комплексы для выполнения каталитических функций должны быть достаточно лабильными. Медленность образования и разрушения комплексных связей является неблагоприятным фактором для проявления катализа металлокомплексом [8]. Координация, играющая существенную роль в активировании процесса, может, с другой стороны, служить и причиной нежелательных явлений. Например, стерических затруднений.

Цель работы — исследование влияния природы ионов, процессов комплексообразования на скорость травления латуни Л-62 в концентрированных хлоридных растворах, взаимосвязи состава комплексов металло-ионов и их реакционной способности (либо каталитической активности) по отношению к процессу растворения латуни.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Растворение сплава изучали методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) при скорости вращения $\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$, позволяющей имитировать гидродинамические условия струйного травления латуни в производственных условиях. Скорость растворения латуни определяли гравиметрическим методом. Концентрации комплексных частиц рассчитыва-

ли с помощью программы [9] с точностью до 10^{-24} . Значения констант устойчивости комплексов при $I = 1.0$ М взяты из источника [10].

Зависимость скорости растворения сплава от Л-62 от концентрации компонентов раствора. Для осуществления эффективного травления меди и ее сплавов необходимо соблюдение ряда условий, среди которых основными являются тщательный подбор состава раствора и высокая и устойчивая во времени скорость травления металла [11]. Одним из основных принципов совершенствования травления является использование растворов с компонентами: окисляющим и образующим комплексы с металло-ионом.

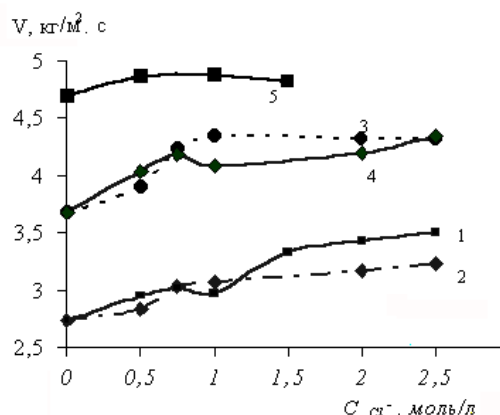


Рис. 1. Зависимость скорости растворения латуни Л-62 от концентрации хлорид-иона в растворе: 1 — 1.0 М FeCl₃ + nNH₄Cl; 2 — 1.0 М FeCl₃ + nHCl; 3 — 1.5 М FeCl₃ + nNH₄Cl; 4 — 1.5 М FeCl₃ + nHCl; 5 — 2.0 М FeCl₃ + nNH₄Cl.

На рис. 1 представлены кривые зависимости скорости растворения латуни в растворах хлорида железа (III) от концентрации добавок ионов хлора, введенных в раствор в виде различных соединений. Состав травильных растворов приближен к используемым в производстве плат печатного монтажа. Как видно из рис. 1, скорость растворения латуни в большинстве случаев возрастает при увеличении концентрации ионов железа (III) и хлора в растворе. Причем в зависимости от концентрации Cl⁻-ионов возрастание скорости является неравномерным. На определенных концентрационных участках ионов хлора прослеживается более крутой ход зависимости $v-C_{Cl^-}$. Именно этой концентрационной области ионов хлора будут отвечать оптимальные значения скорости травления латуни. При достаточно высокой суммарной концентрации ионов хлора скорость раство-

рения латуни либо стабилизируется на определенной величине, либо уменьшается, что отмечается для раствора 2.0 М FeCl₃ (рис. 1).

Таким образом, достичь высокой скорости травления латуни также можно не только повышением концентрации окислителя — ионов Fe(III), но и регулированием концентрации второго компонента, в нашем эксперименте хлорида аммония или соляной кислоты. Данные добавки содержат ионы хлора, образующие комплексы с ионами меди (II) и цинка. Сравнение скорости травления латуни в растворах с одинаковыми концентрациями FeCl₃ и хлоридсодержащего компонента, введенного в виде различных соединений, показало, что разница в значениях скорости травления лежит в пределах ошибки измерения (таблица, растворы 2 и 8; 3 и 9; 4 и 10; 16 и 21). Таким образом, нецелесообразно использование в качестве хлоридсодержащей добавки летучей соляной кислоты. Как основную добавку можно рассматривать хлорид аммония и регистрировать максимальное значение скорости растворения латуни при определенной концентрации ионов хлора.

Подбор оптимальных условий высокоскоростного травления. Показатель $\Delta v/\Delta \Sigma C_{Cl^-}$ (таблица) характеризует крутизну нарастания скорости травления латуни с увеличением концентрации ионов хлора. Его можно определить по максимальному и минимальному значениям скорости растворения латуни для представленных серий растворов. Согласно рассчитанным значениям $\Delta v/\Delta \Sigma C_{Cl^-}$ наиболее быстро скорость травления нарастает в серии растворов 1.5 М FeCl₃ + n NH₄Cl с увеличением концентрации NH₄Cl.

Однако при таком расчете показателя $\Delta v/\Delta \Sigma C_{Cl^-}$ невозможно определить преимущества той или иной серии растворов в определенном концентрационном интервале. Величина отношения $\Delta v/\Delta \Sigma C_{Cl^-}$ изменяется с варьированием концентрации указанных ионов. Из данных таблицы отчетливо видно изменение $\Delta v/\Delta \Sigma C_{Cl^-}$ в разных концентрационных интервалах ионов хлора. Медленнее всего скорость травления сплава возрастает при увеличении концентрации добавки NH₄Cl в концентрированном 2.0 М растворе FeCl₃. На фоне первоначально высокой концентрации ионов хлора 6.0 М дополнительное внесение Cl⁻-ионов не вызывает существенного повышения скорости травления сплава, а при концентрации добавки выше 1.5 М скорость растворения уменьшается. Быстрее всего скорость растворения лату-

Зависимость скорости растворения латуни Л-62 от состава травильного раствора ($\omega = 74 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$; 25°C)

Состав раствора, моль/л	ΣC_{Cl^-}	Скорость, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$\Delta v / \Delta \Sigma C_{\text{Cl}^-}$	
			по значениям $v_{\text{мин}}$ и $v_{\text{макс}}$	ступенчатые значения
1.0 М FeCl_3	3.0	2.73	0.35	—
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 0.5 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	3.5	2.95		0.44
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 0.75 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	3.75	3.019		0.28
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 1.0 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	4.0	2.97		–0.20
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 1.5 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	4.5	3.33		0.72
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 2.0 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	5.0	3.43		0.46
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 2.5 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	5.5	3.50		0.14
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 0.5 \text{ М } \text{HCl}$	3.5	2.84	0.22	0.22
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 0.75 \text{ М } \text{HCl}$	3.75	3.03		0.76
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 1.0 \text{ М } \text{HCl}$	4.0	3.074		0.18
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 2.0 \text{ М } \text{HCl}$	5.0	3.17		0.10
1.0 М $\text{FeCl}_3 + 2.5 \text{ М } \text{HCl}$	5.5	3.23		0.12
1.5 М FeCl_3	4.5	3.67	0.67	—
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 0.5 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	5.0	3.90		0.46
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 0.75 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	5.25	4.23		1.32
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 1.0 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	5.5	4.34		0.88
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 2.0 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	6.5	4.32		–0.02
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 2.5 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	7.0	4.32		0
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 0.5 \text{ М } \text{HCl}$	5.0	4.03	0.27	0.72
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 0.75 \text{ М } \text{HCl}$	5.25	4.18		0.60
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 1.0 \text{ М } \text{HCl}$	5.5	4.08		–0.40
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 2.0 \text{ М } \text{HCl}$	6.5	4.20		0.11
1.5 М $\text{FeCl}_3 + 2.5 \text{ М } \text{HCl}$	7.0	4.34		0.28
2.0 М FeCl_3	6.0	4.69	0.19	—
2.0 М $\text{FeCl}_3 + 0.5 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	6.5	4.87		0.36
2.0 М $\text{FeCl}_3 + 1.0 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	7.0	4.88		0.02
2.0 М $\text{FeCl}_3 + 1.5 \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$	7.5	4.809		–0.14

ни возрастает при увеличении концентрации NH_4Cl с 1.5 до 2.0 М в растворе 1.0 М FeCl_3 и с 0.5 до 1.0 М в растворе 1.5 М FeCl_3 . Однако в первой серии величина скорости растворения сплава мала, во второй серии она в среднем выше в 1.35 раз. Поэтому с позиций высокоскоростного травления сплава и устойчивого возрастания скорости растворения в области более низких концентраций ионов хлора целесообразно использовать серию растворов 1.5 М $\text{FeCl}_3 + n \text{ М } \text{NH}_4\text{Cl}$. Оптимальная концентрационная область NH_4Cl от 0.75 до 1.0 М отчетливо видна на рис. 1 (кривая 3). Увеличение концентрации NH_4Cl выше 1.0 М вряд

ли целесообразно, так как скорость травления латуни практически не изменяется, а расход реагентов возрастает.

Влияние природы ионов и процессов комплексообразования на скорость травления латуни Л-62. Изменение скорости растворения латуни можно объяснить образованием в растворе комплексов железа (III), активирующих растворение медной составляющей сплава. Влиянием медно-хлоридных комплексов на скорость растворения латуни можно пренебречь, поскольку изучался первоначальный момент травления длительностью 15 мин, в течение которого ионы меди накапливаются в растворе в незначительных концентрациях. Ранее в работах [12, 13] было показано, что различные хлоридные комплексы железа (III) по-разному влияют на ионизацию меди. Предложен ряд активности комплексных частиц Fe(III) , согласно которому ускорение растворения меди происходит в присутствии комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ и, в большей степени, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. Одной из причин этого является увеличение константы скорости обмена электроном в системе $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ при образовании данных комплексов [4, 6]. То есть при комплексообразовании ионов железа (III) с Cl^- -ионами происходит увеличение скорости процесса

на стадии передачи электрона от Cu(I) окислителю, которым в данном случае является комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. В более поздних работах [14–16] нами было показано, что рост скорости растворения меди связан с устойчивым ростом концентрации $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ на фоне медленного уменьшения концентрации $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ при увеличении общей концентрации ионов хлора. Чаще всего катализ и активирование окислительно-восстановительных реакций наблюдается при образовании галогенидных комплексов Cu(II) и Fe(III) с насыщенной галогенид-

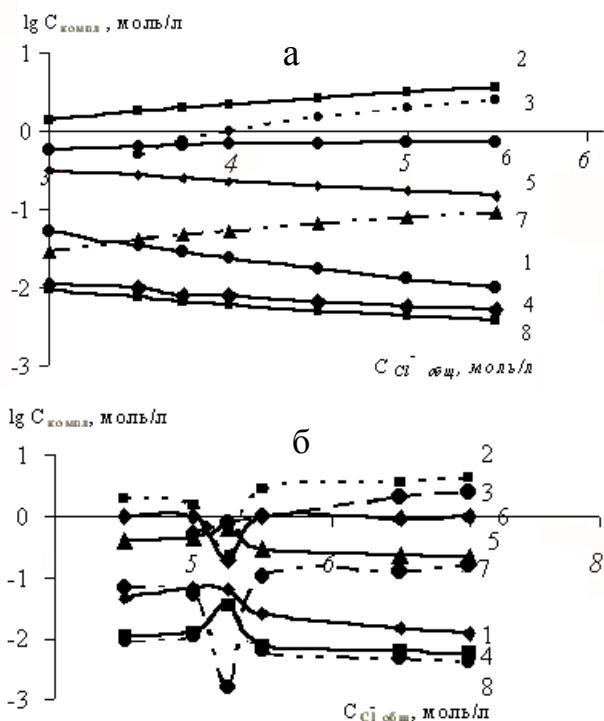


Рис. 2. Диаграмма распределения комплексных частиц в системах 1.0 M $\text{FeCl}_3 + n\text{NH}_4\text{Cl}$ (а) и 1.5 M $\text{FeCl}_3 + n\text{NH}_4\text{Cl}$ (б): 1 — Fe^{3+} ; 2 — Cl^- ; 3 — NH_4^+ ; 4 — H^+ ; 5 — FeCl^{2+} ; 6 — FeCl_2^+ ; 7 — FeCl_3 ; 8 — FeOH^{2+} .

ионами координационной сферой [17, 18].

Отмеченная в эксперименте зависимость скорости растворения латуни от присутствия определенных хлоридных комплексов железа (III) косвенно свидетельствует о лимитировании процесса травления сплава растворением медной составляющей, так как растворение цинка происходит одностадийно с отщеплением двух электронов без кинетических затруднений.

Сравнение экспериментальных данных по скорости растворения латуни с распределительными диаграммами комплексных частиц (рис. 2, 3) показало, что в растворах указанных составов преобладающими частицами являются Cl^- , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ при незначительном количестве OH^- , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ и димерных и тримерных гидроксокомплексов железа (III). Для растворов с хлоридом аммония характерно присутствие частиц NH_4^+ при незначительном количестве NH_3 (рис. 2). А для растворов с соляной кислотой — присутствие ионов H^+ (рис. 3).

Для всех изученных химических систем можно отметить общие тенденции изменения концентраций комплексных частиц в растворе при возрастании суммарной концентрации ионов хлора (C_{Cl^-}). Одной из важных тенденций является увеличение концентрации ионов хлора. Свободные ионы хлора могут образовывать комплексы с переходящими в раствор ионами меди и цинка, что важно с позиций обеспечения равномерности растворения сплава и достаточной емкости жидкой фазы по обоим растворяемым компонентам. Концентрация комплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ больше, чем концентрации других комплексных частиц железа (III) и, в большинстве случаев, увеличивается с ростом C_{Cl^-} . На втором месте по величине содержания в растворе находится комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, однако его концентрация уменьшается при увеличении C_{Cl^-} . Доля нейтрального комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ увеличивается, однако его концентрация остается на 1—2 порядка меньшей, чем $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$.

Для растворов с хлоридсодержащей добавкой разной природы присутствуют некоторые собст-

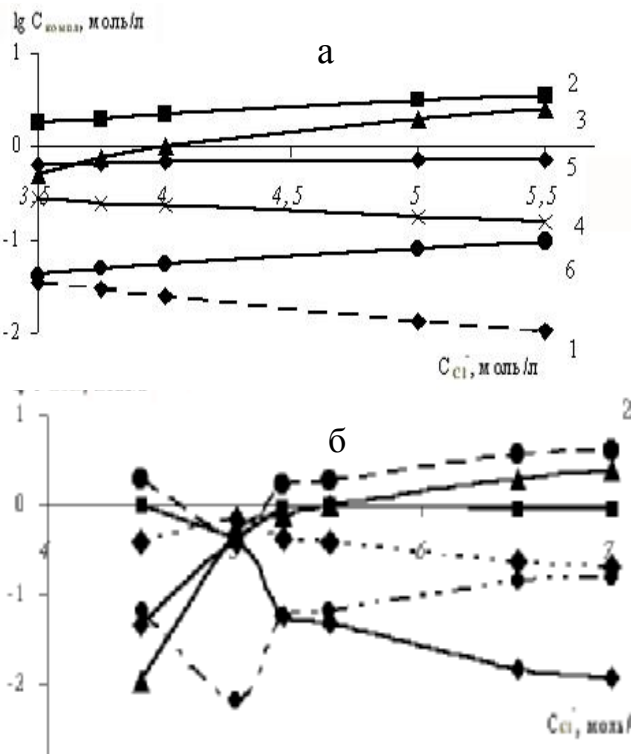


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексных частиц в системах 1.0 M $\text{FeCl}_3 + n\text{HCl}$ (а) и 1.5 M $\text{FeCl}_3 + n\text{HCl}$ (б): 1 — Fe^{3+} ; 2 — Cl^- ; 3 — H^+ ; 4 — FeCl^{2+} ; 5 — FeCl_2^+ ; 6 — FeCl_3 .

венные характерные особенности. Одной из них является разная кислотность растворов. pH ниже в растворах с HCl (рис. 3), что способствует интенсификации растворения цинка сплава, а следовательно, повышает селективность процесса по данному компоненту, которая и без этого выражена достаточно. Вместе с тем предпочтительным является равномерное травление сплава. Уменьшение равномерности растворения латуни является еще одной причиной более предпочтительного использования хлорида аммония в качестве хлоридсодержащей добавки в травильных растворах.

В солянокислых растворах содержание свободных ионов хлора несколько выше, чем в растворах одинаковой концентрации компонентов, но с добавкой NH_4Cl . Расхождения в концентрациях железо-хлоридных комплексов для растворов с разной хлоридной добавкой незначительны.

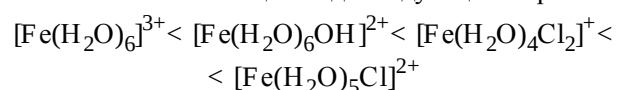
Использование добавки NH_4Cl приводит к появлению в растворе незначительных количеств аммиака, образующего комплексы с ионами Cu(II) , что может увеличивать равномерность растворения латуни.

Существенно различаются кривые концентраций комплексных частиц для растворов с добавкой одной природы, но различной исходной концентрацией FeCl_3 . Более отчетливо это прослеживается для растворов $m \text{ M FeCl}_3 + n \text{ M NH}_4\text{Cl}$. В растворах 1.0 M FeCl_3 (рис. 2, а) концентрации всех комплексов изменяются монотонно с ростом C_{Cl^-} . При повышении концентрации FeCl_3 до 1.5 M на зависимостях концентраций комплексных частиц от C_{Cl^-} наблюдаются экстремумы (рис. 2, б). При выходе кривых распределения частиц Cl^- , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ из концентрационного минимума при $C_{\text{Cl}^-} = 5.5 \text{ M}$ ($C_{\text{Cl}^-} = 1.0 \text{ M}$) наблюдается одновременное увеличение скорости травления латуни (рис. 1). Данная тенденция проявляется при одновременном уменьшении концентрации частиц $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Таким образом, изменение скорости травления латуни прямо коррелирует с ростом концентрации отдельных комплексных частиц — $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$. Увеличение крутизны подъема кривой $v-C_{\text{Cl}^-}$ (рис. 1) совпадает с концентрационной областью ионов хлора, в которой концентрации указанных комплексов Fe(III) высоки (рис. 2, б).

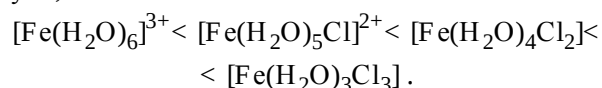
В присутствии добавки соляной кислоты четко выраженный концентрационный максимум ха-

рактерен только для одного комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (рис. 3, б), концентрация остальных комплексных частиц изменяется монотонно. Соответственно зависимость $v-C_{\text{Cl}^-}$ (рис. 1) имеет более крутой подъем в случае добавки NH_4Cl .

Хлоридными комплексами железа (III), активирующими растворение латуни, являются частицы, координационно-насыщенные по ионам хлора. Это несколько не согласуется с выводами, сделанным в работах [12, 13], авторами которых был определен оптимум концентрации раствора FeCl_3 , соответствующий максимальной скорости растворения меди. Наличие его объяснялось устанавливаемым соотношением комплексных частиц, расположенных в ряду увеличения их активности по отношению к ионизации меди следующим образом:



при условии, что молекулы FeCl_3 неактивны. Ряд активности хлоридных комплексов железа (III), влияющих на растворение медной компоненты латуни, иной:



ВЫВОДЫ. Таким образом, исходя из увеличения равномерности растворения компонентов латуни и снижения летучести травильного раствора, обоснована целесообразность выбора хлоридсодержащей добавки к травильным растворам на основе хлорида железа (III) в виде NH_4Cl .

Показано, что растворение латуни Л-62 интенсифицируется в определенном концентрационном интервале ионов хлора, что объясняется определенным составом железо-хлоридных комплексов. Комплексами, активирующими процесс растворения латуни, являются $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$.

РЕЗЮМЕ. Досліджено залежність швидкості розчинення латуні Л-62 від складу хлоридвмісних комплексних часток. Визначено вплив природи йонів та процесів комплексоутворення на розчинення латуні, а також склад комплексів, що активують цей процес.

SUMMARY. The dependence of rates dissolution of brass Cu/Zn 62/38 on composition of chloride complexes has been studied. The influence of nature of ions and complexformation process on the brass dissolution and also the composition of complexes which activating this process have been determined.

1. Wilkins R.G. The study of kinetics and mechanism of reaction of transition metal complexes. -Boston: Allyn and Bacon, 1974.
2. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. -М.: Мир, 1969.
3. Kuznetsov A.M., Shapnik M.S. // Abstr. 41st Meet. Int. Soc. Electrochem. -Vol. 2. -Prague, 1990. -P. 142.
4. Campion R.J., Conocchioli T.J., Sutin N. // J. Amer. Chem. Soc. -1964. -**86**, № 21. -P. 4591—4594.
5. Cannon R.D. Electron transfer reactions. -London: Butterworths, 1980.
6. Silverman J., Dodson R.W. // J. Phys. Chem. -1952. -**56**, № 7. -P. 846—852.
7. Льюис Д., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах. -М.: Мир, 1975.
9. Бугаевский А.А., Мухина Т.П. // Математика в химической термодинамике. -Новосибирск: Наука, 1980. -С. 20—36.
10. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. Supplement № 1. Inorganic ligands. -London, 1974.
11. Хоботова Э.Б. // Гальванотехника и обработка поверхности. -1992. -**1**, № 1—2. -С. 64—69.
12. Ayerst G.G. // Trans. Inst. Metal Finish. -1966. -**44**, № 1. -P. 176—178.
13. Burrows W.H., Lewis T.C., Saire D.E., Brooks R.E. // Industr. Eng. Chem. Process. Design and Development. -1964. -**3**, № 2. -P. 149—159.
14. Ларин В.И., Горобец С.Д., Хоботова Э.Б., Егоркин Н.И. // Вестн. Харьков. ун-та. -1989. -№ 340. -С. 55—58.
15. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Грицан Д.Н. // Журн. прикл. химии. -1990. -**63**, № 3. -С. 625—630.
16. Хоботова Э.Б. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Харьков, 2003.
17. Оффенгенден Е.Я., Исмаилова М.А., Якубов Х.М. // Проблемы. совр. химии координац. соединений. -1989. -№ 9. -С. 110—125.
18. Дорфман Я.А., Емельянова В.С., Кельман И.В., Шлиомензон Н.А. // Координац. химия. -1988. -**14**, № 12. -С. 1658—1664.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 20.05.2010

УДК 541.183

Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, С.В. Бондаренко

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКОГО МИКРОПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА И ОКСИХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

Для оценки энергетической и структурной неоднородности микропористых сорбентов развит комплексный подход, основанный на обработке результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента с использованием уравнения Дубинина–Астахова и преобразованного уравнения Йовановича. Рассчитанная зависимость функции распределения энергии адсорбции бензола и гексана на полусинтетическом микропористом сорбенте на основе монтмориллонита и оксихлорида алюминия от давления хорошо согласуется с калориметрическими кривыми дифференциальной теплоты адсорбции, что указывает на применимость разрабатываемого теоретического подхода.

ВВЕДЕНИЕ. Твердым телам свойственна энергетическая неоднородность поверхности, причем различают структурную и химическую неоднородность. Структурная неоднородность обусловлена, например, энергетической неравноценностью различных граней кристаллов, наличием дислокаций различного рода на поверхности микрокристаллов, существованием поверхностных микропор, нарушением упорядоченности в наложении

смежных слоев в структуре, доменным распределением изоморфных примесей и пр. Химическая неоднородность связана как с различным химическим составом сорбента, который предопределяет тип активных адсорбционных центров, так и с их координационным числом. Такая гетерогенность характерна для кремнеземов, на поверхности которых присутствуют изолированные, вицинальные и силандиольные группы, для алюмогелей с

© Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, С.В. Бондаренко, 2010

характерной тетраэдрической и октаэдрической координацией поверхностных атомов алюминия и, соответственно, различной активностью связанных с ними гидроксильных групп, для углеродных адсорбентов с характерными для них карбоксильными, фенольными гидроксильными и другими активными центрами. Причины энергетической неоднородности детально проанализированы в работах [1—5].

Для исследования энергетической неоднородности используют различные физические методы. Для оксидов и силикатов наибольшее распространение получили методы атомной силовой микроскопии [6], высокоразрешающей электронной микроскопии [7] и некоторые другие. Однако анализ соответствующих публикаций показывает, что физические методы способны различать неоднородности непористых адсорбентов с шагом порядка 11.5 нм. Поэтому для пористых материалов адсорбционные и хроматографические методы остаются актуальными. Анализ выполненных в этой области исследований [3, 8] показывает, что основное внимание уделялось мезопористым материалам с использованием в качестве адсорбатов инертных газов и насыщенных углеводородов. Изучению энергетической неоднородности микропористых систем с применением молекулярно-статистических методов в литературе внимание практически не уделялось.

В настоящей работе рассмотрен метод изучения поверхностной неоднородности сорбента на основании анализа изотерм адсорбции гексана и бензола, применительно к микропористому полусинтетическому сорбенту. Полученные результаты сопоставлены с калориметрическими данными по теплотам адсорбции паров гексана и бензола на таком сорбенте.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ. В работе изучали полусинтетический микропористый сорбент, полученный на основе слоистого силиката монтмориллонита Пыжевского (Украина) месторождения. Емкость обменного комплекса исходного минерала составляла 1.0 мгэкв/г, обменный комплекс на 90 % представлен ионами кальция. Исследуемый сорбент, предварительно переведенный в Na-форму, получали путем замещения обменных катионов минерала на олигомерные гидроксокатионы алюминия $[Al_{13}O_4(OH)_{28}(H_2O)_{12}]^{3+}$; приготовление образцов детально описано в работах [9, 10]. Дифрактометрическое исследование образцов получен-

ного сорбента показало (см. [9]), что основные катионы алюминия проникают в межслоевые промежутки минерала, раздвигая его элементарные слои, с образованием стабильных в интервале 20—400 °С открытых щелевидных микропор шириной 0.77 нм. Образование стабильных (не схлопывающихся при термообработке) и поэтому доступных для малых молекул углеводородов микропор подтверждено тем фактом, что величина адсорбции паров гексана и бензола на полусинтетическом образце при относительном давлении $p/p_s \sim 0.8$ примерно в 6 раз превышает значение, полученное для исходной Na-формы монтмориллонита.

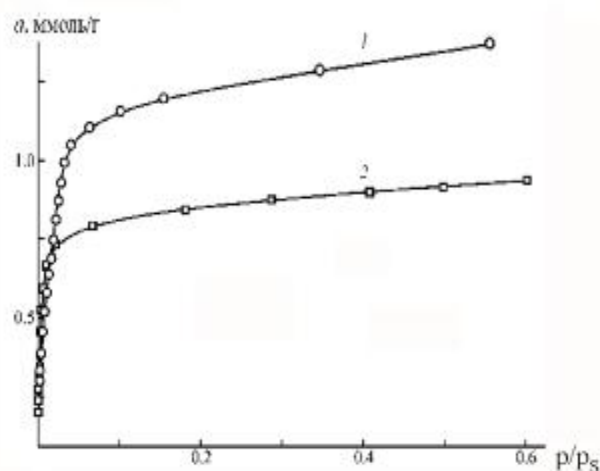


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензола (1) и гексана (2) на исследуемом сорбенте.

Измерения изотерм и дифференциальных теплот адсорбции гексана и бензола на микропористом сорбенте при 303 К были выполнены на калориметре Кальве (Setaram, Франция) с объемной адсорбционной приставкой. Образцы предварительно вакуумировали в течение 16—19 ч при температуре 200 °С и остаточном давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Для фиксации равновесного давления объемная приставка была снабжена специальным измерителем давления Baratron MKS, откалиброванным в диапазоне от 10^{-4} до 100 Торр. Это позволило с достаточно высокой точностью измерять равновесные давления при самых малых степенях заполнения пористого пространства адсорбента молекулами углеводородов. Точность измерения величины адсорбции составляла ~ 0.15 мг/г адсорбента; ошибка в измерении теплоты адсорбции не превышала 3 % (см. также [11]). Полученные изотермы адсорбции приведены на рис. 1, а зависимости дифференциальных теплот адсорбции от

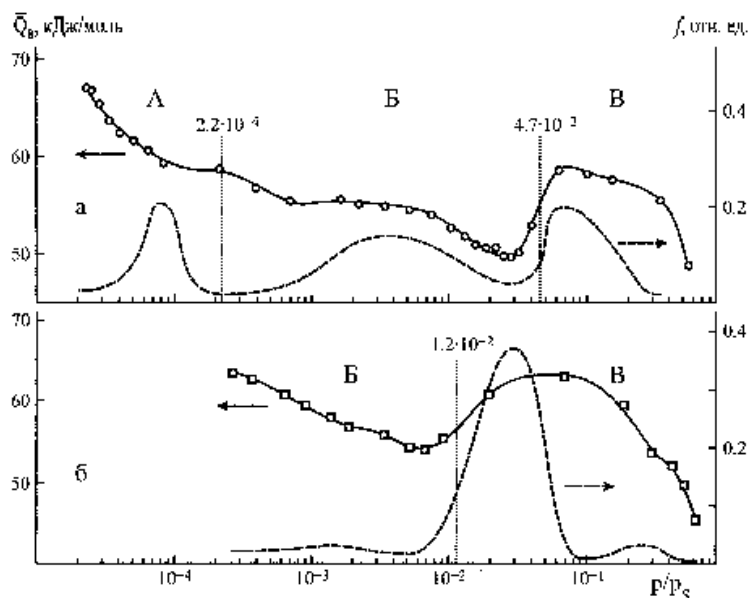


Рис. 2. Изотермы дифференциальных теплот адсорбции $\bar{Q}_d(p/p_s)$ (сплошные линии и точки) и зависимости функции распределения энергии адсорбции $f(p/p_s)$ (штриховые линии) бензола (а) и гексана (б) на исследуемом сорбенте. Участки, соответствующие различным функциональным зависимостям изотермы адсорбции в координатах уравнения ДА, обозначены символами А, Б, В. Границы участков показаны вертикальными пунктирными линиями с указанием соответствующих значений относительного давления.

относительного давления адсорбата $\bar{Q}_d(p/p_s)$ — на рис. 2, а, б.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Поскольку исследуемый адсорбент является преимущественно микропористым, первичная обработка изотерм адсорбции была выполнена по уравнению Дубинина–Астахова (ДА). Это уравнение, выраженное в величинах избыточной адсорбции, имеет вид:

$$\ln(a) = \ln(a_0) - \left(\frac{RT}{E_0}\right)^j \left[\ln \frac{p_s}{p}\right]^j, \quad (1)$$

где a — адсорбция; E_0 — характеристическая энергия адсорбции; $a_0 = W_0/V_0$, W_0 — удельный объем микропор, V_0 — молярный объем жидкого адсорбтива. Следует отметить, что, хотя порядок уравнения ДА j был введен в первоначальных работах [12, 13] как малое целое число, этот параметр по существу является эмпирическим, и его целочисленность не является неперенным условием функциональности уравнения (1). В рассматриваемом нами случае наилучшая линейность экспериментальной зависимости адсорбции в координатах уравнения ДА для бензола и гексана бы-

ла получена при значениях j , примерно равных 1/3 и 1/2 соответственно (рис. 3). Определенные при этом значения удельного объема микропор составили 0.12 и 0.13 см³/г соответственно, что хорошо совпадает с величиной 0.121 см³/г, оцененной в работе [9].

На изотерме адсорбции бензола в координатах уравнения ДА (рис. 3, кривая 1) видно наличие трех участков, различающихся по функциональной зависимости $\lg(a)$ от $[\lg(p_s/p)]^{1/3}$. Участок А, соответствующий малым относительным давлениям адсорбата ($p/p_s < 2.2 \cdot 10^{-4}$) не может быть спрямлен в этих координатах. Остальные два участка, $2.2 \cdot 10^{-4} < p/p_s < 4.7 \cdot 10^{-2}$ (Б) и $p/p_s > 4.7 \cdot 10^{-2}$ (В), линейны в хорошем соответствии с теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ). На изотерме адсорбции гексана в координатах уравнения ДА (рис. 3, кривая 2) присутствуют два прямолинейных участка (Б и В), четко разделяющиеся по функциональной зависимости при $p/p_s = 1.2 \cdot 10^{-2}$.

Далее полученные изотермы адсорбции были проанализированы по уравнению Йовановича, основанному на кинетическом подходе, применимом как к подвижной, так и к локализованной адсорбции [14]. Уравнение изотермы Йовановича, часто используемое в качестве “локальной изотермы” при анализе адсорбции на неоднородных поверхностях, имеет вид:

$$a = a_m[1 - \exp(-\alpha p)], \quad (2)$$

где $\alpha = (1/K) \cdot \exp(\epsilon/RT)$; K — постоянная, связанная с молекулярной статистической суммой молекул в адсорбированном слое; ϵ — некоторая характеристическая энергия (отличная от E_0 , входящей в уравнение (1)); a_m — емкость адсорбированного монослоя.

Зависимость функции распределения энергии от давления адсорбата $f(p)$ выражается соотношением [8]:

$$f(p) = -\frac{1}{F \ln 2} \left(\frac{p}{RT}\right)^2 \cdot \frac{\partial V_N(p)}{\partial p}, \quad (3)$$

здесь F — фактор сжимаемости Джеймса–Мартина и удерживаемый объем $V_N = FRT(\partial a/\partial p)$, где величина адсорбции a задается уравнением (2).

Вводя переменную $y = \ln(p/p_s)$ и аппроксимируя зависимость адсорбции a от y полиномом:

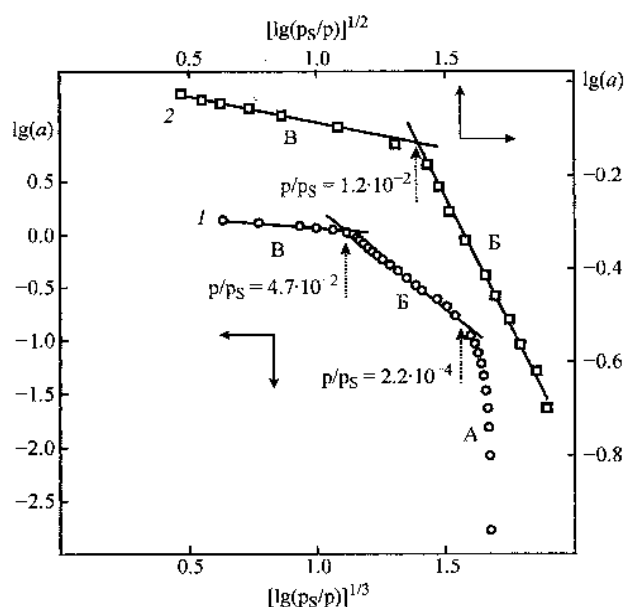


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола (1, левая и нижняя шкалы) и гексана (2, правая и верхняя шкалы) на исследуемом сорбенте (точки) и результат их фитирования в координатах уравнения ДА (прямые линии). Участки, соответствующие различным функциональным зависимостям изотермы адсорбции, обозначены символами А, В, В; стрелками показаны границы участков с указанием соответствующих значений относительного давления.

$$a(y) = \sum_{i=0}^m A_i y^i, \quad (4)$$

соотношение (3) легко преобразовать к виду:

$$f(p) = -\frac{1}{RT \ln 2} \left[-\sum_{i=1}^m i A_i y^{i-1} + \sum_{i=2}^m i(i-1) A_i y^{i-2} \right], \quad (5)$$

где коэффициенты A_i должны быть определены из условия наилучшего совпадения экспериментальной изотермы с рассчитанной по уравнению (4).

Поскольку, как было показано выше, на изотермах адсорбции исследуемых веществ в координатах уравнения ДА существуют участки, соответствующие различным функциональным зависимостям величины адсорбции от относительного давления, процедуру фитирования по уравнениям (2) — (5) выполняли в каждом таком участке отдельно и полученные кривые $f(p)$ “сшивали” на границах участков. Величины A_i в уравнениях (4), (5) рассчитывали с использованием процедуры полиномиального фитирования (Origin Pro 8); во всех расчетах значение приведенного критерия χ^2 составило порядка $3 \cdot 10^{-4}$; значения коэффициентов

A_i (по абсолютной величине) и стандартной ошибки определения коэффициента быстро убывали после некоторого i . Полученные таким образом зависимости $f(p/p_s)$ для исследованных экспериментально систем приведены на рис. 2, где также показаны зависимости дифференциальной теплоты адсорбции $\bar{Q}_a(p/p_s)$.

Для бензола в области малых относительных давлений адсорбата (участок А на рис. 2, а) на зависимости $f(p/p_s)$ присутствует максимум при $p/p_s \sim 1 \cdot 10^{-4}$, который можно соотнести с небольшим максимумом при $p/p_s \sim 2 \cdot 10^{-4}$ на кривой дифференциальной теплоты адсорбции. Эти максимумы, по нашему мнению, объясняются специфическим взаимодействием молекул бензола с остаточными активными центрами, оставшимися незаблокированными при его модифицировании — координационно ненасыщенными ионами Al^{3+} и кислыми гидроксильными группами на внешней поверхности адсорбента [15]. Этот вывод подтверждается тем фактом, что на изотерме адсорбции бензола в координатах уравнения ДА (рис. 3, кривая 1) соответствующий участок А не может быть спрямлен, то есть адсорбция в этой области не описывается ТОЗМ. Для гексана такой участок отсутствует, однако для этого адсорбента и не следует ожидать подобного эффекта, поскольку молекулы гексана не склонны вступать в специфические взаимодействия, в отличие от молекул бензола [15].

Участки В и В на кривых $f(p/p_s)$ и $\bar{Q}_a(p/p_s)$ рис. 2, изотермы адсорбции в которых хорошо спрямляются в координатах уравнения ДА (рис. 3), следует соотнести с адсорбцией исследуемых веществ в микропорах сорбента. По-видимому, на поверхности сорбента присутствуют поры двух видов (размеров), причем особенности адсорбции исследуемых веществ в каждом виде пор различны.

Участок В мы соотносим с адсорбцией исследуемых веществ в микропорах меньшего размера. Видно хорошее совпадение максимума на зависимости $f(p/p_s)$ для бензола при $p/p_s \sim 4 \cdot 10^{-3}$ с максимумом на соответствующей кривой $\bar{Q}_a(p/p_s)$ при тех же относительных давлениях. Для гексана незначительный максимум на зависимости $f(p/p_s)$ при $p/p_s \sim 1.05 \cdot 10^{-3}$ можно соотнести с небольшой особенностью на кривой $\bar{Q}_a(p/p_s)$ при $p/p_s \sim 3 \cdot 10^{-3}$. Тот факт, что для бензола максимумы на соответствующих кривых более явно выражены, объясняется структурным соответствием между “плоскими” молекулами бензола (ван-дер-ваальсова “толщина” молекулы бензола составляет 0.34 нм)

и пластинчатым строением микропор адсорбента первого типа, толщиной не более 0.4 нм, в отличие от “объемных” молекул конформеров гексана (даже для наиболее “тонкого” ТТТ-конформера гексана эта “толщина” равна 0.45 нм).

Участок В на кривых $f(p/p_s)$ и рис. 2 мы соотносим с адсорбцией молекул исследуемых адсорбатов в микропорах большего размера, толщиной около 0.8 нм [16]. Видно хорошее соответствие максимума на зависимости $f(p/p_s)$ для бензола при $p/p_s \sim 7 \cdot 10^{-2}$ с максимумом на соответствующей кривой $Q_a(p/p_s)$ при тех же относительных давлениях. Для гексана максимум на зависимости $f(p/p_s)$ при $p/p_s \sim 3 \cdot 10^{-2}$ можно соотнести с максимумом на кривой $Q_a(p/p_s)$ при $p/p_s \sim 6 \cdot 10^{-2}$. Большая выраженность максимумов на кривых для гексана, нежели для бензола, объясняется тем, что молекулы бензола менее склонны к ассоциации по сравнению с молекулами гексана. В частности, в работах [17, 18] показано, что в жидком бензоле его молекулы образуют димеры (то есть степень ассоциации $n=2$) с углом 90° между их молекулярными плоскостями.

Наконец, небольшой максимум на зависимости $f(p/p_s)$ для гексана при $p/p_s \sim 2.5 \cdot 10^{-1}$ можно соотнести с особенностью на кривой $Q_a(p/p_s)$ при $p/p_s \sim 4 \cdot 10^{-1}$ и предположительно приписать адсорбции молекул гексана в мезопорах исследуемого сорбента. На зависимости $f(p/p_s)$ для бензола такой максимум отсутствует, однако на кривой $Q_a(p/p_s)$ в области $p/p_s \sim (2-3) \cdot 10^{-1}$ видна некоторая “растянутость”, что также может свидетельствовать в пользу такого предположения.

Таким образом, зависимость дифференциальной теплоты адсорбции бензола на исследуемом сорбенте хорошо согласуется с зависимостью функции распределения энергии адсорбции от давления, рассчитанной по изотерме адсорбции с использованием соотношений (2)–(4). Также наблюдается удовлетворительное согласие между зависимостью дифференциальной теплоты адсорбции гексана и расчетной зависимостью функции распределения энергии адсорбции от давления для этого адсорбата. Такое совпадение подтверждает согласованность экспериментальных данных, полученных путем измерения изотерм и дифференциальных теплот адсорбции, и свидетельствует в пользу применимости использованного подхода, основанного на численном анализе данных эксперимента.

ВЫВОДЫ. Для оценки энергетической и структурной неоднородности полусинтетического ми-

кропористого сорбента на основе монтмориллонита и оксихлорида алюминия предложен комплексный подход, основанный на использовании уравнения Дубинина–Астахова и преобразованного уравнения Йовановича для расчета функции распределения энергии адсорбции от давления паров адсорбата. Показано, что применение предложенного подхода позволяет надежно оценить положение максимумов такого распределения для адсорбции паров гексана и бензола на указанном адсорбенте и соотнести их с двумя типами микропор, а также мезопорами сорбента и активными центрами на его поверхности, причем полученные результаты хорошо согласуются с данными адсорбционно-калориметрических измерений.

Авторы выражают благодарность профессору Х. Штаху (Германия) за обеспечение возможности выполнения экспериментов на калориметре Кальве с объемной приставкой.

РЕЗЮМЕ. Для оцінки енергетичної і структурної неоднорідності мікропористих сорбентів розвинуто комплексний підхід, що ґрунтується на обробці результатів адсорбційно-калориметричного експерименту з використанням рівняння Дубініна–Астахова і модифікованого рівняння Йовановича. Розрахована залежність функції розподілу енергії адсорбції бензолу і гексану на напівсинтетичному мікропористому сорбенті на основі монтморилоніту і оксихлориду алюмінію від тиску добре узгоджується з калориметричними кривими диференціальної теплоти адсорбції, що свідчить про застосовність розроблюваного теоретичного підходу.

SUMMARY. To estimate the energetic and structural heterogeneity of microporous sorbents, the comprehensive approach is developed which is based on the processing of the results obtained by adsorption-calorimetric experiment using the Dubinin–Astahov and modified Jovanovic equations. The calculated dependence of the energy distribution function for adsorption of benzene and hexane on semisynthetic microporous sorbent based on montmorillonite and aluminium oxychloride agrees well with the calorimetric curves of differential heat of adsorption, which indicates the applicability of the developed theoretical approach.

1. Ross S., Olivier J.P. On Physical Adsorption. -New York: Intersci. Publ., 1964.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. -М.: Мир, 1984.
3. Papirer E., Balard H. // The Surface Properties of silicas / Ed. by A.P. Legrand. -New York: Wiley, 1998. -P. 315–364.
4. Jaroniec M. // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents / Ed. by A. Dabrowski, V.A. Tertykh.

- Amsterdam: Elsevier, 1996.- P. 411—433.
5. Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -**44**, № 5. -С. 315—320.
6. Ono S.S., Matsuoka O., Yamamoto S. // Microporous and Mesoporous Materials. -2001. -**48**, № 1—3. -P. 103—110.
7. Snoswell D.R.E., Duan J., Fornasiero D., Ralston J. // J. Coll. Interface Sci. -2005. -**286**, № 2. -P. 526—536.
8. Suprynowicz Z., Jaroniec M., Gawdzik J. // Chromatographia. -1976. -**9**, № 4. -P. 161—167.
9. Тарасевич Ю.И., Рак В.С., Бондаренко С.В. и др. // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 12. -С. 3310—3315.
10. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Енчен Й. и др. // Коллоид. журн. -1993. -**55**, № 1. -С. 20—25.
11. Janchen J., Stach H., Uytterhoeven L., Mortier W.J. // J. Phys. Chem. -1996. -**100**, № 30. -P. 12489—12493.
12. Дубинин М.М., Астахов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1971. -№ 1. -С. 5—21.
13. Dubinin M.M. // Progress in Surface and Membrane Science. -Vol. 9. -New York: Academ. Press, 1975. -P. 170.
14. Rudzinski W., Everett D.H. Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. -London: Academ. Press, 1992.
15. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. -М.: Высш. шк., 1986.
16. Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Лозе У., Штах Х. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 1. -С. 18—21.
17. Шахпаронов М.И., Каперский Б.Г., Левин В.В. // Журн. физ. химии. -1972. -**46**, № 2. -С. 498—500.
18. Misawa M., Fukunaga T. // J. Chem. Phys. -1990. -**93**, № 5. -P. 3495—3502.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2010

УДК 541.123.2

Н.В. Старостенко, **В.И. Марченко**, Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, Л.В. Пасечник

СИНТЕЗ КРЕМНИЕВЫХ АПАТИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Синтезированы полукерамическим способом и исследованы методом рентгенофазового анализа соединения $\text{Ca}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$ и $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$, где Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Методом Ритвельда уточнена структура $\text{Ca}_4\text{Pr}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$.

ВВЕДЕНИЕ. Соединения со структурой апатита нашли применение в различных областях науки и техники. К наиболее известной сфере относятся медицина, где преимущественно применяются материалы на основе гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Заменяя одни элементы другими, можно синтезировать большое количество соединений различного состава, которые относятся к структурному типу апатита, но заметно отличаются от своего родоначальника по свойствам. При введении в структуру апатита кремния значительно возрастают биосовместимость и биоактивность материалов, используемых в медицине, а также улучшаются их остеоиндуктивные характеристики [1—3]. Апатиты, содержащие кремний и редкоземельные элементы, могут использоваться в качестве селективных катализаторов в реакциях органического синтеза [4], электролитов для твердооксидных топливных ячеек [5], люми-

несцентных материалов [6] и т.д. Однако, несмотря на заманчивость получения модифицированных апатитов, систематическое изучение силикатных апатитов не проводилось. В литературе приводятся данные рентгенофазового анализа по отдельным образцам, содержащим некоторые лантаноиды [3, 5, 7, 8]. Описанные методы синтеза требуют применения специальных установок (прокаливание под давлением, в атмосфере инертных газов, азота), использования платиновых и серебряных тиглей и т.д. [7—9].

В предлагаемой работе приводятся результаты изучения возможности синтеза кремнийсодержащих апатитов по полукерамической методике с использованием в качестве кремниевого компонента тетраэтоксисилана. Такая методика позволяет несколько снизить температуру получения однофазных образцов по сравнению с синтезом из оксидов по керамической технологии. Этот метод

© Н.В. Старостенко, **В.И. Марченко**, Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, Л.В. Пасечник, 2010

синтеза менее трудоемкий и дорогостоящий, чем описанные в литературе. В качестве исследуемых объектов выступают соединения состава $A_4Ln_6(SiO_4)_6O$, где $A = Ca, Sr$; $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходных реагентов для синтеза использовали: $CaCO_3$, $Sr(NO_3)_2$ квалификации ос.ч., $(NH_4)_2HPO_4$ — х.ч., La_2O_3 — ЛаО-СС, Pr_6O_{11} — ПО-2, Nd_2O_3 — НО-СС ОСТ 48-197-81, Sm_2O_3 — СМО-1, Eu_2O_3 — Ев-ИС5-17, Gd_2O_3 — ГДО-Г, Tb_2O_3 — ТБО-4, Dy_2O_3 — ОСТ-48-200-84, Ho_2O_3 — ГоО-2, Er_2O_3 — ОСТ-48-4-182-42, Tm_2O_3 — ТуО-3, Yb_2O_3 — ИБО-Е, HNO_3 — ос.ч., тетраэтоксисилан (ТЭОС) $(C_2H_5O)_4Si$ — ч.д.а. Взвешивание проводили на аналитических весах ВЛА-200 с точностью 0.0002. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного отфильтрованного излучения. Скорость вращения счетчика 1—2 град/мин. Для уточнения кристаллической структуры применяли массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы в интервале углов от 15 до 140° (2 θ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно 0.05° и 3 с. Уточнение проводили с использованием программы FullProf_Suite.

Образцы получали полукерамическим методом синтеза. Предварительно рассчитанные массы исходных реагентов помещали в химический стакан и растворяли в азотной кислоте. В отдельных случаях для более быстрого и полного растворения компонентов в раствор добавляли перекись водорода и нагревали. Дальнейшую подготовку проводили двумя способами.

В первом случае к раствору исходных компонентов добавляли стабилизирующие добавки, этиловый спирт и рассчитанный объем ТЭОС, то есть проводили кислотный гидролиз ТЭОС, для чего растворы оставляли на сутки в состоянии покоя до перехода их в гелеобразное состояние. Из полученных образцов удаляли растворитель, а сухие остатки прокаливали при температуре от 600 до 1200—1350 $^\circ C$, с шагом 100 $^\circ C$.

Во втором случае к начальным растворам, кроме различных добавок (в зависимости от вводимого редкоземельного элемента), прибавляли значительный объем этилового спирта, с целью предотвращения кислотного гидролиза ТЭОС.

После введения в раствор ТЭОС сразу же выпаривали жидкость, а сухие остатки прокаливали при температуре от 600 до 1120—1300 $^\circ C$ с шагом 100 $^\circ C$ и гомогенизацией в агатовой ступке между отдельными стадиями синтеза.

Длительность отжига при каждой из температур в обоих случаях составляла не менее 6 ч. Общее время прокаливания — не менее 60 ч.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно полученным данным установлено, что с использованием первой методики удастся получить силикат-апатиты, модифицированные редкоземельными элементами (РЗЭ). Рассмотрим соединения состава $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O$. Образцы синтезированы при конечной температуре отжига 1200 $^\circ C$. Как видно из рентгенограмм соединений состава $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O$, представленных на рис. 1, в большинстве случаев (за исключением образцов с тулием и иттербием) фиксируются наборы линий, соответствующих структуре апатита, смещенных в сторону больших углов, что соответствует вхождению атомов РЗЭ в структуру. Однако на рентгенограммах образцов с тулием и иттербием присутствуют также отражения с незначительной интенсивностью, которые можно отнести к структуре оксидов соответствующих РЗЭ. Это указывает на то, что синтез данных образцов либо не завершен, либо невозможен при данных условиях.

С использованием второй методики при температуре 1120 $^\circ C$ получены однофазные образцы кальциевого апатита, модифицированного всеми РЗЭ (кроме иттербия). Образец с иттербием со-

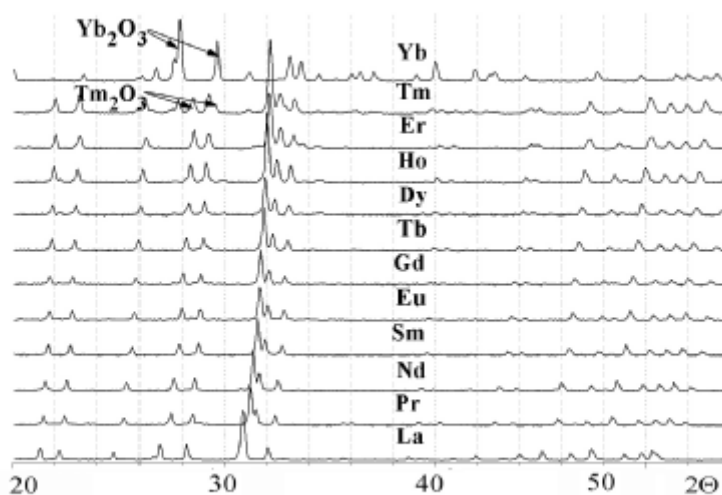


Рис. 1. Рентгенограммы образцов состава $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O$, полученных после отжига при температуре 1200 $^\circ C$ в течение 20 ч.

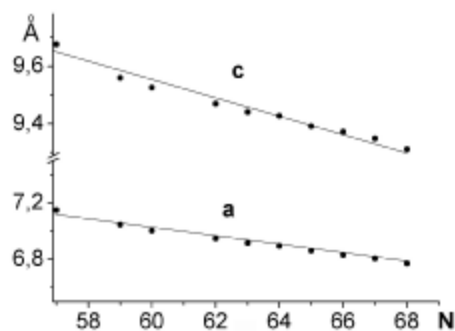


Рис. 2. Зависимость параметров a и c элементарной гексагональной ячейки от номера РЗЭ (N) образцов $\text{Ca}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$.

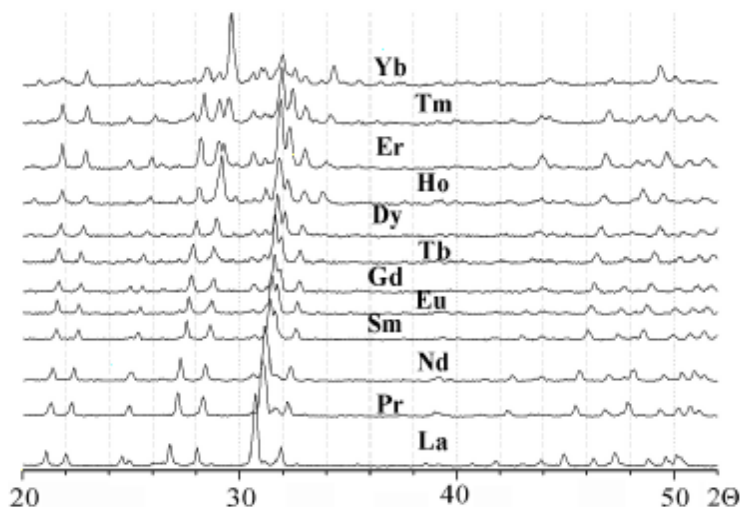


Рис. 3. Рентгенограммы образцов состава $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$, полученных по первой методике, после отжига при температуре 1350°C в течение 40 ч.

держит примесь оксида РЗЭ.

Для однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной гексагональной ячейки. Зависимость параметров a и c от номера РЗЭ приведена на рис. 2, из которого видно, что значения параметров a и c уменьшаются при увеличении порядкового номера лантаноидов, что связано с уменьшением размеров атомов лантаноидов при возрастании их порядкового номера.

Образцы состава $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$ первоначально получали по первой методике. Следует отметить, что синтез образцов со стронцием протекает намного медленнее, чем синтез образцов с кальцием и требует прокаливании при более высоких температурах. Конечная температура отжига образцов составила 1350°C . Из данных рентгено-

фазового анализа, приведенных на рис. 3, следует, что образцы с гольмием, эрбием, тулием и иттербием не однофазны. На рентгенограммах этих образцов, кроме структуры апатита, наблюдаются также линии среднего фосфата и оксидов соответствующих РЗЭ. Такие образцы требуют подбора индивидуальных условий синтеза.

Для синтеза образцов стронциевых апатитов по второй методике потребовалось для каждого из редкоземельных элементов подбирать стабилизирующие добавки, а также температуру и время отжига. Так, однофазные образцы, содержащие редкоземельные элементы от La до Eu, получены после ~ 40 ч отжига при температуре 1250°C . Для

получения образцов, содержащих РЗЭ от Gd до Yb, необходимо прокалывание при температуре 1300°C в течение 60 ч. При использовании данной методики удалось получить однофазные стронциевые силикат-апатиты с La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho. На рентгенограммах образцов с эрбием и тулием наблюдаются незначительные по интенсивности линии, характерные для структур оксидов РЗЭ. Однако следует отметить, что интенсивность данных линий постепенно уменьшается с увеличением времени прокалывания. Возможно, что синтез образцов завершится при более высокой температуре. Фазовый состав образца, содержащего иттербий, трудно идентифицировать.

Для образцов с РЗЭ от La до Er рассчитаны параметры элементарной гексагональной ячейки. Их зависимость от номера РЗЭ показана на рис. 4, из которого видно, что значения параметров a и c уменьшаются с увеличением порядкового номера лантаноидов, входящих в состав образцов, это кор-

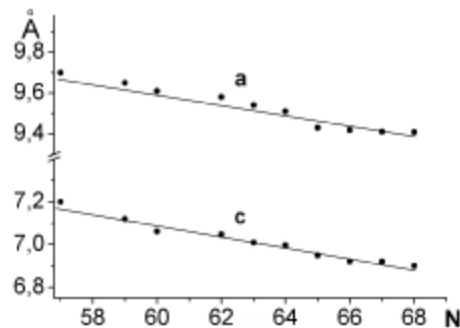


Рис. 4. Зависимость параметров a и c элементарной ячейки от номера РЗЭ (N) образцов $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$.

Т а б л и ц а 1

Координаты, изотропные тепловые параметры атомов (B_{iso}) и заселенность кристаллографических позиций (G) для образца $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$

Атом	Кристаллографическое положение	Параметры				
		x	y	z	$B_{iso}, \text{\AA}^2$	G
Ca1	4f	2/3	1/3	0.0025(15)	1.1(1)	0.578(5)
Pr1	4f	2/3	1/3	0.0025(15)	1.1(1)	0.425(5)
Ca2	6h	0.2341(3)	0.988(5)	1/4	0.69(1)	0.282(3)
Pr2	6h	0.2341(3)	0.988(5)	1/4	0.69(1)	0.718(3)
Si	6h	0.403(2)	0.370(2)	1/4	1.6(3)	1
O1	6h	0.333(3)	0.514(3)	1/4	4.5(4)	1
O2	6h	0.605(4)	0.483(3)	1/4	4.5(4)	1
O3	12i	0.346(2)	0.255(2)	0.062(2)	4.5(4)	1
O4	2a	0	0	1/4	4.5(4)	0.86(4)

Межатомное расстояние (Pr,Ca)2–O4 в семивершиннике имеет наименьшие размеры (табл. 2), в то время как в гидроксипатите минимальное расстояние между Ca2 и одним из атомов O3 [10]. Уменьшение расстояния (Pr,Ca)2–O4, по-видимому, связано с тем, что кислород O4, расположенный в каналах структуры апатита, сильнее взаимодействует с катионами вследствие замены двухвалентного кальция на трехвалентный празеодим.

Необходимо также отметить, что в тетраэдре SiO_4 расстояние Si–O1 намного больше остальных трех расстояний, что свидетельствует о более существенном искажении тетраэдра при замещении кальция на празеодим по сравнению с результатами работ [10, 11].

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в соединении $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$

Атомы	Расстояние, \AA	Атомы	Расстояние, \AA
3x(Pr,Ca)1–O1	2.30(3)	2x(Pr,Ca)2–O3	2.57(2)
3x(Pr,Ca)1–O2	2.50(3)	(Pr,Ca)2–O4	2.297(4)
3x(Pr,Ca)1–O3	2.83(2)	(Pr,Ca)2–(Pr,Ca)2	3.979(7)
(Pr,Ca)2–O1	2.86(4)	Si–O1	1.80(5)
(Pr,Ca)2–O2	2.35(3)	Si–O2	1.68(3)
2x(Pr,Ca)2–O3	2.35(2)	2 x Si–O3	1.64(2)

релирует с атомным радиусом лантаноидов. Значения параметров элементарной гексагональной ячейки, приведенные в нашей статье, хорошо согласуются с литературными данными [7].

Для образца $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$ уточнена кристаллическая структура методом Ритвельда. При расчете исходили из координат соответствующих атомов в структуре гидроксипатита кальция. Уточнение проводили по 838 отражениям. Факторы достоверности расчета составили: $R_f = 5.88$, $R_{Bragg} = 5.28$, $R_{wp} = 9.18$, $R_p = 6.93$. В табл. 1 и 2 представлены атомные параметры и межатомные расстояния в структуре образца соответственно.

Как можно видеть из табл.1, большая часть атомов празеодима занимает положение Ca2, в положении Ca1 их находится почти вдвое меньше.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано напівкерамічним способом та досліджено методом рентгенофазового аналізу сполуки $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O^\bullet$ та $Sr_4Ln_6(SiO_4)_6O^\bullet$, де Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Структуру $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$ уточнено методом Рітвельда.

SUMMARY. $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O^\bullet$ and $Sr_4Ln_6(SiO_4)_6O^\bullet$ compounds, where Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, have been synthesized by semicrystalline method with tetraethoxysilan as a silicon component. Crystal structure of $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$ was refined by Rietveld method.

1. Chen X., Wu T., Wang Q., Shen J.W. // Biomaterials. -2008. -29, № 15.-P. 2423—2432.
2. Rokita M., Brozek A., Handke M. // J. Molecular Structure. -2005. -744–747. -P. 589—595.
3. Arcos D., Rodriguez-Carvajal J. // Chem. Mater. -2005. -17. -P. 57—64.
4. Каназав Т. Неорганические фосфатные материалы. -Киев: Наук. думка, 1998. -С. 17, 28, 29, 47, 48, 60—64.
5. Nakajima Takashi, Nishio Keishi, Ishigaki Tadashi, Tsuchiya Toshio // Structure J. Sol-Gel Science and Technology. -2005. -33, № 1. -P. 107—111.
6. Wang, J., Zhang M., Zhang Q. et al. // Appl. Phys. B. -2007. -87, № 2. -P. 249—254.
7. Jun Ito // American Mineralogist. -1968. -53. -P. 890—910.
8. Fleet M.E., Liuc X., Pan Y. // J. Solid State Chem.

- 2000. -**149**. -Р. 391—398.
9. Engel von G., Jackle H. // Z. anorg. allg. Chem. -1978. -**438**. -Р. 142—150.
10. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -**12**. -Р. 3836—3841.
11. Ferdov S., Rute A. Sa Ferreira, Zhi Lin. // Ibid. -2006. -**18**. -Р. 5958—5964.

Донецкий национальный университет

Поступила 15.04.2010

УДК 544.77.022.532 + 544.164.032.732

С.Т. Гога, Д.Ю. Филатов, Л.В. Кутузова, Н.О. Мчедлов-Петросян

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ПИРИДИНИЙ *N*-ФЕНОЛЯТОВ С ПЕРХЛОРАТАМИ *N*-АЛКИЛПИРИДИНИЯ И РОДСТВЕННЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Исследовано влияние перхлоратов *N*-цетилпиридиния, *N*-бутилпиридиния, цетилтриметиламмония и тетра-(*n*-бутил)аммония, а также бромида цетилтриметиламмония на электронные спектры поглощения серии сольва-тохромных производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-фенолята в органических растворителях. В ацетоне электролиты в изученном диапазоне концентраций находятся главным образом в виде свободных ионов и в малой степени — в виде ионных пар, оказывая незначительное влияние на спектры поглощения бетаиновых красителей. Исключение составляют пиридиниевые соли, взаимодействие которых с красителем, не содержащим заместителей в *орто*-положении к фенолятной группе, приводит к заметным изменениям в спектрах. В хлороформе, хлорбензоле и бензоле характер изменения спектров красителей позволяет предположить, что исследованные соли образуют обращенные мицеллы и более крупные агрегаты. Данные по динамическому рассеянию света и электронной микроскопии указывают на образование агрегатов размерами до нескольких десятков нанометров, без явных признаков анизотропности.

ВВЕДЕНИЕ. Чрезвычайно высокая чувствительность полосы переноса заряда в спектрах поглощения пиридиний *N*-фенолятов (красителей Райхардта) к природе микроокружения делает эти соединения незаменимыми сольва-тохромными пробами при исследовании как истинных растворов, так и ультрамикрогетерогенных систем, таких как микроэмульсии, мицеллярные растворы ПАВ и т.п. [1, 2]. Длинноволновая полоса поглощения красителей Райхардта изменяется также при взаимодействии их с ионами металлов [3] и с другими электроноакцепторными частицами [1, 4], и даже при введении в раствор высоких концентраций индифферентных солей [1].

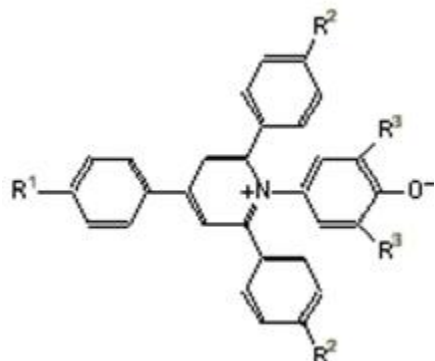
Поэтому, с учетом многообразия форм существования электролитов в зависимости от полярности среды [5, 6], целесообразно изучить характер изменения спектров этих сольва-тохромных индикаторов в растворах перхлоратов некоторых органических катионов в различных органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами были исследованы спектры поглоще-

ния семи красителей Райхардта в растворах перхлоратов *N*-бутилпиридиния (БПП), *N*-цетилпиридиния (ЦПП), тетра-*n*-бутиламмония (ТБАП) и цетилтриметиламмония (ЦТАП), а также бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в растворителях с различной относительной диэлектрической проницаемостью (ϵ_r , при 25 °С): ацетоне (20.56), хлорбензоле (5.62), хлороформе (4.72) и бензоле (2.25). Такой набор растворителей позволяет получить растворы, содержащие свободные ионы, ионные пары, агрегаты ионных пар и (возможно) обращенные мицеллы и другие наноразмерные частицы.

Использование целого набора производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-фенолята (I—VII) вместо одного стандартного соединения II имело своей целью избежать влияния особенностей последнего на конечные выводы (см. схему).

Растворители очищали по стандартным методикам. Перхлораты алкилпиридиниевых и алкиламмониевых солей получали из хлоридов или бромидов квалификации ч., а также из препаратов фирмы Aldrich (99 %) обменными реакциями с хлорной кислотой, многократно промывали во-



I: $R^1=R^2=R^3=H$; II: $R^1=R^2=H$, $R^3=C_6H_5$; III: $R^1=R^2=C(CH_3)_3$, $R^3=4-C(CH_3)_3-C_6H_4$; IV: $R^1=R^2=H$, $R^3=C(CH_3)_3$; V: $R^1=COO^-Na^+$, $R^2=H$, $R^3=C_6H_5$; VI: $R^1=R^2=CF_3$, $R^3=4-CF_3-C_6H_4$; VII: $R^1=R^2=H$, $R^3=Cl$.

дой, контролируя нейтральность, а затем несколько раз перекристаллизовывали из ацетона.

БПП синтезировали из пиридина и *n*-бутилбромидом и далее аналогичным путем превращали в перхлорат. При исследовании систем на основе БПП мы ограничились небольшим числом опытов вследствие сильной гигроскопичности этой соли. Красители были синтезированы и предоставлены нам профессором Х. Райхардтом (Марбург, Германия). После серии предварительных спектральных исследований было измерено более 170 электронных спектров поглощения в оптимальных условиях, при концентрации красителей в области $(8.2-27) \cdot 10^{-5}$ М в кварцевых кюветках длиной 1.0 см, на приборах СФ-26, СФ-46 и Hitachi U 3210. В нашей статье представлены наиболее типичные данные. Измерения электропроводности растворов проводили в ячейках из молибденового стекла с платинированными платиновыми электродами при помощи прибора LCR Meter GW Instek LCR-817 на частоте 1 кГц. Градуировку осуществляли по растворам KCl ($1 \cdot 10^{-4}$ –0.01 М). Изображения высушенных образцов получали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Selmi ПЭМ-125К. Данные динамического рассеяния света получены при помощи прибора Zeta Sizer Nano ZS, Malvern Instrument.

В ацетоне растворимость перхлоратов достаточно высока; например, для ЦТАП и ЦПП при 25 °С она составляет в моляльной шкале концентраций 0.180 [7] и 0.345 [8] соответственно. В этом растворителе исследованные электролиты в разбавленных растворах находятся главным образом

в виде свободных ионов и лишь отчасти в виде ионных пар. Наиболее сильное взаимодействие наблюдается в случае пиридиниевых солей (ЦПП и БПП) и красителя I, не содержащего *орто*-заместителей в фенолятном кольце (рис. 1). В присутствии ЦТАП и ЦТАБ спектры этого красителя также несколько изменяются.

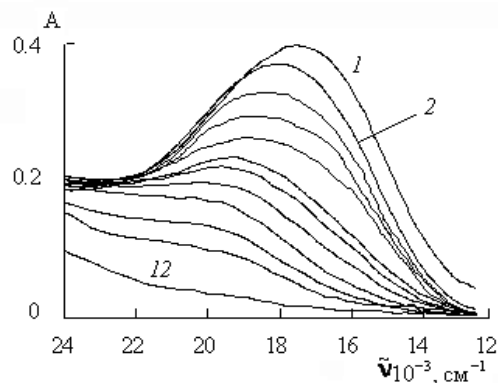


Рис. 1. Спектры соединения I в ацетоне с концентрацией $2.64 \cdot 10^{-4}$ М: 1 — без добавок; 2–12 — с добавками ЦПП с концентрациями в интервале от $5 \cdot 10^{-8}$ до 0.1 М.

Кондуктометрические измерения в ацетоне подтверждают взаимодействие соединения I с ЦПП. Судя по значению константы диссоциации ЦПП в ацетоне — $3.5 \cdot 10^{-3}$ М, найденному нами кондуктометрическим методом, электролит при концентрации $(0.842-1.16) \cdot 10^{-4}$ М диссоциирован практически полностью.

При 25 °С значение предельной молярной электропроводности ЦПП в ацетоне (Λ_0) составляет $192 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ [8], а предельная подвижность иона перхлората — $115.5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ [9]. Таким образом, на долю иона *N*-цетилпиридиния приходится 40 % значения Λ_0 . Добавление десятикратного избытка красителя I снижает молярную электрическую проводимость практически вдвое. Такой результат не может быть объяснен одним только укрупнением катиона ЦП⁺ за счет ассоциации его с красителем. Очевидно, что часть ионов ClO_4^- также ассоциирует с образующимся новым катионом, не внося вклада в проводимость. Таким образом, результаты кондуктометрических измерений согласуются со спектральными данными. Существенно, что добавки соединения I практически не изменяют электропроводности растворов ТБАП.

В ацетоне спектр красителя IV не претерпевает практически никаких изменений при добав-

лении от $2.8 \cdot 10^{-5}$ до $2.5 \cdot 10^{-4}$ М ЦПП. В том же растворителе спектр соединения II почти не изменяется при введении от $3.2 \cdot 10^{-5}$ до $9.0 \cdot 10^{-4}$ М ЦПП и ЦТАБ (несколько заметнее изменения в случае БПП и ЦТАБ). Но при переходе от ацетона к смесям с бензолом, содержащим 50 и 80 % бензола, а затем к чистому бензолу изменения спектров этого красителя, происходящие при введении ЦПП, усиливаются.

В хлороформе спектры были измерены в связи с тем, что в этом растворителе ЦТАБ образует обращенные мицеллы, солюбилизирующие воду [10]. Полученные нами данные указывают на большую вероятность образования аналогичных агрегатов ЦПП и БПП. По нашим данным, спектры соединений II—IV в CHCl_3 при добавлении 0.001—0.005 М ЦТАБ, ЦПП и БПП изменяются существенно (рис. 2); снижается интенсивность полос переноса заряда, причем в случае ЦПП нес-

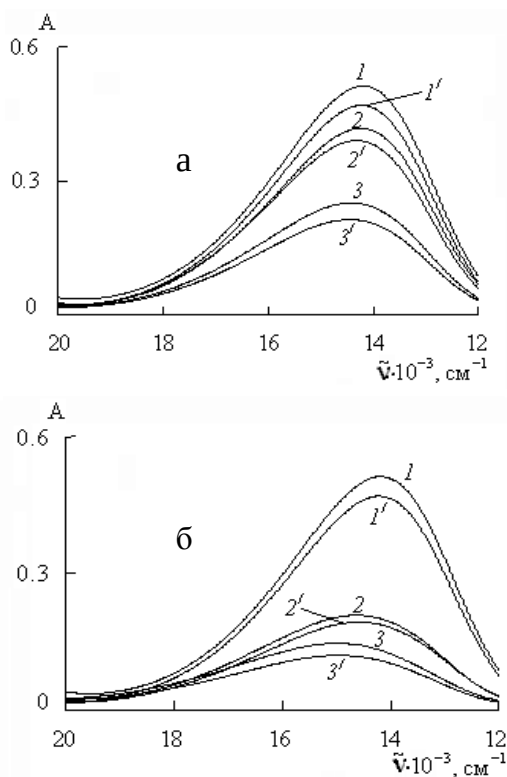


Рис. 2. Спектры соединения II в хлороформе с концентрацией $8.2 \cdot 10^{-5}$ М: а — 1 и 1' — без добавок ЦТАБ; 1'-3' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками ЦТАБ $9.80 \cdot 10^{-4}$ и $4.90 \cdot 10^{-3}$ М соответственно; б — 1 и 1' — без добавок БПП; 1'-3' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками БПП $1.84 \cdot 10^{-3}$ и $4.61 \cdot 10^{-3}$ М соответственно.

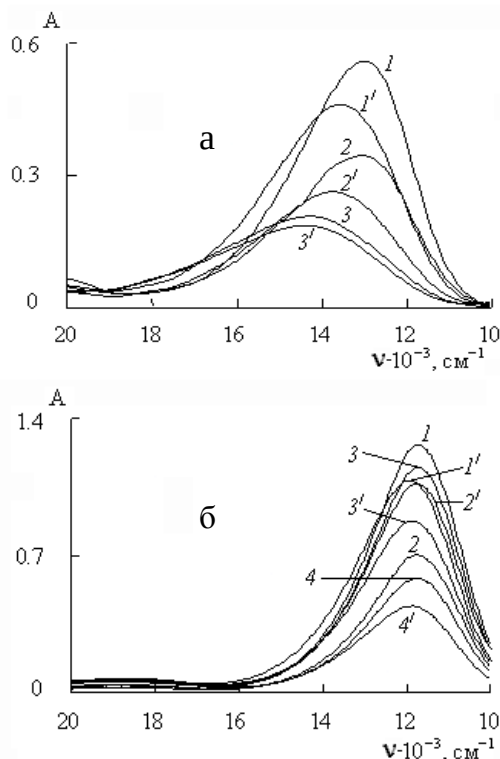


Рис. 3. а — Спектры соединения II в хлорбензоле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М: 1 и 1' — без добавок ЦПП; 1'-3' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками ЦПП $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ М соответственно; б — спектры соединения IV в бензоле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М: 1 и 1' — без добавок ЦПП; 1'-4' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками ЦПП $2.5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $1.25 \cdot 10^{-4}$ М соответственно.

колько заметнее, чем для ЦТАБ, а в случае БПП — еще сильнее. Добавки воды сравнительно мало изменяют спектры. Так как в хлороформе возможно присутствие кислых примесей генетического происхождения, контрольные опыты проводили с растворителем, обработанным щелочью.

Особый интерес представляют спектры в хлороформе при высоких содержаниях ЦТАБ и воды, когда наличие водных “луж” считается доказанным [10]. Спектры красителей I, III и V претерпевают в такой обращенной микроэмульсии (0.2 М ЦТАБ, 0.4 М H_2O) заметный гипсохромный сдвиг по сравнению со спектрами в чистом хлороформе. Причем смещение, выраженное в волновых числах, изменяется от $\Delta\nu = 2280 \text{ см}^{-1}$ для наиболее гидрофильного (соединение I) до $\Delta\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$ для наиболее липофильного (соединение III) из красителей. Это свидетельствует о различной

глубине погружения бетаинов в “луи воды”.

В хлорбензоле спектры красителей при введении ЦПП (рис. 3) изменяются так же, как и в хлороформе. Это позволяет предположить, что в C_6H_5Cl данный электролит также образует агрегаты наподобие обращенных мицелл.

В бензоле с ЦПП спектральные эффекты усиливаются для всех красителей. Для соединений II—IV, VI интенсивность полосы переноса заряда снижается, причем для соединения II в бензоле нарастает поглощение в области 625 нм, а для соединения VI в этих условиях возникает интенсивная полоса поглощения, при почти полном исчезновении полосы в области 800 нм. Столь выраженный гипсохромный сдвиг (на 220 нм), очевидно, связан с особенностями взаимодействия пяти терминальных групп CF_3 красителя VI с агрегатами ЦПП.

Все опыты проводились при низких концентрациях ЦПП. В бензоле растворимость ЦПП при 25 °С, оцененная методом изотермического на-

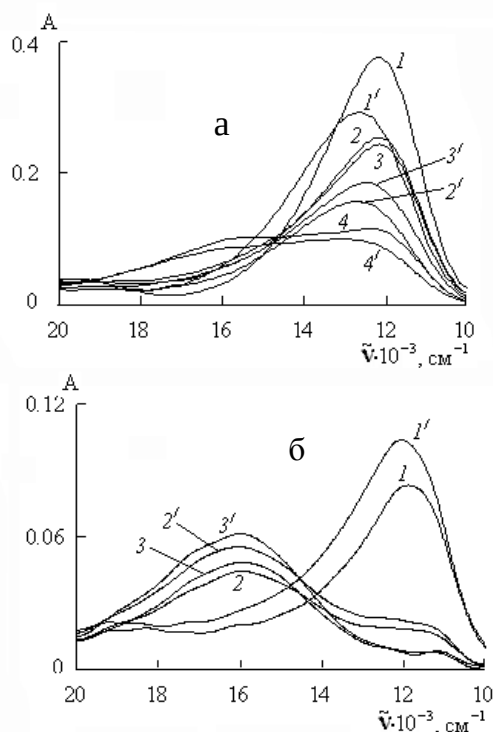


Рис. 4. *а* — Спектры соединения II в бензоле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М: 1 и 1' — без добавок ЦПП; 1'–4' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками ЦПП $2.5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $1.25 \cdot 10^{-4}$ М соответственно; *б* — спектры соединения VI в бензоле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М: 1 и 1' — без добавок ЦПП; 1'–3' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками ЦПП $2.5 \cdot 10^{-5}$ и $7.5 \cdot 10^{-5}$ М соответственно.

сыщения, составляла $2.5 \cdot 10^{-4}$ М; в хлорбензоле растворимость ЦПП несколько выше ($2.0 \cdot 10^{-3}$ М), что позволило работать при концентрациях соли до 10^{-3} М. Растворимость ЦТАП и ЦТАБ в бензоле оказалась недостаточной для получения надежной информации. Во всех случаях добавки воды к растворам ЦПП сравнительно мало изменяли спектры.

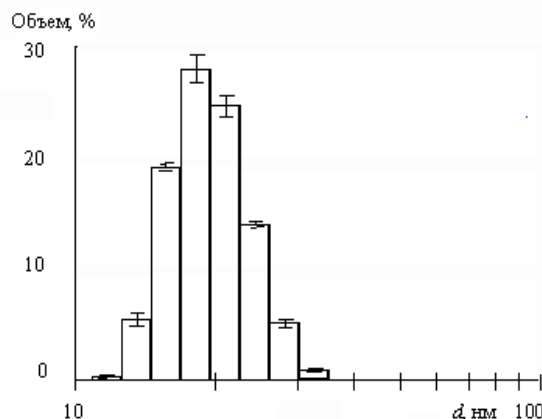


Рис. 5. Распределение объема дисперсной фазы ЦПП в хлорбензоле ($6.7 \cdot 10^{-4}$ М) по размерам частиц по данным динамического рассеяния света.

Как известно, в бензоле для многих электролитов характерно образование не только ионных пар, но и более сложных агрегатов, таких, как димеры и тримеры ионных пар и т.п., вплоть до обращенных мицелл. В этой связи особый интерес представляют сильные изменения спектров бетаинов Райхардта в данном неполярном растворителе в присутствии ЦПП и ЦТАП. В некоторых случаях происходит снижение интенсивности полосы поглощения, а иногда — гипсохромные сдвиги (рис. 4), свидетельствующие о достаточно полярном микроокружении данных индикаторов, которым свойственна отрицательная сольватохромия.

При добавках БПП к раствору соединения II в бензоле изменения спектров гораздо слабее. Вероятно, для данного электролита с короткоцепочечным катионом агрегация не столь явно выражена, как в случае ЦПП. Для выяснения характера агрегации нами были исследованы растворы ЦПП в бензоле ($1.0 \cdot 10^{-4}$ и $5.0 \cdot 10^{-5}$ М) и хлорбензоле ($4.5 \cdot 10^{-4}$, $6.7 \cdot 10^{-4}$, $8.0 \cdot 10^{-4}$ и $1.0 \cdot 10^{-3}$ М) методом динамического рассеяния света. На рис. 5 представлены типичные данные.

В более разбавленных растворах преобладают частицы со средним диаметром 16—18 нм, в

то время как в более концентрированных появляются еще более крупные частицы с диаметром в среднем 38—44 нм. Все системы, безусловно, полидисперсны, что согласуется со значительными размерами частиц; последние, по-видимому, правильнее рассматривать как зародыши частиц твердой фазы соли [6], а не как обычные обращенные мицеллы коллоидных электролитов в неполярных средах. Указанные размеры коллоидных частиц были подтверждены при помощи просвечивающей электронной микроскопии, которая также показала отсутствие явно выраженной анизотричности агрегатов.

Авторы выражают благодарность профессору Х. Райхардту (Марбург, ФРГ) за предоставление препаратов пиридинов *N*-фенолятов, профессору М. Баллауффу (университет г. Байройта, ФРГ) за предоставление возможности измерений динамического рассеяния света, а также кандидату физико-математических наук А.П. Крышталю (Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина) за выполнение электронно-микроскопических исследований.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив перхлоратів *N*-цетилпіридинію, *N*-бутилпіридинію, цетилтриметиламонію та тетра(*n*-бутил)амонію, а також броміду цетилтриметиламонію на електронні спектри поглинання серії сольватохромних похідних 4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1)-феноляту в органічних розчинниках. В ацетоні електроліти у вивченому діапазоні концентрацій знаходяться переважно у вигляді вільних іонів та незначною мірою — у вигляді йонних пар, слабо впливаючи на спектри поглинання бетаїнових барвників. Виняток становлять піридинієві солі, взаємодія яких з барвником, що не містить замісників в *орто*-положенні до фенолятної групи, приводить до помітних змін у спектрах. У хлороформі, хлорбензолі та бензолі характер змін спектрів барвників дозволяє припустити, що вивчені солі утворюють обернені міцели та більш великі агрегати. Дані з динамічного світлорозсіювання та електронної мікроскопії вказують на утворення агрегатів розміром до кількох десятків нанометрів, які не мають явних ознак анізотричності.

SUMMARY. This paper is aimed to study the influence of the *N*-cetylpyridinium, *N*-butylpyridinium, cetyltrimethylammonium, and tetra(*n*-butyl)ammonium perchlorates as well as cetyltrimethylammonium bromide on the absorption spectra of a set of solvatochromic derivatives of 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1) phenolate in organic solvents. In acetone, the electrolytes exist within the investigated concentration range mainly as free ions and only to a small extent as ion pairs; in this solvent, the influence of the electrolytes on the absorption spectra of betaine dyes is minor. Only in the case of pyridinium salts and the dye without substituents in *ortho*-position to the phenolate group, the spectra display marked changes. In chloroform, chlorobenzene and benzene the character of changes of the dyes spectra allows to suppose that the salts under study form reversed micelles and larger aggregates. The dynamic light scattering and transmission electron microscopy data indicate the formation of virtually isometric aggregates with size of dozens nanometers.

1. Reichardt C. // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1415—1432.
2. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Ibid. -2008. -**80**, № 7. -P. 1459—1510.
3. Hollmann G., Vogtle F. // Chem. Ber. -1984. -**117**. -S. 1355—1363.
4. Hachisako H., Ryu N., Hashimoto H., Murakami R. // Org. Biomol. Chem. -2009. -7. -P. 2338—2346.
5. Гордон Дж.Е. Органическая химия растворов электролитов / Пер. с англ. -М.: Мир, 1979.
6. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
7. Goga S.T., Glazkova E.N., Panchenko V.G., Mchedlov-Petrosyan N.O. // Int. Conf. Modern Physical Chemistry for Advanced Materials. -Kharkiv, 2007. Abstr. Book. -P. 212—214.
8. Гога С.Т., Мчедлов-Петросян Н.О., Киреев А.А. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. -2003. -№ 596. -Химия, вып. 10 (33). -С. 125—130.
9. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.
10. El Seoud O.A., Vieira R.C., Chinelatto A.M. // J. Chem. Res. -1984. -1, № 3. -P. 80—81.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Институт проблем криобиологии и криомедицины
НАН Украины, Харьков
Институт полимеров им. Лейбница, Дрезден, Германия

Поступила 12.04.2010

УДК 541.546

А.В. Тронь, Е.М. Шембель, И.М. Максютя

**ПОЛУЭЛЕМЕНТ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ— MnO_2
ДЛЯ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

Исследована возможность использования твердых неорганических электролитов состава $\text{Li}_2\text{O—LiF—P}_2\text{O}_5$ (содержание Li_2O — 52.4 % мол.) в контакте с катодами на основе оксидов марганца в литиевых источниках тока. Система твердый электролит—электродный материал позволяет предотвратить короткое замыкание между катодом и литиевым анодом в процессе циклирования источника тока. Показано, что система с твердым электролитом обладает преимуществами по сравнению с системой на основе полимерного электролита. Проведены исследования и испытания твердых неорганических электролитов и экспериментальных образцов литиевых источников тока на базе разрабатываемого твердого неорганического электролита. На основе проведенных исследований изготовлены полуэлементы MnO_2 —твердый электролит. Показана перспективность применения таких полуэлементов при производстве перезаряжаемых литиевых источников тока.

ВВЕДЕНИЕ. Литиевые и литий-ионные источники тока обладают рядом достоинств и выгодно отличаются от традиционных химических источников тока (ХИТ). Так называемые традиционные источники тока с водным электролитом (Pb—PbO_2 , Cd—NiOOH , Fe—NiOOH , Zn—MgO_2 , Zn—HgO , $\text{Zn—Ag}_2\text{O}$) широко используются в различных областях техники до настоящего времени. Особый интерес представляют собой перезаряжаемые химические источники тока с литиевым анодом. При создании перезаряжаемых литиевых источников тока, в частности Li—MnO_2 -аккумуляторов, исследователи сталкиваются с такими негативными явлениями, как возможность циклирования литиевого электрода с образованием дендритов, которые могут привести к короткому замыканию, и даже взрыву литиевого элемента [1—3]; “инкапсулирование” или частичная потеря активной массы литиевого электрода, что приводит к постоянной потере емкости литиевого электрода при циклировании; ограниченное циклирование положительного электрода на основе диоксида марганца (MnO_2), который обычно используется в первичных источниках тока. В наших предыдущих работах [4—6] и, например, в работе [7] отмечено, что химический диоксид марганца (ХДМ) может обратимо циклировать в контакте с твердым электролитом и является перспективным катодным материалом для перезаряжаемых источников тока.

В последние годы проведены исследования [4, 6, 8] с целью замены жидкого электролита на

полимерные или твердые неорганические электролиты для перезаряжаемых литиевых источников тока. Это связано с тем, что вследствие относительно низких температур испарения и легкой воспламеняемости растворителей жидкие электролиты существенно ограничивают температурный интервал в области высоких температур и требуют специальных мер для предотвращения возгорания источника тока.

Полимерные электролиты способны частично заблокировать рост дендритов лития благодаря низкой пористости и особенностям контакта на границе раздела литий—полимерный электролит. Однако нет полной гарантии блокировки роста дендритов лития при использовании полимерного электролита.

Одним из перспективных направлений совершенствования перезаряжаемых литиевых ХИТ является использование твердых неорганических электролитов. Применение твердых электролитов обеспечит возможность безопасного циклирования литиевого электрода, расширит температурный интервал в сторону более высоких температур, а также позволит повысить удельные электрические характеристики, надежность, срок службы и создать новые системы первичных и перезаряжаемых источников тока как с литиевым анодом, так и литий-ионные [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Цель настоящей работы — обобщение ранее выполненных исследований, которые частично опубликованы

[4, 5], и их развитие с целью определения факторов, влияющих на работоспособность источника тока с твердым неорганическим электролитом. Исследования посвящены сравнению электрохимического поведения системы электродный материал на основе диоксида марганца в контакте с жидким, твердым неорганическим и полимерным электролитами.

Электрохимические свойства полуэлементов жидкий электролит— MnO_2 , твердый электролит— MnO_2 и полимерный электролит— MnO_2 были исследованы методами импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и гальваностатическим циклированием в трехэлектродных ячейках и в макетах литиевых источников тока Li—MnO_2 в габаритах 2325 (диаметр 23 мм; высота 2.5 мм). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения в трехэлектродной ячейке использовали литиевые электроды.

Катодная масса включала химический диоксид марганца (ХДМ), графит УЭЗ-М, ацетиленовую сажу, фторопластовое связующее ФС-4. Токосподводом служила сетка из нержавеющей стали (12Х18Н10Т). Толщина пленки твердого неорганического и полимерного электролитов составляла примерно 20 мкм. Между полуэлементами и литиевым электродом помещали жидкий неводный электролит.

Используемые составы электролитов:

– жидкий неводный электролит — перхлорат лития (1 М LiClO_4) в смеси апротонных диполярных растворителей (АДР) пропиленкарбонат (ПК)—диоксолан (ДОЛ) в соотношении 70:30;

– полимерный электролит — поливинилиденфторид (ПВДФ) (марки Solef 21508, производитель Solvay (Бельгия)) в смеси апротонных диполярных растворителей ацетон: тетрагидрофуран, мембрана пропитывалась неводным электролитом (полимерный и твердый электролиты формировали на поверхности диоксидно-марганцевых электродов);

– твердый неорганический аморфный электролит состава $\text{Li}_2\text{O—LiF—P}_2\text{O}_5$ (содержание Li_2O — 52.4 % мол.) [11, 12].

Для исследования и сравнения свойств использовали следующие электрохимические системы:

MnO_2 —жидкий электролит (1 М LiClO_4 , ПК, ДОЛ)— Li ;

MnO_2 —полимерный электролит (ПВДФ) — жидкий электролит (1 М LiClO_4 , ПК, ДОЛ)— Li ;

MnO_2 —твердый электролит—жидкий элект-

ролит (1 М LiClO_4 , ПК, ДОЛ)— Li .

Потенциодинамические исследования осуществляли в герметичных трехэлектродных ячейках. Стабильность потенциала обеспечивали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, линейную развертку потенциала — программатора ПР-8. Скорость развертки потенциала составляла $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, интервал циклирования — от 2.0 до 3.65 В относительно литиевого электрода сравнения Li/Li^+ .

Электрохимические свойства макетов литиевых источников тока Li—MnO_2 (габариты 2325) исследовали с использованием метода гальваностатического циклирования. Плотность тока заряда/разряда положительного электрода равнялась 100 мкА/см^2 . Интервал циклирования составлял от 2.0 до 3.65 В.

Количество лития задавалось таким, чтобы разрядная емкость литиевого электрода во всех электрохимических системах, которые были исследованы, в 10—12 раз превышала емкость положительного электрода (MnO_2).

Величину электродного импеданса определяли с помощью многофункционального прибора для электрохимических исследований VoltaLab 40 (PGZ 301). Амплитуда переменного напряжения составляла 10 мВ, область частот: $100 \text{ кГц—} 100 \text{ мГц}$. Измерение электродного импеданса начинали через 24 ч после сборки макетов литиевых источников тока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1, а представлены импедансные характеристики свежеобработанных макетов литиевых источников тока Li—MnO_2 с разными электролитами (жидкий неводный, полимерный и твердый электролиты). Из рисунка следует, что макеты литиевых источников тока с жидким неводным и твердым электролитами имеют меньшее активное сопротивление, чем элементы с полимерным электролитом. Характерные импедансные спектры представляют собой годограф с одним полукругом для литиевых источников тока с жидким и полимерным электролитами (кривые 1 и 2). Для системы с твердым электролитом на импедансных спектрах появляется второй полукруг в области низких частот (кривая 3). Можно предположить, что этот полукруг отвечает импедансу пленки твердого электролита.

В процессе циклирования удельная разрядная емкость для макетов литиевых источников тока Li—MnO_2 различными электролитами практически не отличается. Тот факт, что состав электролита влияет на импеданс и не влияет на разряд-

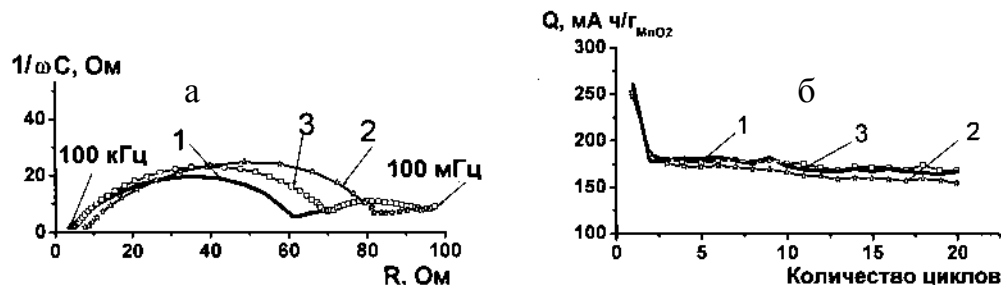


Рис. 1. Импедансные характеристики свежеобработанных макетов литиевых источников тока Li—MnO₂ (габариты 2325): интервал частот переменного тока 100 кГц—100 мГц (а); зависимость удельной разрядной емкости макетов литиевых источников тока Li—MnO₂ (габариты 2325) от номера цикла (б). Плотность тока заряда/разряда 100 мкА·см⁻²; интервал циклирования 2.0—3.65 В; $t=22^\circ\text{C}$. 1 — жидкий неводный электролит; 2 — полимерный электролит; 3 — твердый неорганический электролит.

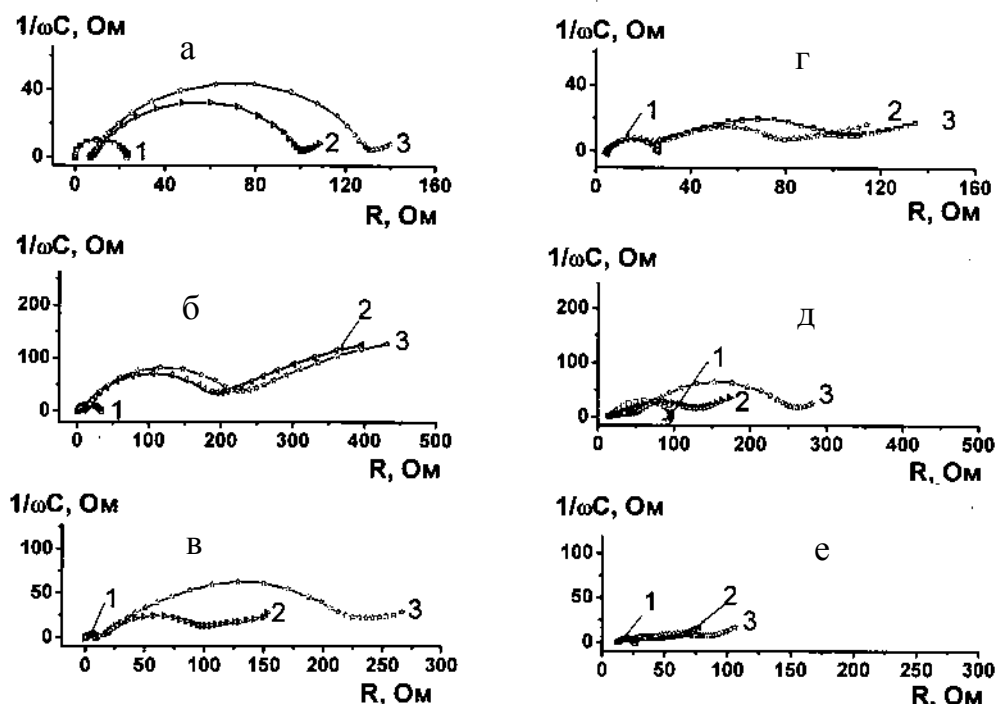


Рис. 2. Импедансные спектры отрицательного (1), положительного (2) электродов и всей системы (3) в исходном состоянии (а) (свежеобработанный элемент); после разряда (б); после заряда (в). $t=24^\circ\text{C}$. а–в — Система с жидким неводным электролитом 1 М LiClO₄ ПК/ДОЛ; г–е — с твердым неорганическим электролитом со стороны катода (MnO₂) и жидким электролитом (1 М LiClO₄) со стороны литиевого анода.

ную емкость при гальваностатическом циклировании, может объясняться тем, что гальваностатическое циклирование проводилось при относительно низких значениях разрядного и зарядного тока.

Удельные характеристики литиевых источников тока при более высоких токах разряда и заряда в значительной степени зависят от параметров импеданса электрохимической системы. На

рис. 2 представлены импедансные характеристики систем с жидким (а–в) и твердым (г–е) электролитами. Внутреннее сопротивление литиевого источника тока меняется при переходе от исходного состояния (свежеобработанный элемент) (рис. 2, а, г) к последующим циклам разряда (рис. 2, б, д) и заряда (рис. 2, в, е). Измерения проводили таким образом, чтобы определить импедансные спектры

катода на основе MnO_2 , литиевого анода и всего элемента в целом.

Из представленных годографов видно, что общий импеданс приведенных систем в заряженном и разряженном состоянии отличается незначительно. Это свидетельствует об идентичности протекания процесса интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития в диоксидно-марганцевый электрод без твердого электролита и с покрытым тонким слоем твердым электролитом.

Импедансные спектры для свежесобранных элементов с жидким и твердым электролитом представляют собой годограф с одним полукругом. Низкочастотный полукруг [13] относят к сопротивлению переноса заряда, тогда как высокочастотный — к пассивной пленке на поверхности диоксидно-марганцевого электрода, без диффузионного контроля. Однако линейный участок в низкочастотной области должен отражать диффузию ионов в твердой фазе активного материала. При этом полный импеданс в свежесобранном, заряженном и разряженном состоянии системы с жидким неводным электролитом в 2 раза выше полного импеданса системы с твердым неорганическим электролитом со стороны катода (диоксид марганца) и с жидким электролитом со стороны литиевого анода.

Из представленных годографов (рис. 2) видно, что основной вклад в общий импеданс системы Li-MnO_2 вносит импеданс MnO_2 -электрода, а также импеданс границы раздела фаз жидкий электролит— MnO_2 и импеданс литиевого электрода, который обусловлен в основном импедансом пассивирующей пленки на его поверхности [2].

Известно, что первичные литиевые химические источники тока отличаются малыми токами саморазряда и, соответственно, длительным сроком хранения без потери емкости (до 10—15 лет) за счет наличия пассивной пленки на литиевом электроде. Наилучшую сохранность имеют элементы системы литий—иод, у которых потеря емкости за счет саморазряда не превышает 10 % за 10 лет хранения при температуре 40 °С [2]. Потеря емкости за счет саморазряда элементов других литиевых источников тока составляет 0.5—3 % в год. Для большинства элементов изготовители гарантируют срок хранения не менее 5 лет, а часто — и не менее 15 лет.

При разработке источника тока с литиевым анодом важным является оценка его саморазряда, то есть сохранности без потери емкости. В этой

связи мы исследовали изменение электрических характеристик макетов литиевых источников тока Li-MnO_2 с различными электролитами в процессе их хранения. Изменение характеристик элементов в процессе их хранения определяли по изменению импедансных характеристик в зависимости от величины напряжения разомкнутой цепи; по гальваностатическим характеристикам исследуемых литиевых источников тока Li-MnO_2 после хранения.

При обработке импедансных спектров макетов литиевых источников тока Li-MnO_2 были получены импедансные характеристики (сопротивление межэлектродного пространства (R_1) и сопротивление пассивной пленки на литиевом электроде (R_2)). Измерение импедансных спектров и напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) макетов проводили в течение 60 сут хранения при различных температурах (5, 22 и 60 °С). Следует отметить, что хранение литиевых источников тока при 60 °С в течение 30 дней соответствует хранению при комнатной температуре в течение 1 года (рис. 3).

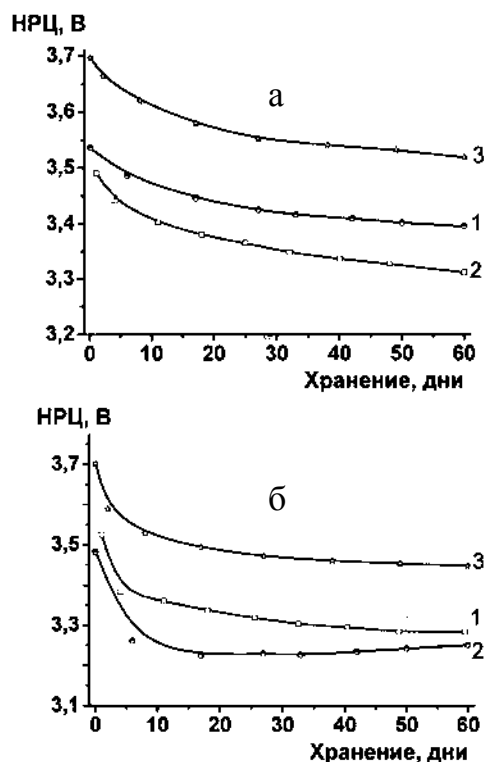


Рис. 3. Изменение НРЦ макетов литиевых источников тока Li-MnO_2 в процессе хранения при температуре 22 (а) и 60 °С (б). Здесь и на рис. 4 обозначения кривых такие же, как и на рис. 1.

Уменьшение НРЦ для макетов литиевых источников тока Li—MnO_2 может происходить за счет саморазряда элемента, вызванного взаимодействием катодного материала с компонентами электролита, изменением степени окисленности катодного материала, переходом ионов марганца из катодного материала в электролит и последующим взаимодействием их с литием.

В элементах с полимерным электролитом изменение НРЦ происходит быстрее, чем в случае жидкого и твердого электролитов. Для аккумуляторов с твердым электролитом НРЦ изменяется в значительно меньшей степени. Уменьшение НРЦ для макетов литиевых источников тока Li—MnO_2 с полимерным электролитом происходит за счет взаимодействия полимерной матрицы с окислителем ХДМ. Для аккумуляторов с твердым электролитом наблюдается незначительное влияние взаимодействия ХДМ с поверхностью ТЭЛ, за счет блокировки взаимодействия. Это указывает на более высокую химическую стабильность MnO_2 , а также металлического лития в контакте с твердым электролитом. Важным фактором является низкая электронная проводимость твердого электролита, что также обеспечивает низкий саморазряд источника тока.

Пассивирующая пленка (R_2) на литиевом электроде весьма чувствительна к различным окислителям, например, продуктам растворения катодного материала в электролите. Взаимодействие с этими окислителями могут или способствовать росту пассивирующей пленки, или, наоборот, вызывать интенсивное растворение из-за образования продуктов, хорошо растворимых в органических средах. В случае, когда пассивирующая пленка на поверхности лития обладает повышенным сопротивлением, возникает явление, которое в технической литературе называют “провалом напряжения”. То есть при включении тока напряжение источника тока уменьшается и только через некоторое время, в течение которого пассивирующая пленка на литии растворяется, разрядное напряжение увеличивается и достигает номинального значения. Этот эффект особенно проявляется после длительного высокотемпературного хранения источника тока или при работе в условиях низких температур [14].

На рис. 4, а представлено изменение внутреннего сопротивления элемента Li—MnO_2 (R_1) без учета сопротивления пассивирующей пленки на литии в процессе хранения элементов. Для эле-

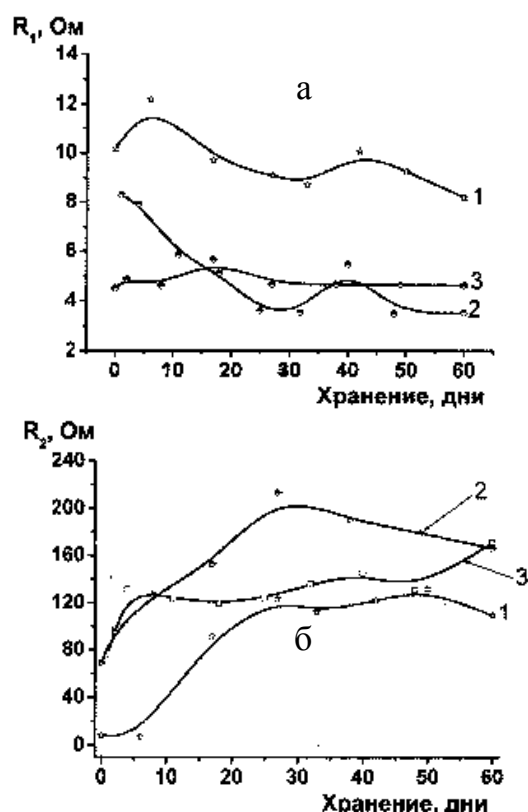


Рис. 4. Изменение сопротивления межэлектродного пространства (R_1) (а) и сопротивления пассивной пленки на литиевом электроде (R_2) (б) в процессе хранения макетов литиевых источников тока Li—MnO_2 при 22 °С.

ментов с различными электролитами — жидким, полимерным и твердым данное сопротивление слабо изменяется во времени.

Качественное соотношение импедансных характеристик литиевого анода в источниках тока Li—MnO_2 (рис. 4, б) показывает, что величина сопротивления пассивирующей пленки зависит от природы электролита, с которым контактирует катод. Это может быть связано со взаимодействием между компонентами неводного электролита и активным материалом катода. При этом в объеме электролита могут накапливаться продукты, которые изменяют свойства и состав пленки на поверхности литиевого электрода. Следовательно, морфология и скорость роста пассивирующей пленки на литиевом электроде определяются составом электролита, температурой и временем хранения источника тока. С увеличением температуры и времени хранения толщина пленки растет (рис. 5).

Способность системы Li—MnO_2 сохранять

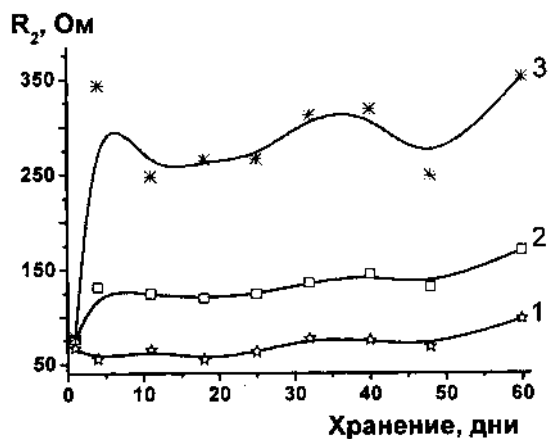


Рис. 5. Изменение сопротивления пассивной пленки на литиевом электроде (R_2) в процессе хранения макетов литиевых источников тока Li-MnO_2 при температуре: 1 — 5; 2 — 22; 3 — 60 °C.

Т а б л и ц а 1

Удельная емкость полуэлемента твердый электролит— MnO_2 (I) и диоксидно-марганцевого электрода в жидком электролите (II) после хранения в течение 1 мес (33 дня) при комнатной температуре

Номер цикла	Q, мА·ч/г		Номер цикла	Q, мА·ч/г	
	I	II		I	II
1	260.7	249.9	6	170.3	168.1
2	180.8	165.9	7	170.2	167.5
3	171.6	166.3	8	169.2	167.6
4	170.5	165.3	9	169.7	169.4
5	171.6	169.1			

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2 плотность тока заряда-разряда 100 мА·см⁻².

работоспособность в течение времени определяли по двум критериям: по изменению импедансных характеристик системы (рис. 1—5); по гальваностатическим характеристикам исследуемых литиевых источников тока Li-MnO_2 и с твердым электролитом после хранения (табл. 1).

В табл. 1 приведена зависимость удельной емкости от номера цикла при хранении литиевого источника тока с положительным электродом на основе MnO_2 в жидком электролите и полуэлемента твердый электролит— MnO_2 при комнатной температуре.

Перед хранением макеты Li-MnO_2 -источников тока прошли формировочные циклы для

точного определения величины саморазряда, так как после первого цикла трудно судить о саморазряде элементов, после третьего заряда поставлены на хранение. После хранения были сняты удельные характеристики макетов литиевых источников тока, которые практически не изменились, что позволяет судить о высоком их качестве.

Следует заметить, что при оценке саморазряда литиевых источников тока многие компании считают, что хранение при 60 °C в течение одного месяца приравняется к одному году хранения при комнатной температуре. При этом такие исследования могут давать несколько заниженные значения удельных характеристик источников тока. Возможно, это объясняется тем, что при повышенных температурах могут протекать нежелательные побочные процессы, которые не возникают при комнатной температуре, что и приводит к снижению удельных характеристик.

Изменение удельной емкости макетов Li-MnO_2 -источников тока при хранении при 60 °C представлено в табл. 2.

При хранении макетов Li-MnO_2 -источников тока при температуре 60 °C в течение 31 дня (соответствует одному году хранения при комнатной температуре) снижение емкости макетов не превышает 0.5 % и практически не отличается от саморазряда литиевых источников тока ведущих фирм-производителей (величина саморазряда для Li-MnO_2 составляет 0.5—3 % в год), что позволяет судить о высоком качестве разработанного литие-

Т а б л и ц а 2

Зависимость удельной емкости (Q, мА·ч/г) полуэлемента твердый электролит— MnO_2 (I) и диоксидно-марганцевого электрода в жидком электролите (II) от времени хранения при 60 °C

Номер цикла	I		II	
	Без хранения	31 день	Без хранения	31 день
1	247.9	245.6	254.1	253.3
2	186.1	184.5	178.1	177.0
3	179.5	177.2	179.4	177.1
4	177.7	175.4	181.3	179.6
5	176.9	173.7	181.1	179.4
6	178.8	176.3	182.5	180.1
7	179.5	177.2	178.9	176.7
8	176.5	174.3	176.2	174.4
9	179.5	177.1	181.9	179.7

вого источника тока с твердым электролитом

Для определения характера влияния аморфного твердого и полимерного электролитов на процессы интеркаляции–деинтеркаляции ионов лития в ХДМ проводили потенциодинамическое циклирование полуэлементов (рис. 6).

Форма потенциодинамических кривых исследуемых полуэлементов с полимерным и твердым электролитом (рис. 6, б, в) во многом сходна с формой кривых, которая наблюдается при исследовании катодов из диоксида марганца в жидком неводном электролите (рис. 6, а). В то же время, если поверхность электрода покрыта полимерным или твердым электролитом, катодный пик на первом цикле менее выражен, имеет более низкую величину, а также смещен в область более низких потенциалов (2–2.1 В). При циклировании деградация емкости катодов в системах с полимерным и твердым электролитом выше, чем в системе с жидким электролитом.

Вместе с тем положение пиков практически совпадает для всех типов электролитов (жидкий, неводный, полимерный и твердый), что может свидетельствовать об идентичности электрохимического поведения исследуемых систем.

Из представленных зависимостей (рис. 6) видно, что влияние электролитов разных типов на процессы интеркаляции–деинтеркаляции ионов лития в диоксидно-марганцевом электроде существенно не проявляется.

ВЫВОДЫ. С целью обеспечения безопасного циклирования источника тока с литиевым анодом и катодом на основе химически синтезированного диоксида марганца была исследована возможность применения в литиевом перезаряжаемом источнике тока катода на основе диоксида марганца, покрытого аморфным твердым неорганическим электролитом. Использование полимерного или жидкого электролита не позволяет решить эту проблему.

Катод на основе диоксида марганца, покрытый твердым неорганическим аморфным электролитом на основе $\text{Li}_2\text{O}—\text{LiF}—\text{P}_2\text{O}_5$ (содержание Li_2O — 52.4 % мол.), может обратимо работать в условиях гальваностатического и потенциодинамического циклирования.

Таким образом, аморфный твердый электролит на основе $\text{Li}_2\text{O}—\text{LiF}—\text{P}_2\text{O}_5$ (содержание Li_2O — 52.4 % мол.) в контакте с электродом на основе химического диоксида марганца не меняет электрохимических и импедансных свойств последнего.

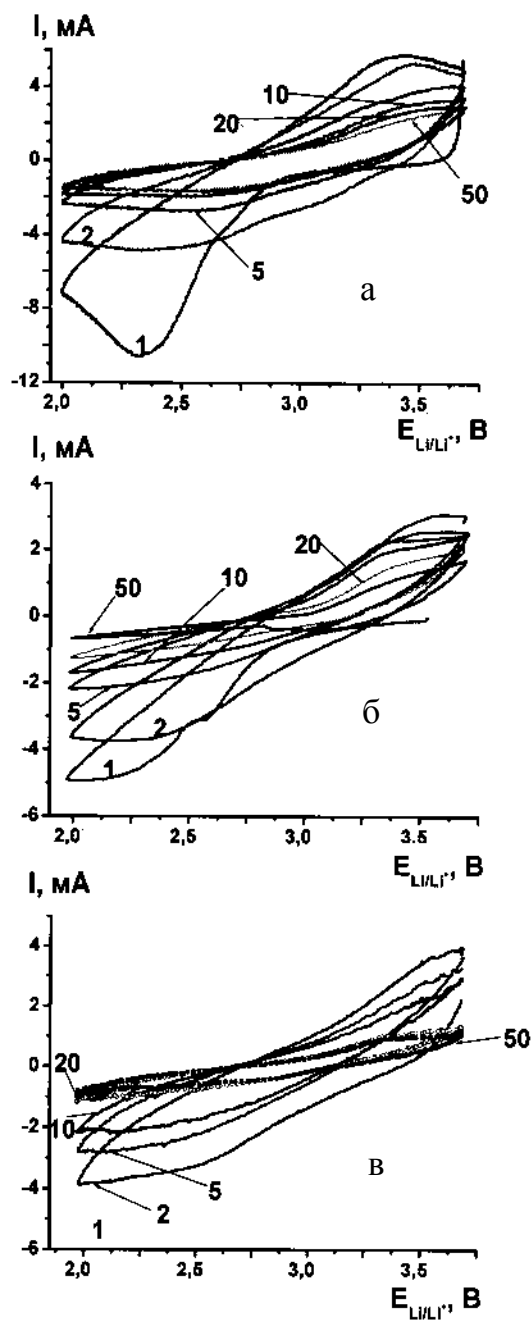


Рис. 6. Потенциодинамические характеристики диоксидно-марганцевого электрода в жидком неводном электролите (а), полуэлемента полимерный электролит— MnO_2 (б) и полуэлемента твердый электролит— MnO_2 (в). Жидкий электролит — 1 М LiClO_4 ПК/ДОЛ; полимерный электролит — полимерная матрица на основе ПВДФ ацетон—ТГФ, пропитанная жидким электролитом; твердый электролит — $\text{Li}_2\text{O}—\text{LiF}—\text{P}_2\text{O}_5$ (52.4 % мол. Li_2O). Цифры на кривых соответствуют номеру цикла.

Результаты гальваностатического циклирования опытных образцов дисковых литиевых источников тока Li—MnO_2 (габарит 2325) с жидким неводным и аморфным твердым электролитами свидетельствуют о хорошей циклируемости используемых катодов в данных условиях.

Согласно представленным данным, пленка аморфного твердого неорганического электролита на поверхности катода (MnO_2) улучшает электрохимические свойства литиевого источника тока как при циклировании, так и после длительного хранения при повышенных температурах (60°C). Электрохимические характеристики при циклировании электрода на основе диоксида марганца, который находится в контакте с твердым электролитом, обладают преимуществами по сравнению с аналогичным электродом, контактирующим с полимерным электролитом.

Проведенные испытания лабораторных образцов литиевых источников тока показали, что разработанная система на основе твердого аморфного неорганического электролита является перспективной для создания нового типа высокоэнергоемких литиевых перезаряжаемых источников тока с анодом на основе металлического лития. Работа продолжается в направлении оптимизации характеристик перезаряжаемых литиевых и литий-ионных источников тока с твердыми неорганическими электролитами.

Авторы благодарят А.В. Носенко за помощь в подготовке твердого электролита.

РЕЗЮМЕ. Досліджено можливість використання твердих неорганічних електролітів складу $\text{Li}_2\text{O—LiF—P}_2\text{O}_5$ (зміст Li_2O — 52,4 % мол.) у контакті з катодами на основі оксидів марганцю в літєвих джерелах струму. Система твердий електроліт—електродний матеріал дозволяє запобігти короткому замиканню між катодом і літєвим анодом у процесі циклування джерела струму. Показано, що система з твердим електролітом має переваги в порівнянні з системою на основі полімерного електроліту. Проведено дослідження і випробування експериментальних зразків літєвих джерел струму на базі твердого неорганічного електроліту, що розробляється. На основі проведених досліджень виготовлено напівелементи MnO_2 —твердий електроліт. Показано перспек-

тивність застосування таких напівелементів при виробництві літєвих джерел струму, що перезаряджаються.

SUMMARY. The possibility of the use of solid inorganic electrolytes of composition of $\text{Li}_2\text{O—LiF—P}_2\text{O}_5$ (table of contents of Li_2O — 52.4 % breakwater) is investigation in contact with cathodes on the basis of oxides of manganese in the lithium power sources. Solid electrolyte—electrode material allows preventing the use of the system short circuit between a cathode and lithium anode in the process of cycling of power source. It is showed that the system with a solid electrolyte possesses advantages as compared to the system on the basis of polymeric electrolyte. Researches and tests are conducted, experimental standards of lithium power sources on the basis of the developed solid inorganic electrolyte. On the basis of the conducted researches half-cell are made MnO_2 —solid electrolyte. Perspective of the use of such half-cell is showed at the production of the rechargeable lithium power sources.

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. - 1995. -**31**, № 4. -С. 342—349.
2. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983.
3. Mogi R., Inaba M., Jeong S.-K. et al. / J. Electrochem. Soc. -2002. -**149** (12). -P. A1578—A1583.
4. Тронь А.В., Носенко А.В., Шембель Е.М. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. -№ 6. -С. 200—204.
5. Тронь А.В., Носенко А.В., Шембель Е.М. // Вісн. Націон. техн. ун-ту "ХПІ". -2008. -№ 16. -С. 107—113.
6. Кваша А.М. Дис. ... канд. техн. наук. -Днепропетровск, 2004.
7. Desilvestro J., Haas O. // J. Electrochem. Soc. -1990. -**137**. -P. 5C—22C.
8. Shembel E.M., Maksyuta I.M., Nosenko A.V., Tron A.V. // 8-th Int. conf. ABA-2007 "Advanced Batteries and accumulators". -Brno, Czech Republic, 2007. -P. 115—117.
9. Solid-state batteries; materials design and optimization / Eds. C. Julien, G.A. Nazri. -Kluwer Academ. publ., 1994.
10. Duklot M., Souquet J.L. // J. Power Sources. -2000. -**97-98**. -P. 610—615.
11. Тронь А.В., Носенко А.В., Шембель Е.М. // Электрохимия. -2008. -**45**, № 5. -С. 562—568.
12. Shembel E.M., Nosenko A.V., Tron A.V. // 9-th Int. conf. ABA-2008 "Advanced Batteries and accumulators". -Brno, Czech Republic, 2008. -P. 137—140.
13. Yong-Mook Kang, Ki-Yong Lee, Seo-Jae Lee et al. // J. Electrochem. Soc. -2003. -**150** (11). -A1538—A1543.
14. Dey A.N. // Thin Solid film. -1977. -**43**. -P. 131—171.

Г.В. Сокольський, М.В. Демченко, С.В. Іванов, Д.О. Меленевський, А.Г. Держипольський

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ДІОКСИДМАНГАНОВОГО ЕЛЕКТРОДА
В КИСЛОТНОМУ РОЗЧИНІ ЕТАНОЛУ**

Плівкові електроди діоксиду мангану, одержані методом електроосадження з фторидвмісних електролітів, розглянуто як альтернативу платині в бінарних Ru—Pt-анодах прямих спиртових паливних елементів. Досліджено хімічний і фазовий склад діоксиду мангану методами хімічного аналізу та рентгенографії. Вивчено анодне окиснення етанолу на платиновому і діоксидмангановому електродах методом циклічної вольтамперометрії в кислому середовищі. Встановлено, що Pt та MnO_2 мають ідентичну електрохімічну активність. УФ-спектроскопічними дослідженнями виявлено зростання концентрації оцтової кислоти при анодному окисненні етанолу на діоксидмангановому електроді за умов збільшення анодного потенціалу.

ВСТУП. Інтенсивні дослідження процесів анодного окиснення органічних сполук протягом останнього десятиріччя зумовлені в першу чергу успіхами комерціалізації прямих спиртових паливних елементів (ПСПЕ). Значне розповсюдження серед інших систем паливних елементів (ПЕ) сьогодні отримали низькотемпературні ПЕ на основі метанолу, де реалізовано шестieleктронне анодне окиснення молекули CH_3OH до CO_2 . З огляду на токсичність метанолу етанол є привабливою альтернативою. Однак розвиток ПСПЕ на його основі стримує складність реалізації повного окиснення етанолу. Особливо це стосується розриву додаткового порівняно з метанолом зв'язку C—C ($E_{\text{C—C}} = 348 \text{ кДж/моль}$) [1, 2].

Найактивнішим і широко застосованим сьогодні електродним матеріалом електрокаталітичного окиснення спиртів у кислотному середовищі є платина, бо саме цей метал адсорбує спирти дисоціативно [1]. У процесі окиснення поверхня платинового електрода отруюється адсорбованими частинками $\text{CO}_{\text{адс}}$. Блокування поверхні платини значно збільшує анодну перенапругу процесу окиснення і, відповідно, знижує напругу на полюсах комірки ПСПЕ [2—5]. Із 70-х років минулого століття на зміну платиновим електродам було запропоновано платинові сплави. Найкращі результати показали сплави Pt—Ru, Pt—Sn та модифіковані багатоконпонентні системи. Причому Pt—Ru-бінарні сплави найкращим чином зарекомендували себе для ПСПЕ на основі метанолу, а Pt—Sn — для ПСПЕ на основі етанолу [4—6]. Останнім часом показані також переваги застосування платини, диспергованої на нанорівні [1].

Одним із напрямків досліджень у галузі ПСПЕ

є пошук альтернативних платині електродних матеріалів з огляду на високу вартість електродів на основі благородних металів. Перспективними можуть бути оксидні системи, в тому числі діоксид мангану. Цей оксид виявляє високу каталітичну активність у процесах окиснення CO до CO_2 [6, 7], відновлення кисню [8, 9], повного окиснення вуглеводнів у газовій та рідинній фазах [10].

Діоксид мангану може утворювати п'ять поліморфних модифікацій: α -, β -, γ -, δ - та λ - MnO_2 . Перші три модифікації належать до тунельних структур із каналами різного розміру, δ - MnO_2 — до шаруватої структури (яка є граничним випадком тунельної структури), а λ - MnO_2 — до структурного типу шпінелі. Тунельні структури діоксиду мангану іноді відносять до молекулярних сит, як і цеоліти. Завдяки елементарним блокам стінок тунелів — октаедрам MnO_6 , їх називають октаедричними молекулярними ситами (ОМС). Існує велика кількість таких тунельних структур, що відрізняються лише розмірами тунелів: піролюзит (β - MnO_2 , де кожна стінка тунелю утворена одним кисневим октаедром MnO_6 — 1×1), рамсделіт (γ - MnO_2 , 2×1), голандіт (α - MnO_2 , 2×2), романкіт (3×2), тодоркіт (3×3) тощо. Останні тунельні структури частіше за все не відносять до діоксиду мангану як такого, оскільки для стабілізації структури необхідна присутність у пустотах тунелів великих за розмірами катіонів лужних, лужно-земельних металів або молекул води [11].

Високу каталітичну, в тому числі електрокаталітичну, активність діоксиду мангану в зазначених реакціях окиснення пов'язують із його молекулярно-ситовими властивостями. Із вказаного вище випливає, що активність у реакції окиснен-

ня СО є важливим чинником на користь практичного застосування матеріалу в якості анодного у ПСПЕ. За даними роботи [3], α -поліморфна модифікація MnO_2 зі структурним типом голандіту (ОМС-2) є найбільш активною серед інших поліморфних видозмін діоксиду мангану в анодному процесі ПСПЕ в комбінації з комерційно доступним електрокаталізатором 5 % Ru–C. Автори цієї роботи пропонують практично використовувати ОМС-2 для електроокиснення метанолу в ПСПЕ.

Активність діоксиду мангану суттєво залежить від симетрії елементарної комірки кристалічної ґратки, фазового складу та інших структурних параметрів. Нами [12, 13] було детально досліджено властивості електролітичного діоксиду мангану, одержаного з фторидвмісних електролітів. Було показано, що структурні параметри анодного продукту визначаються наявністю інших катіонів в електроліті, окрім мангану (II) та йонів гідроксонію. Так, присутність йонів амонію або лужних металів сприяє збільшенню вмісту поліморфів діоксиду мангану з великим розміром структурних каналів-пор (ОМС-2, ОМС-1 та інших).

Процес анодного окиснення етанолу ускладнений багатостадійністю і наявністю інтермедіатів (оцтового альдегіду, оцтової кислоти, СО тощо). Дослідження цього процесу доцільно поєднувати із спектроскопічними методами. Наприклад, ґрунтовне дослідження механізму анодного окиснення етанолу та метанолу на платинових каталізаторах було проведено за допомогою інфрачервоної Фур'є-спектроскопії [5, 14]. Окрім ІЧ-області випромінювання, інформативністю щодо ідентифікації органічних сполук із подвійним зв'язком, в тому числі карбонільним, відрізняється і УФ-область.

Таким чином, мета даної роботи — дослідити процес анодного окиснення етанолу із залученням методів вольтамперометрії та УФ-спектроскопії на діоксиді мангану, одержаному із фторидвмісних електролітів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Електродний матеріал діоксиду мангану одержували методом електроосадження із фторидвмісного електроліту [15]. Використовували фторидвмісний електроліт складу 0.25 М HF та 0.7 М MnSO_4 . Анодний синтез оксидного матеріалу проводили за потенціостатичних умов на платиновому електроді, геометрична площа поверхні якого складала 0.65 cm^2 .

Загальний вміст мангану у зразках визначали методом перманганатометрії. Процентний вміст

Mn(IV) оцінювали з використанням шавлевої кислоти. Різниця між загальним вмістом мангану та вмістом чотирьохвалентного мангану відповідала експериментально визначеній концентрації йонів тривалентного мангану [15]. Дослідження рентгенівської дифракції усіх зразків виконували на приладі ДРОН-3 із $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням і швидкістю реєстрації 4 град/хв.

Основним методом вивчення електрокаталітичних властивостей MnO_2 у процесі анодного окиснення етанолу був метод вольтамперометрії з лінійною розгорткою потенціалу. Поляризаційні дослідження проводили на універсальному потенціостаті-гальваностаті IPC-Pro у стандартній трьохелектродній електрохімічній комірці. Потенціал вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння (ХСЕ). Допоміжним електродом був графітовий електрод чи сталь марки 1Х18Н10Т, площа якого перевищувала поверхню аноду у 10 разів. Швидкість розгортки потенціалу складала 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Вікно сканування потенціалу варіювали у межах від 0 до 2000 мВ відносно ХСЕ.

Склад електроліту 2.5 М H_2SO_4 та 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для дослідження електрокаталітичних властивостей отриманих плівок діоксиду мангану було обрано відповідно до даних роботи [3]. Усі використані в проведеному нами дослідженні реактиви мали кваліфікацію х.ч.

УФ-спектри знімали на приладі T70+ UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd.) у режимі поглинання. Для аналізу використовували зразки вихідного електроліту до і після окиснення. Окиснення проводили потенціостатичним методом при потенціалах від 1200 до 1600 мВ. Спектром порівняння був спектр вихідного електроліту. Усі дослідження здійснювали в кюветах, виготовлених з CaF_2 розмірами 1×1×4 см.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Нами було обрано потенціостатичний режим електроосадження діоксиду мангану на платиновому електроді, що дозволяє отримувати продукт заданого складу залежно від електродного потенціалу. За даними роботи [16], процес анодного осадження діоксиду мангану у фторидвмісних електролітах проходить стадійно: спочатку окиснюється Mn^{2+} до Mn^{3+} (1100—1300 мВ), а за більш високого потенціалу (1500—1700 мВ) Mn^{3+} окиснюється до Mn^{4+} . Зважаючи на це, анодне осадження проводили за потенціалу 1600 мВ. Було встановлено, що за цих умов утворюються стабільні плівкові покриття,

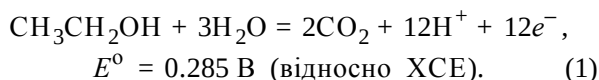
які можна в подальшому застосовувати як електродні матеріали у кислотному середовищі. Відсутність побічного анодного процесу — виділення кисню за цього потенціалу, була ознакою електроосадження якісних суцільних плівок діоксиду мангану з достатньою адгезією до основи. Час осаження складав 30 хв, а товщина одержаного покриття за цих умов становила 3—4 мкм.

Характеризацію одержаного з даного електролізу анодного осаду діоксиду мангану здійснювали методами хімічного та рентгенофазового аналізу. За даними хімічного аналізу, зразок містить: Mn^{4+} — 45.1, Mn^{3+} — 5.87 % мас.. Присутність трьохвалентного мангану спричинена дефектністю структури — позиції катіонної підгратки в кристалічній матриці діоксиду мангану займають йони мангану змінної валентності [11]. Саме наявність редокс-пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, а також лабільного кисню кристалічної ґратки MnO_2 , згідно з результатами багатьох досліджень, зумовлює каталітичну активність MnO_2 за механізмом Марсаван-Кревелена [3, 6].

Індексування рентгенограми зразка проводили з точки зору наявності фази $\alpha\text{-MnO}_2$ (ICSD 075539) серед інших поліморфів діоксиду мангану. Причиною такого підходу були наші неопубліковані дані порометрії цього зразка (було виявлено мікропори діаметром близько 0.5 нм, що свідчить про присутність тунелів саме α -модифікації діоксиду мангану). Цей підхід дозволив індексувати рентгенограму, характерною особливістю якої була присутність рефлексів α -фази від кристалографічних площин типу $h00$, $hk0$, $hh0$, і водночас практично повна відсутність рефлексів виду hkl та 110 . На нашу думку, ці особливості рентгенограми пояснюються формуванням нанокристалів, витягнутих вздовж кристалографічної вісі c , або нановіскерів α -фази, що мають діаметр менше 5–10 нм. Така інтерпретація добре узгоджується із даними електронографії інших зразків діоксиду мангану, одержаних із фторидвмісних електролітів, а також з фактом існування структури $\alpha\text{-MnO}_2$ без стабілізуючих тунелів катіо-

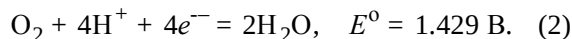
нів інших металів [12].

Окиснення органічних молекул невеликого розміру має практичне значення для виробництва енергії в ПЕ. Сумарна анодна реакція ПСПЕ на основі етанолу виглядає, як наведено нижче:

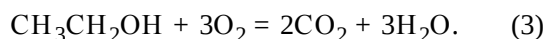


Ступінь перетворення етанолу залежить від активності електрокатализатора. Неповне окиснення $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ до ацетальдегіду і оцтової кислоти (2- і 4-електронні процеси), на відміну від 12-електронного окиснення до CO_2 , і отруєння поверхні платиногового електрода знижують ефективність перетворення енергії ПСПЕ.

В той же час на катоді ПСПЕ відбувається процес електровідновлення молекулярного кисню:



Сумарну реакцію ПСПЕ на основі етанолу можна представити наступним чином:



Електрорушійна сила такого паливного елемента складає 1.145 В [1].

У нашій роботі діоксидманганові плівкові покриття використовували в якості аноду напівкомірки ПСПЕ на основі етанолу. Аналогічно досліджували платиновий електрод без оксидного покриття. Циклічні вольтамперограми (ЦВА), отримані в розчині електролітів складу 2.5 М H_2SO_4 + 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на платиновому електроді без і з діоксидмангановим покриттям, наведено на рис. 1, 2.

Вольтамперограма платиногового електрода в за-

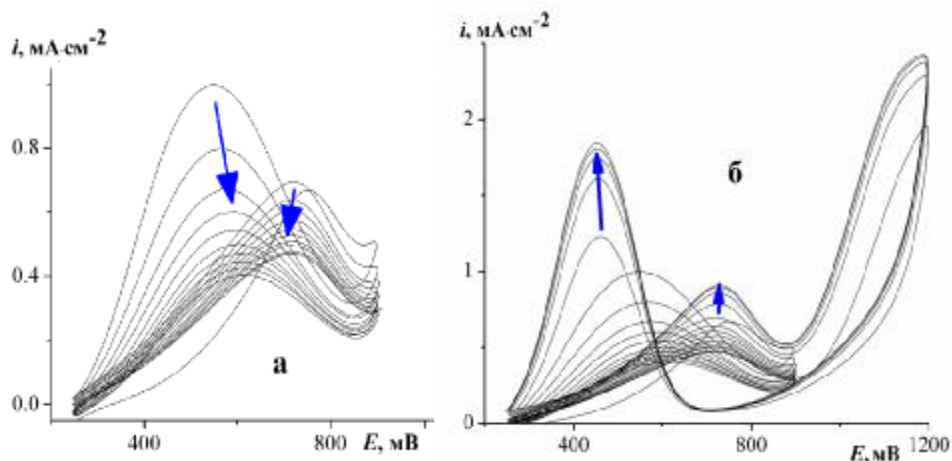


Рис. 1. ЦВА платиногового електрода в 1 М розчині $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 2.5 М H_2SO_4 з діапазонами сканування потенціалу 250—900 (а) та 250—1200 мВ (б).

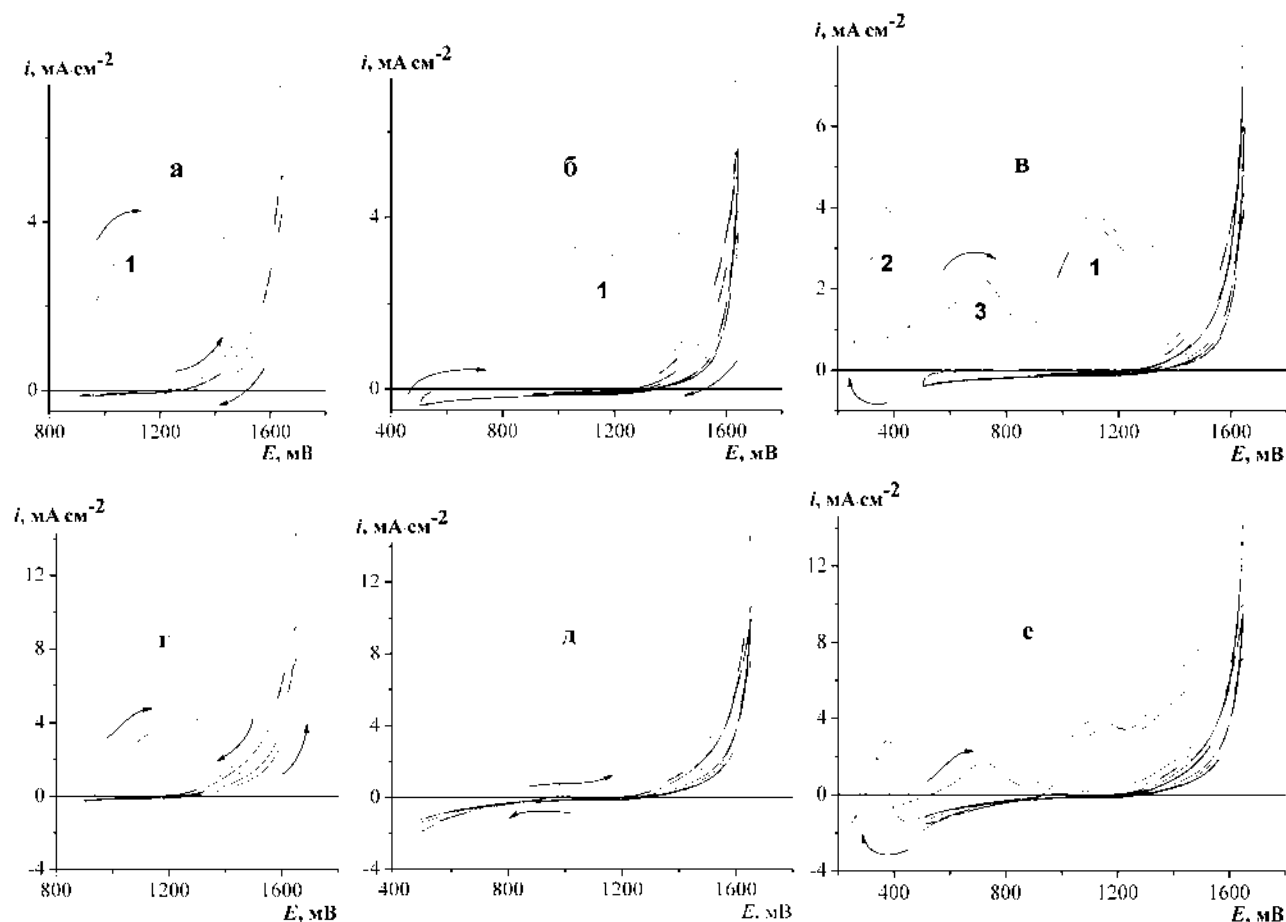
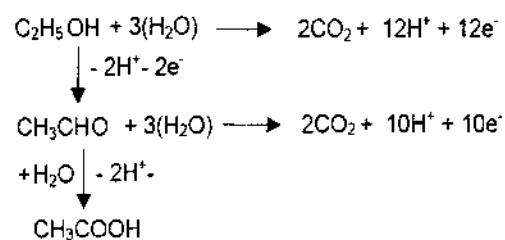


Рис. 2. ЦВА платинового (а—в) і діоксидманганового (г—е) електродів у 1 М розчині $C_2H_5OH + 2.5 M H_2SO_4$: а, г — діапазон потенціалів другого анодного піку 900—1650 мВ; б, д — першого і другого анодних піків 500—1650 мВ; в, е — від 250 до 1650 мВ.

значеному електроліті (рис. 2, в) добре узгоджується з даними роботи [17]. Анодному окисненню відповідають два піки при прямому ході і один пік при зворотному скануванні у діапазоні потенціалів 200—1600 мВ відносно ХСЕ. Прямий і зворотний хід потенціалу в анодній області ЦВА не співпадають між собою — спостерігається гістерезис. Основними продуктами, що утворюються при потенціалі анодного піку 720 мВ (рис. 2, в), є оцтовий альдегід, оцтова кислота та СО. Другий пік, максимум якого припадає на 1150 мВ, відповідає доокисненню СО до CO_2 та утворенню оцтової кислоти за даними електрохімічної мас-спектрометрії, ІЧ-спектроскопії *in-situ* [14, 17, 18].

Слід відмітити, що широкий спектр продуктів окиснення етанолу на платині пояснюється в тому числі паралельним і незалежним перебігом декількох процесів окиснення. Згідно з роботою

[17], паралельні шляхи анодного окиснення можна представити у вигляді схеми:



Однак ця схема не враховує утворення як СО, так і етилацетату за даними інших досліджень.

При послідовному одержанні циклічних вольтамперограм у діапазоні потенціалів 250—900 мВ (рис. 1, а) спостерігається послідовне зменшення густини струму максимумів як при прямому, так і при зворотному ході потенціалу вольтамперомет-

ричної залежності: від 0.69 до 0.47 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ та від 1.01 до 0.40 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ відповідно. При одержанні 10 ЦВА співвідношення густин струмів обох максимумів (рис. 1, *a*) змінюється: спочатку максимум при зворотному ході на 30 % вищий, а наприкінці циклювання значення густин струму обох максимумів практично однакові. Потенціали піків також послідовно зсуваються в анодну область. Подібний зсув піків та зменшення їх інтенсивності можуть пояснюватися блокуванням поверхні платинового електрода.

Сканування потенціалу до 1200 мВ приводить до збільшення густини струму як першого піку вольтамперограми за прямого ходу розгортки, так і анодного піку зворотної гілки вольтамперограми (рис. 1, *б*). Така поведінка зумовлена більш глибоким окисненням етанолу, основним продуктом якого є оцтова кислота, доокисненням СО до CO_2 з очищенням поверхні електрода від міцно адсорбованих частинок $\text{CO}_{\text{адс}}$ при потенціалі 1150 мВ. Зсув положення піку зворотного ходу ЦВА на 100 мВ у катодну область свідчить про наближення перебігу електродного процесу до рівноважних умов.

Більш глибоке анодне сканування потенціалу до 1650 мВ приводить до блокування поверхні електрода і значного зниження густини струму при повторних скануваннях потенціалу. ЦВА послідовно реєстрували в три етапи. На першому етапі діапазон сканування був в межах 900—1650 мВ. Пік окиснення етанолу спостерігається лише на першому циклі ЦВА (рис. 2, *a*). На другому етапі діапазон сканування був розширений від 500 до 1650 мВ (рис. 2, *б*). У результаті піки окиснення етанолу відсутні та швидкість процесу є дуже низькою. Лише в діапазоні сканування від 250 до 1650 мВ (рис. 2, *в*) швидкість процесу значно підвищується і в анодній області знову з'являються піки окиснення етанолу. Слід зазначити, що швидкість подальшого електрокаталітичного окиснення істотно збільшується під впливом анодного процесу зворотного ходу вольтамперограми при 370—390 мВ (рис. 2, *в*).

Електрокаталітичні властивості пліткових електродів діоксиду мангану, електроосадженого на платину, досліджували за таких самих умов. На рис. 3 представлена ЦВА окиснення етанолу на такому покритті. Порівняння вигляду даної вольтамперограми з відповідною на платиновому електроді показує, що на обох електродах процес протікає аналогічно. На рис. 2, *з—e* наявні два харак-

терні анодні піки з максимумами 720 та 1150 мВ, один пік в діапазоні 1260—1530 мВ при прямому ході потенціалу і один — при зворотному скануванні. Додатковий нечітко виражений пік в анодній області (близько 1400 мВ) порівняно з платиновим електродом, можливо, пов'язаний з більш глибоким окисненням етанолу на MnO_2 . Як і для платини, необхідною умовою ефективного перебігу процесу окиснення етанолу на MnO_2 -електроді є деблокування поверхні за рахунок анодного процесу при зворотному скануванні потенціалу.

Стаціонарний потенціал на оксиді мангану (IV) встановлюється в межах 900—950 мВ (на платині він коливається в межах 420—450 мВ), що зумовлює катодні струми в діапазоні потенціалів від 900 мВ і нижче. Ці катодні струми є наслідком часткового розчинення покриття, а отже, робочий діапазон потенціалів цього покриття знаходиться в межах 900—1700 мВ.

Нами проведено порівняння активностей цих електрокаталізаторів за даними ЦВА. Відомо, що ефективний каталізатор анодного процесу повинен відповідати принаймні двом вимогам: по-перше, мати високі піки за струмом щодо досліджуваної анодної реакції, а, по-друге, нижчий потенціал, що відповідає піку. Густина струму піків окиснення етанолу на діоксиді мангану (рис. 2, *з—e*) і для платини має один порядок (рис. 2, *a—в*). Однак спостерігається зменшення максимуму піку ЦВА діоксидманганового електрода в діапазоні 250—900 мВ при прямому ході потенціалу на 0.3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, а при зворотному скануванні — на 0.8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Це обумовлено впливом побічного процесу відновлення плівки діоксиду мангану. У діапазоні потенціалів 900—1700 мВ, де покриття стабільне, діоксидмангановий електрод виявляється більш активним. Про це свідчить деяке збільшення значень густини струму як для другого анодного піку (на 0.8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), так і при більш високих потенціалах порівняно з платиновим електродом.

Для характеристики процесу анодного окиснення спиртів доцільно залучати інші фізико-хімічні методи дослідження. Відомо, що метод УФ-спектроскопії дозволяє виявляти так звані хромофори, які містять кратний зв'язок або неподілену електронну пару [19]. Серед очікуваних продуктів реакції окиснення етанолу є сполуки з кратним зв'язком, що містять карбонільну та карбоксильну групи.

Декілька зразків анодно окисненого розчину етанолу було підготовлено для УФ-спектроскопі-

чних досліджень. Для цього проводили окиснення вихідного електроліту у потенціостатичному режимі при потенціалах 1200, 1400 та 1600 мВ. Обрані нами умови окиснення зумовлені як результатами аналізу ЦВА на MnO_2 (рис. 2, *з-е*) — наявністю максимумів вольтамперограми при цих потенціалах, так і стабільністю плівкового покриття. Проби електроліту аналізували в режимі поглинання в діапазоні 190—400 нм (рис. 3).

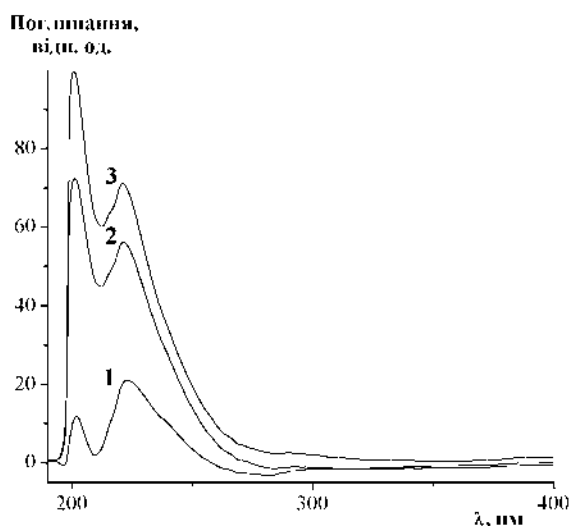


Рис. 3. УФ-спектри 1 М розчину $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 2.5 М H_2SO_4 окисненого за потенціалів 1200 (1), 1400 (2), 1600 мВ (3) у потенціостатичному режимі.

На УФ-спектрах зразків окисненого етанольного електроліту чітко виражені два максимуми поглинання при 200 і 220 нм, що відповідають області карбонових кислот та їх похідних (ефірів, ангідридів). В області поглинання альдегідної групи $-\text{CHO}$ близько 270—290 нм максимум є практично відсутнім. Однак відомо, що цей максимум обумовлений забороненим переходом $n\text{-}\pi^*$. Інтенсивність цього максимуму повинна бути слабкою. Більш інтенсивний максимум поглинання оцтового альдегіду при 190 нм не вдається спостерігати, бо він знаходиться поза діапазоном УФ-спектрів водних розчинів (від 200 нм) [19].

Максимум при 200 нм (рис. 3) відноситься до слабкої полоси $n\text{-}\pi^*$ -переходу оцтової кислоти. Інший максимум поглинання при 220 нм, імовірно, зумовлений етилацетатом — продуктом етерифікації етанолу оцтовою кислотою. Інтенсивність цих максимумів росте зі збільшенням потенціалу. Співвідношення інтенсивностей піків при 200 нм до

піку при 220 нм, I_{200}/I_{220} теж збільшується: 0.59 (1200 мВ); 1.28 (1400 мВ); 1.41 (1600 мВ). При потенціалах, вищих за 1400 мВ, пік оцтової кислоти має максимальну величину поглинання. Отримані результати УФ-спектроскопічних досліджень на діоксидмангановому електроді узгоджуються з даними інфрачервоної Фур'є-спектроскопії на платині, згідно з якими основним продуктом реакції окиснення спиртів є відповідні кислоти [5, 14].

ВИСНОВКИ. На основі циклічних вольт-амперометричних вимірювань встановлено, що діоксид мангану, потенціостатично осаджений з фторидвмісного електроліту, є активним електрокаталізатором окиснення етанолу в кислотному середовищі, що не поступається платиновому електроду.

Синтезовані покриття діоксиду мангану змінного складу за даними рентгенографії належать до $\alpha\text{-MnO}_2$. Відсутність рефлексів типу hkl та 100 на рентгенограмі зразка свідчить про дуже малий розмір кристалітів вздовж кристалографічних напрямків *a* та *b*. Водночас найбільш імовірним є формування голчастих кристалітів або віскерів діаметром менше 10 нм, витягнутих вздовж кристалографічного напрямку *c*. Висока електрокаталітична активність діоксидманганового покриття зумовлена, в тому числі, значною концентрацією дефектів структури — редокс-пар $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ у катіонній підґратці MnO_2 .

Методом УФ-спектроскопії встановлено, що основним продуктом анодного окиснення етанолу на діоксидмангановому електроді в діапазоні 1200—1600 мВ є оцтова кислота. Умови процесу анодного окиснення етанолу в присутності H_2SO_4 є сприятливими для етерифікації оцтової кислоти етанолом, оскільки сірчана кислота, як відомо, є каталізатором реакції етерифікації. Роль цього побічного продукту в анодному процесі ПСПЕ на основі етанолу недостатньо висвітлена в літературі і для з'ясування впливу етилацетату на електроокиснення етанолу необхідні додаткові дослідження.

РЕЗЮМЕ. Пленочные электроды диоксида марганца, полученные методом электроосаждения из фторидсодержащих электролитов, рассмотрены в качестве альтернативы платине в бинарных Ru—Pt-анодах прямых спиртовых топливных элементов. Исследованы химический и фазовый состав диоксида марганца методами химического анализа и рентгенографии. Изучено анодное окисление этанола на платиновом и диоксидмарганцевом электродах методом циклической вольтамперометрии в кислой среде. Установлено, что Pt и MnO_2 имеют идентичную электрохимическую активность. УФ-

спектроскопическими исследованиями выявлено увеличение концентрации уксусной кислоты при анодном окислении этанола на диоксидмарганцевом электроде в условиях роста анодного потенциала.

SUMMARY. Manganese (IV) oxide film electrodes prepared by electrodeposition from fluoridecontaining electrolytes are considered as a prospective alternative to Pt in binary Ru–Pt anodes of direct alcohol fuel cells. Manganese dioxide chemical and phase compositions were investigated by chemical analysis and X-Ray diffraction. Anode oxidation of ethanol on Pt and MnO₂ electrodes has been examined by the method of voltammetry in acidic medium. It is found that both electrodes have identical activity. The increase of acetic acid concentration at ethanol oxidation on manganese dioxide electrode depending on the growth of anode potential has been established by UV-spectroscopic investigations.

1. Coutanceau C., Brimaud S., Lamy C. et al. // *Electrochim. Acta.* -2008. -**53**. -С. 6865—6880.
2. Freitas R.G., Santos M.C., Oliveira R.T.S. et al. // *J. Power Sources.* -2006. -№ 158. -Р. 164—168.
3. Rebello J.S., Samant P.V., Figueiredo J.L., Fernandes J.B. // *Ibid.* -2006. -№ 153. -Р. 36—40.
4. Spinace E.V., Neto A.O., Vasconcelos T.R.R., Linardi M. // *Ibid.* -2004. -№ 137. -Р. 17—23.
5. Лима А., Хан Ф., Леже Ж.-М. // *Электрохимия.* -2004. -**40**, № 3. -С. 369—379.
6. El-Deab M.S. // *Int. J. Electrochem. Sci.* -2009.

- № 4. -Р. 1329—1338.
7. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. и др. // *Журн. прикл. химии.* -2002. -**75**. -С. 1452—1455.
 8. Chou S., Cheng F., Chen J. // *J. Power Sources.* -2006. -№ 162. -Р. 727—734.
 9. Zhang G.Q., Zhang X.G. // *Electrochim. Acta.* -2004. -№ 49. -Р. 873—877.
 10. Гороховатський Я.Б. // *Вісн. АН УРСР.* -1972. -№ 3. -С. 53—61.
 11. Сокольський Г.В., Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. // *Порошк. металлургия.* -2006. -№ 3/4. -С. 62—66.
 12. Сокольський Г.В., Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. // *Укр. хим. журн.* -2009. -№ 9—10. -С. 115—119.
 13. Sokolsky G.V., Ivanov S.V., Ivanova N.D. et al. // *Acta phys. polonica A.* -2010. -**117**. -Р. 333—337.
 14. Lima F.H.B., Gonzalez E.R. // *Electrochim. Acta.* -2008. -№ 53. -Р. 2963—2971.
 15. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Макеева И.С., Сокольский Г.В. // *Журн. прикл. химии.* -1998. -**71**, № 7. -С. 1209—1211.
 16. Макеева И.С. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Київ: ІЗНХ НАНУ, 2000.
 17. Iwasita T. // *3rd Lamnet Workshop, Brazil.* -2002. -Р. 76—83.
 18. Freitas R.G., Santos M.C., Oliveira R.T.S. et al. // *J. Power Sources.* -2006. -№ 158. -Р. 164—168.
 19. Браун Д., Флорид А., Сейнзбери В. *Спектроскопия органических веществ.* -М.: Мир, 1992.

Національний авіаційний університет, Київ
TOB ALT "Україна" ltd., Київ

Надійшла 26.04.2010

УДК 678.01: 678.664: 678.84

В.В. Шевченко, А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, А.Р. Золотарев, Н.С. Клименко

**СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ОСНОВЕ ОЛИГОУРЕТАНМОЧЕВИННЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

Синтезированы протонпроводящие органо-неорганические пленочные полимерные электролиты (ППМ) золь–гель методом на основе смеси уретанмочевинных мономерного и олигомерных соединений, содержащих в своем составе сульфокислотные группы и оксиэтиленовые фрагменты. Проводимость полученных ППМ составляет 10^{-6} – 10^{-5} См/см при температурах 60–100 °С в атмосфере сухого азота, а при увлажнении возрастает на 2–3 порядка. Температурные зависимости протонной проводимости ППМ в “аррениусовских” координатах имеют нелинейный вид и описываются уравнением Вогеля–Таммана–Фальчера, связывающего механизм протонного переноса с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленовых цепей.

ВВЕДЕНИЕ. Топливные элементы (ТЭ), в которых применяются пленочные протонпроводящие полимерные электролиты (мембраны) (ППМ), нашли широкое применение в качестве источников энергии в различных устройствах [1–4]. К настоящему времени наиболее высокими эксплуатационными характеристиками обладают ППМ на основе сульфосодержащих перфторированных полимеров (типа Nafion) [3, 4]. Условием функционирования таких мембран является их увлажнение, что лимитирует температуру эксплуатации ТЭ до 100 °С. В то же время дальнейшее повышение эффективности работы ТЭ связано с возможностью их функционирования в температурном интервале 100–200 °С в условиях низкой относительной влажности или ее отсутствия [1–5].

Одним из путей решения этой проблемы является создание наноструктурированных органо-неорганических ППМ золь–гель методом [6, 7]. Протонодонорная функция (как правило, сульфокислотная группа) в таких системах либо ковалентно связана с органической составляющей системы (в частности, входит в состав исходного мономерного прекурсора, участвующего в формировании неорганической составляющей [8, 9], или полимера при формировании взаимопроникающей сетки [6, 7, 10]), либо вносится в виде допантов органической или неорганической природы [11, 12]. При использовании органической составляющей на основе не содержащих протонодоноров олигомерных прекурсоров, как правило, на основе простых алифатических эфиров, их роль сводится, прежде всего, к обеспечению пленкообразу-

ющих свойств системы [11, 12]. В то же время применение в синтезе ППМ таких олигоэфиров, как олигооксиэтиленгликоли открывает возможность осуществления протонной проводимости в безводных условиях [13–17]. К настоящему времени такое сочетание реализовано только в случае допирования олигооксиэтиленсодержащих органо-неорганических пленочных мембран протонодонорами неорганической (фосфорвольфрамовая кислота) [11] и органической (додецилбензолсульфокислота) [12] природы, а также гелеобразных олигооксиэтиленсодержащих органо-неорганических систем, в состав которых входит α -метил- ω -олигооксиэтиленгликольсульфокислота [15–17, 20, 21].

Нами развиваются направления синтеза органо-неорганических ППМ с олигооксиэтиленовыми уретансодержащими фрагментами, сочетающих в себе указанные выше двойственные функции, протонодонорная сульфокислотная группа которых связана ковалентно с органической составляющей полимерной матрицы [18]. Кроме того, разрабатываются подходы к синтезу протонодонорных допантов — сульфокислотсодержащих сегментированных олигоэфируретанов телехелевого типа на основе олигооксиэтиленгликолей. Синтез и некоторые свойства полученных мембран с использованием данного подхода представлены в настоящей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Алкоксисилильный сульфокислотный прекурсор I и олигооксиэтиленсодержащий алкоксисилильный прекурсор II синтезировали согласно работе [18].

а,ω-Дисульфопроизводное олигооксиэтиленуретаномочевины III получали взаимодействием изоцианатного форполимера на основе олигооксиэтиленгликоля ($M_n=400$) и толуилendiизоцианата ($\text{OH}:\text{NCO}=1:2$) с эквивалентным количеством калиевой соли 4-аминобензолсульфокислоты в ДМСО. Продукт реакции высаждали диэтиловым эфиром, сушили при температуре 40–60 °С. Он представляет собой светло-коричневый порошок. Перевод калиевой соли кислоты III в кислотную форму III-H осуществляли с помощью ионообменной смолы КУ-2-8.

Т а б л и ц а 1

Состав ППМ, %

Образец	I	II	III	Фенилтри-этоксисилан	($\text{SiO}_{1.5}$) _n *
A-20	20	80	—	—	8.3
A-40	40	60	—	—	10.1
A-70	70	30	—	—	12.0
Б-III	28	42	30	—	6.7
Б-III-Si	—	42	30	28	13.6

* Неорганический компонент.

Золь-гель синтез ППМ с использованием полученных прекурсоров осуществляли по методике, описанной в работе [18]. Состав синтезированных ППМ представлен в табл. 1.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре TENSOR 37. Термогравиметрический анализ проводили на приборе TA Instruments TGA Q50 со скоростью нагревания 10 град/мин. Удельную теплоемкость образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра TM Instruments DSC Q2000 при скорости нагревания 10 град/мин в атмосфере сухого азота. При этом проводили по два сканирования для каждого образца. Статическую ионообменную емкость (COE) полученных мембран измеряли методом обратного титрования [19].

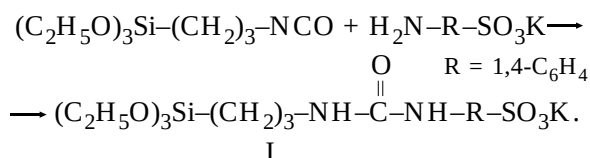
Ионную проводимость синтезированных мембран определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 20–100 °С в токе сухого азота с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока P5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Ча-

стотный диапазон измерений составлял 0.1–100 кГц. Перед началом исследования образец прогревали до 100 °С в течение 30 мин в токе сухого азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха, и стабилизации толщины мембраны. Проводимость синтезированных ППМ определяли по формуле:

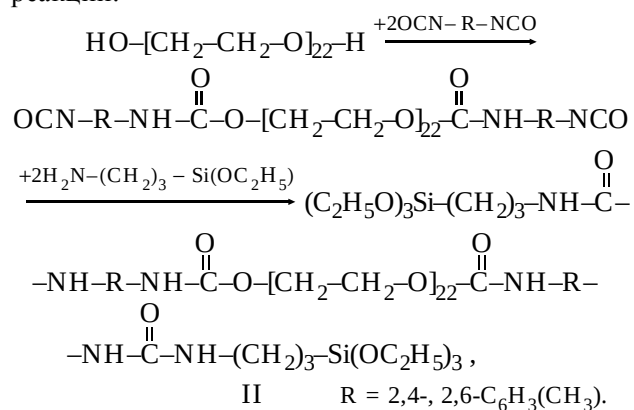
$$\sigma_{dc} = d/(S \cdot R_{dc}), \quad (1)$$

где σ_{dc} — проводимость постоянного тока, См/см; S — площадь образца, см²; d — толщина образца, см; R_{dc} — объемное сопротивление при постоянном токе, Ом.

Представленный нами подход получения ППМ золь-гель методом основан на совместном использовании двух типов карбофункциональных алкоксисилильных прекурсоров, способных к золь-гель превращениям. Прекурсор I с протонодонорной сульфокислотной группой в своем составе синтезирован по следующей схеме:



Олигомерный прекурсор II, содержащий гибкий олигооксиэтиленовый блок и жесткие уретаномочевинные фрагменты, получен по предполимерному способу следующей последовательностью реакций:



Его назначение состоит в придании пленкообразующих свойств формируемой ППМ, а также содействию диссоциации сульфокислотных групп и транспорту протонов в безводных условиях [15–17]. Перенос протона в такой системе связан с сегментальной подвижностью олигооксиэтиленового фрагмента (механизм Гротгуса (Grotthus)) [15–17, 20, 21]. Наличие в составе прекур-

сора II уретаномочевинных жестких сегментов, способных к самоассоциации, может способствовать формированию ППМ с регулярными протонпроводящими каналами, необходимыми для обеспечения протонной проводимости (по аналогии с [9]).

Установлено, что мембраны с приемлемыми показателями прочности, а также значениями СОЕ и протонной проводимости (табл. 2), образуются при массовом соотношении прекурсоров I:II = 20:80; 60:40 (соответственно ППМ А-20 и А-40, табл.1). Дальнейшее увеличение этого соотношения (70:30, ППМ А-70), то есть повышение содержания неорганической составляющей, приводило к потере пленкообразующих свойств формируемым материалом.

ППМ А-20 и А-40 в конденсированном состоянии являются гибкими пленками, не растворимыми в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей. В их ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $C=O$ и NH -групп уретанового фрагмента (1720 см^{-1} и 3300 см^{-1} соответственно), а также полосы валентных колебаний $Si-O-Si$ -связей силсесквиоксанового каркаса в области $1000-1160\text{ см}^{-1}$ [22]. Полосы валентных колебаний SO_3H -групп находятся в интервале $1150-1210\text{ см}^{-1}$. По данным ТГА процесс термоокислительной деструкции для данных ППМ интенсивно начинается около 250°C с потерями массы 4–6 %. Эта потеря массы может быть обусловлена потерей воды как сорбированной из воздуха [6, 23, 24], так и образовавшейся в процессе конденсации остаточных силанольных групп [24]. Следует заметить, что доля связанной воды для гибридных ППМ на основе Nafion 112 и тетраэтоксисилана после выдерживания при 105°C в течение нескольких дней с последующей сушкой в присутствии осушающих агентов составляет 4–5 % [6]. Согласно [23, 25] доля связанной воды для органо-неорганических ППМ может составлять 50–90 % от количества воды, поглощенной при контакте мембраны с водой. Из этого следует, что практически вся вода, сорбированная мембраной из воздуха, может пребывать в связанном состоянии. Связанная вода начинает удаляться из неорганических кремнийоксидных областей органо-неорганических ППМ при температурах выше 170°C [6]. Следовательно, в условиях измерения протонной проводимости в данной работе, несмотря на высушивание мембран при 100°C

Т а б л и ц а 2

Физико-химические свойства синтезированных ППМ

Образец	$T_g, ^\circ\text{C}$	СОЕ, мэкв/г	σ_{dc} при 100°C , См/см	E_A , мэВ
А-20	68/69	0.39	$3.5 \cdot 10^{-6}$	11
А-40	69/71	0.57	$1.1 \cdot 10^{-5}$	104
Б-III	13/13	0.88	$1.8 \cdot 10^{-5}$	122
Б-III-Si	11/43	0.65	$2.8 \cdot 10^{-5}$	103

$^\circ\text{C}$ в токе азота, остаточная связанная и образованная в результате возможной доконденсации силанольных групп вода может присутствовать в структуре ППМ. Однако роль связанной воды в процессе протонного переноса неоднозначна. В работах [6, 23, 25] показано, что связанная вода, обуславливая протонный перенос по механизму Гротгуса путем структурной диффузии, способствует повышению температуры эксплуатации ППМ, в то время как в работе [26] указывается, что сорбированная окисью кремния вода не способна принимать участие в протонном переносе.

Удельную теплоемкость ППМ А-20 и А-40 в атмосфере сухого азота определяли по двум сканам каждого из образцов для исключения возможных остаточного растворителя и воды из структуры мембран, а также доотверждения систем за счет оставшихся силанольных групп. Обе ППМ характеризуются одной температурой стеклования (T_g), что указывает на их аморфную структуру с равномерным распределением неорганического силсесквиоксанового компонента в органической матрице (табл. 2). При этом величины T_g практически не зависят от соотношения прекурсоров.

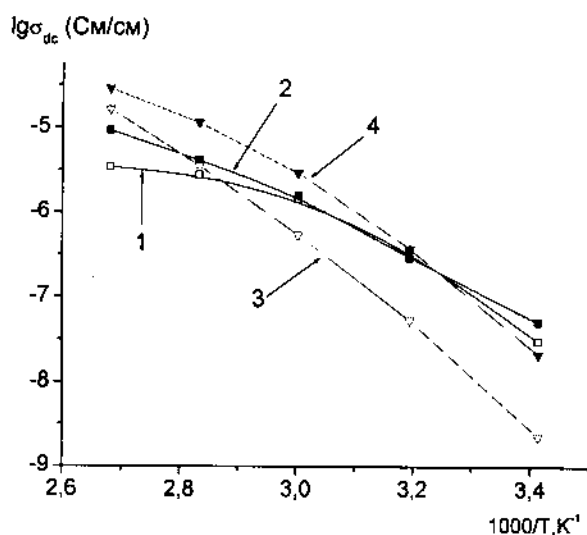
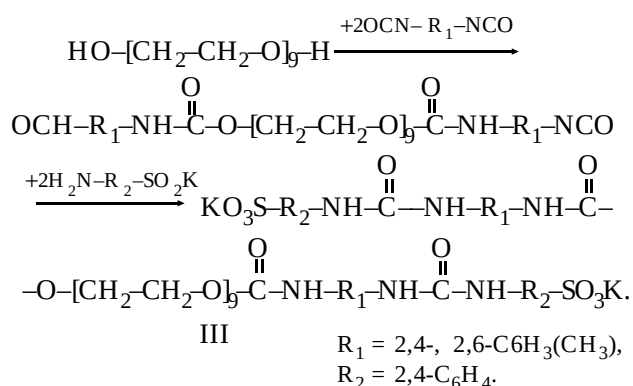
Измерения протонной проводимости проводили в обезвоженных термообработкой мембранах в токе сухого азота (см. экспериментальную часть). На рисунке приведены зависимости протонной проводимости (σ_{dc}) синтезированных ППМ от температуры. Повышение проводимости с возрастанием температуры указывает на ионный тип проводимости [27].

Уровень ионной проводимости мембран во многом определяется количеством носителей зарядов и, как правило, пропорционален величине СОЕ [28]. Более высокое значение СОЕ для ППМ А-40 приводит к повышению проводимости практически на порядок (табл. 2).

Однако следует отметить, что по величине СОЕ

данные ППМ уступают мембранам типа Nafion (0.8—0.9 мэкв/г) [7]. Очевидно, для повышения величины СОЕ и соответственно протонной проводимости необходимо введение дополнительного количества протонодонорных соединений. Нами разрабатывается подход, основанный на синтезе в качестве протонодоноров сегментированных (блочных) олигоэфируретанов с сульфокислотными группами в своем составе. Высокая молекулярная масса таких соединений способствует подавлению проводимости по аниону и их диффузии из мембраны.

Синтез олигомерного протонодонора такого типа представлен на схеме и включает в себя получение изоцианатного предполимера на основе олигооксиэтиленгликоля ($M_n=400$) с последующим введением концевых сульфосодержащих фрагментов (протонодонор III):



Температурная зависимость протонной проводимости синтезированных ППМ: 1 — А-20; 2 — А-40; 3 — Б-III; 4 — Б-III-Si.

Введение в состав протонодонора III олигооксиэтиленового фрагмента, как и в случае прекурсора I, основывалось на его способности к содействию диссоциации сульфокислотной группы и переносу протона. Кроме того, предполагалось, что близость химической природы протонодонора III к природе прекурсора I не вносила бы существенных изменений в структурную организацию образующейся ППМ. В качестве базовой для дальнейших исследований была выбрана ППМ А-40 как обладающая более высокой проводимостью.

По данным ИК-спектроскопии этот протонодонор характеризуется полосами поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и NH -групп уретанового фрагмента (1720 и 3300 см^{-1}), а также SO_3H -групп (1150 — 1210 см^{-1}) [22]. Его введение в композицию на основе ППМ А-40 осуществляли в количестве, обеспечивающем расчетное значение СОЕ в комбинации с прекурсором I — 1.4 мэкв/г (ППМ Б-III), а при замене его на фенилтриэтоксисилан — 0.7 мэкв/г (мембрана Б-III-Si) (табл. 1). Такая замена позволяет выяснить влияние химического строения только протонодонора III на структуру и свойства образующихся ППМ, поскольку сохраняется примерно равное содержание неорганической составляющей (табл. 1).

Введение протонодонора III и фенилтриэтоксисилана практически не сказывается на термостабильности полученных ППМ — начало интенсивного разложения ППМ Б-III и Б-III-Si наблюдается при температуре 230 — 250°C . В то же время происходит заметное изменение их величин T_g . Для ППМ Б-III она снижается на 56°C при первом и втором сканировании, что обусловлено пластификацией матрицы (табл. 2). Для ППМ Б-III-Si падение T_g составляет соответственно 58 и 16°C . Очевидно, последняя величина связана с завершением процесса встраивания фенилтриэтоксисилана в неорганическую матрицу за счет реакции силанольных групп с образованием более жесткой структуры. Наличие одного температурного перехода на кривых температурной зависимости теплоемкости для ППМ Б-III и Б-III-Si указывает на равномерное распределение неорганического силсесквioxанового компонента в органической матрице.

По значениям СОЕ ППМ Б-III достигает уровня мембран Nafion и ее проводимость повышается в 1.6 раза (табл. 2). Неожиданным оказалось, что ППМ Б-III-Si, характеризующаяся в 1.5 раза меньшим значением СОЕ, чем ППМ Б-III, имеет наибольшее значение протонной проводимости.

Данное явление, очевидно, вызвано изменением структуры мембран. В ППМ Б-III-Si ввиду большего содержания неорганической фазы происходит более ярко выраженное разделение органической и неорганической составляющих, чем в образце Б-III, что, очевидно, вызывает образование более регулярных протонпроводящих каналов [6, 9]. Это еще раз подчеркивает возможность регулирования протонной проводимости за счет направленного структурообразования полимерной матрицы.

Для сравнения отметим, что в описанных органо-неорганических протонпроводящих гелеобразных электролитах с применением олигооксипропангликолей, полученных золь-гель методом, проводимость в обезвоженном состоянии в зависимости от содержания олигооксипропангликолевой составляющей равна 10^{-8} – 10^{-4} См/см при 80–90 °C [15–17, 20, 21].

Как известно, сульфосодержащие полимерные электролиты нуждаются в увлажнении для обеспечения диссоциации сульфокислотных групп и высокого уровня протонной проводимости [6, 7, 15, 16, 20, 21, 24, 25]. В связи с этим нами было проведено измерение протонной проводимости увлажненной мембраны А-40. Согласно полученным результатам, ППМ А-40 в увлажненном состоянии (после набухания мембраны в воде) при температурах 20 °C (влажность 112 %) и 80 °C (влажность 23 %) характеризуется значениями протонной проводимости $4.8 \cdot 10^{-3}$ и $6.0 \cdot 10^{-3}$ См/см соответственно. По литературным данным олигооксипропангликолевая органо-неорганическая ППМ, допированная додецилбензолсульфокислотой при 20 °C и относительной влажности 100 %, характеризуется проводимостью $4.1 \cdot 10^{-3}$ См/см [12], а допированная монододецилфосфатом при 80 °C и относительной влажности 100 % — порядка 3.0 – $5.0 \cdot 10^{-3}$ См/см [11, 29].

Температурные зависимости протонной проводимости для данных ППМ в “аррениусовских” координатах (рисунок) имеют нелинейный вид и описываются уравнением Вогеля–Таммана–Фальчера (ВТФ), связывающего механизм протонного переноса с сегментальной подвижностью полимерных цепей [17, 30]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k \cdot (T - T_0)}\right), \quad (2)$$

где E_A — энергия псевдоактивации протонного переноса; T_0 — температура Вогеля (температура такого состояния полимера, в котором доля свобо-

дного объема равна нулю); σ_0 — проводимость при постоянном токе при условии $T \rightarrow T_0$; k — постоянная Больцмана.

Параметр E_A является формальной величиной, характеризующей энергетический барьер вращения сегментов полимерных цепей, от подвижности которых зависит величина проводимости. Параметры T_0 и σ_0 также формальны и определяются путем аппроксимации уравнения ВТФ по экспериментальным данным [31]. Из табл. 2 следует, что барьер вращения сегментов полиэфирных цепей для образца А-20 наименьший и составляет 11 мэВ, однако в ряду мембран, содержащих прекурсор I (значения E_A для ППМ А-40, Б-III составляют соответственно 104 и 122 мэВ), данная мембрана имеет наименьшее значение протонной проводимости. Это явление можно объяснить концентрацией ионогенных групп в мембранах, выражающейся в значении СОВ (табл. 2). ППМ Б-III-Si характеризуется значением E_A , равным 103 мэВ, что меньше таковых для мембран А-40 и Б-III, и высоким значением СОВ (0.65 экв/г, табл. 2). Из этого следует, что оптимальный баланс между потенциальным барьером вращения олигооксипропангликолевых цепей и концентрацией ионных центров обеспечивает наибольшие значения протонной проводимости данной мембраны.

ВЫВОДЫ. Таким образом, совместной золь-гель конденсацией уретанмочевинных мономерного сульфосодержащего и олигоэфирного алкоксисилильных прекурсоров получены ППМ, способные к протонной проводимости в безводных условиях. Особенностью их строения является ковалентное связывание протонодонорных групп с органической частью полимерной матрицы, а также наличие олигооксипропангликолевых фрагментов, способствующих диссоциации протонодонорных групп и переносу протона, о чем свидетельствует подчинение температурной зависимости протонной проводимости уравнению Вогеля–Таммана–Фальчера. Разработан метод синтеза уретанмочевинного α, ω -дисульфопроизводного олигооксипропангликоля как допирующего агента в полученных ППМ. Они характеризуются протонной проводимостью при температурах 60–100 °C в атмосфере сухого азота порядка 10^{-6} – 10^{-5} См/см, которая повышается на 2–3 порядка в увлажненном состоянии.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано протонпровідні органо-неорганічні плівкові полімерні електроліти (ППМ) золь-

гель методом на основі суміші уретансечовинних мономерного і олігомерних сполук, які містять в своєму складі сульфокислотні групи та окситиленові фрагменти. Провідність отриманих ППМ складає 10^{-6} — 10^{-5} См/см при температурах 60—100 °С в атмосфері сухого азоту, а при зволоженні зростає на 2—3 порядки. Температурні залежності протонної провідності ППМ в “арреніусівських” координатах мають нелінійний вигляд і описуються рівнянням Вогеля–Таммана–Фальчера, що зв’язує механізм протонного переносу зі сегментальною рухливістю олігоокситиленових ланцюгів.

SUMMARY. Protonconducting film polymeric organic-inorganic electrolytes (PPM) have been synthesized using sol-gel method on the basis of mixture of urethane-urea monomeric and oligomeric compounds which comprise sulfoacid groups and oxyethylene fragments. The conductivity of obtained PPM is 10^{-6} — 10^{-5} S/cm at 60—100 °C in dry nitrogen atmosphere and increases in 2—3 orders of magnitude under humidification. Temperature dependence of conductivity for PPM in “arrhenius” coordinates are nonlinear and expressed by Vogel-Tammann-Fulcher which links proton transfer mechanism with segmental motion of oligooxyethylene chains.

- Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). -2006. -**50**, № 6. -С. 95—102.
- Zhang Y., Shao K., Zhao C.J. et al. // J. Power Sourc. -2009. -**194**, № 1. -P.175—181.
- Kandlikar S.G., Lu Z. // J. Appl. Therm. Eng. -2009. -**29**, № 7. -P. 1276—1280.
- Liang C., Maruyama T., Ohmukai Y. et al. // J. Appl. Polymer Sci. -2009. -**114**, № 3. -P. 1793—1802.
- Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. -2003. -**15**, № 26. -P. 4896—4915.
- Ye G., Hayden C.A., Goward G.R. // Macromolecules. -2007. -**40**, № 5. -P. 1529—1537.
- Klein L.C., Daico Y., Aparicio M., Damay F. // Polymer. -2005. -**46**, № 12. -P. 4504—4509.
- Jeske M., Soltmann C., Ellenberg C. et al. // Fuel Cells. -2007. -**7**, № 1. -P. 40—46.
- Michau M., Barboiu M. // J. Mater. Chem. -2009. -**19**, № 34. -P. 6124—6131.
- Aparicio M., Mosa J., Duran A. // J. Sol-Gel Sci. Techn. -2006. -**40**, № 2-3. -P. 309—315.
- Honma I., Nomura S., Nacajima H. // J. Membr. Sci. -2001. -**185**, № 1. -P. 83—94.
- Thangamuthu R., Lin C.W. // J. Power Sourc. -2005. -**150**. -P. 48—56.
- Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. // Chem. Mater. -2006. -**18**, № 2. -P. 504—509.
- Barker R.E. // Pure & Appl. Chem. -1976. -**46**, № 2-4. -P. 157—170.
- Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. // Chem. Mater. -2005. -**17**, № 3. -P. 661—669.
- Lott K.F., Ghosh B.D., Ritchie J.E. // J. Electrochem. Soc. -2006. -**153**, № 11. -P. 2044—2048.
- Ghosh B.D., Ritchie J.E. // Chem. Mater. -2010. -**22**, № 4. -P. 1483—1491.
- Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А. и др. // Доп. НАН України. -2010. -№ 8. -С. 157—162.
- Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W., Lee Y.M. // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 1-2. -P. 117—126.
- Ritchie J.E., Crisp J.A. // Anal. Chim. Acta. -2003. -**496**, № 1-2. -P. 65—71.
- Lott K.F., Ghosh B.D., Ritchie J.E. // J. Electrochem. and Solid-State Lett. -2005. -**8**, № 10. -P. 513—515.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Kim D.S., Park H.B., Rhim J.W., Lee Y.M. // Solid State Ionics. -2005. -**176**, № 1-2. -P. 117—126.
- Aparicio M., Duran A. // J. Sol-Gel Sci. Techn. -2004. -**31**, № 1-3. -P. 103—107.
- Chan W.F., Kuo P.L. // Macromolecules. -2007. -**40**, № 6. -P. 1987—1994.
- Jiang R., Kunz H.R., Fenton J.M. // J. Membr. Sci. -2006. -**272**, № 1-2. -P. 116—124.
- Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // J. Polymer Sci. Pt B: Polymer Phys. -1995. -**33**, № 12. -P. 1737—1750.
- Jalani N.H., Dunn K., Datta R. // J. Electrochim. Acta. -2005. -**51**, № 3. -P. 553—569.
- Honma I., Takeda Y., Bae J.M. // Solid State Ionics. -1999. -**120**, № 1-4. -P. 255—264.
- Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. -New York: VCH Publ., Inc., 1991.
- Migahed M. D., Ahmed M.T., Kotb A.E. // J. Macromol. Sci. Pt B: Physics. -2005. -**44**, № 1. -P. 43—53.

УДК 54.057:543-414:547.4

С.М. Кобилінський, В.І. Штомпель, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча

СТРУКТУРА І СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПЕКТИНУ ТА ПОЛІЕТИЛЕНІМІНУ

Методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії досліджено структуру та процеси структуроутворення в поліелектролітних комплексах на основі пектину та поліетиленіміну. Охарактеризовано також сорбційні властивості створених полімерних систем стосовно йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} у динамічному та статичному режимах.

ВСТУП. Відомо, що пектин є рослинним полісахаридом, молекула якого містить 1→4-зв'язані залишки α -D-галактуронової кислоти. Частина карбоксильних груп у пектині етерифікована, при цьому зустрічаються як низькометильовані, так і високометильовані пектини. Найбільш цінною властивістю пектину є його схильність до утворення гелів, які здатні до набухання і формування у своїй структурі міжмолекулярних асоціацій. Взаємодія пектину з йонами металів приводить до утворення нерозчинних комплексів, що використовується, наприклад, для виведення деяких йонів з організму [1—5].

В свою чергу поліетиленімін є водорозчинним полімером, який містить первинні, вторинні та третинні аміногрупи. Він застосовується, зокрема, для конструювання поліелектролітних шарів та комплексів (ПЕК) [6—8], для очистки стічних вод від йонів металів [9, 10], при синтезі сорбентів [11—19] та ін. Нині для створення сорбентів використовують такі носії, як вугілля [12, 13], силікагель [14, 15], біомаса [16], целюлоза [17], хітозан [18, 19], в той же час дані щодо модифікації пектину практично відсутні.

Продуктами взаємодії пектину та поліетиленіміну як поліелектролітів з протилежно зарядженими функціональними групами є поліелектролітні комплекси (ПЕК). Найбільш детально досліджено ПЕК пектину з таким природним амінополісахаридом, як хітозан [20—23]. Зокрема, в роботі [20] одержували ПЕК у вигляді мембран, для яких вивчено водопоглинання та ступінь перетворення йонних зв'язків в амідні під дією температури (120 °C). При цьому одержані мембрани були стійкими як у лужному, так і в кислому середовищах. У роботі [21] досліджено ПЕК як носії для капсулювання лікарського засобу — теофіліну.

Отже, розробка ПЕК на основі пектину та по-

ліетиленіміну є перспективним напрямом у створенні нових сорбентів для очистки стічних вод від різних йонів металів.

Метою даної роботи було дослідження структури та сорбційних властивостей полімерних систем, утворених при взаємодії пектину та поліетиленіміну при різних мольних співвідношеннях і температурах та вивчення їх сорбційних властивостей по відношенню до йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} у статичному і динамічному режимах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для експериментальних досліджень використовували цитрусовий пектин зі ступенем етерифікації 76 та концентрацією карбоксильних груп, визначеною з кондуктометричного титрування, — 1.34 ммоль/г. Поліетиленімін (ПЕІ) застосовували двох типів: фірми Aldrich (розгалужений, $M_n = 10000$, $M_w = 25000$, співвідношення первинних, вторинних, третинних аміногруп 30:40:30) та фірми Fluka (50 %-й водний розчин; $M = 600000$ — 1000000).

Сорбцію йонів металів у статичних умовах проводили таким чином: до розчину об'ємом 35 мл, який містив необхідну кількість відповідного йону металу (Cu^{2+} , Pb^{2+} або Cd^{2+}), вносили наважку сорбенту масою 0.1—0.2 г. Після перемішування протягом 24 г тверду фазу відфільтровували у фільтраті, за допомогою атомно-адсорбційної спектрофотометрії визначали концентрацію йонів металів. Сорбційну ємність (A , ммоль/г) визначали за різницею початкової та рівноважної концентрації йонів M^{2+} у розчині за формулою:

$$A = \frac{(C_p - C_r) \cdot V}{m},$$

де m — наважка сорбенту; V — об'єм розчину; C_p та C_r — початкова та рівноважна концентрації йонів металу відповідно.

Сорбцію в динамічних умовах (табл. 1) здій-

Т а б л и ц я 1

Параметри сорбції іонів металів у динамічних умовах

Параметри сорбції	Іон металу	$[M^{2+}]_п$	$C_{(M^{2+})_{вих}}$, ммоль/г	$[M^{2+}]_р$	A , ммоль/г	Ступінь видалення, %
$d=7$ мм, $h=80$ мм, $m=0.5$ г, $v=3$ мл/хв	Cu^{2+}	$1 \cdot 10^{-4}$	0.2	$4.64 \cdot 10^{-6}$	0.19	95.4
	Cd^{2+}	"	"	$2.19 \cdot 10^{-5}$	0.15	78.2
	Pb^{2+}	"	"	0	0.2	100
$d=15$ мм, $h=70$ мм, $m=1$ г, $v=4.8$ мл/хв	Cu^{2+}	$2 \cdot 10^{-4}$	0.2	$1.58 \cdot 10^{-6}$	0.197	99.2
	Cd^{2+}	"	"	$6.41 \cdot 10^{-5}$	0.135	68.1
	Pb^{2+}	"	"	0	0.2	100
$d=11$ мм, $h=25$ мм, $m=1$ г, $v=5.1$ мл/хв	Cu^{2+}	$6 \cdot 10^{-4}$	0.59	$1.17 \cdot 10^{-5}$	0.58	98.1
	Cd^{2+}	"	0.58	$4.78 \cdot 10^{-4}$	0.12	20.7
	Pb^{2+}	$6.8 \cdot 10^{-4}$	0.66	$4.20 \cdot 10^{-5}$	0.62	93.8
$d=15$ мм, $h=75$ мм, $m=0.58$ г, $v=3$ мл/хв	Cu^{2+}	$2 \cdot 10^{-4}$	0.382	$8.10 \cdot 10^{-6}$	0.368	96.0
	Cd^{2+}	"	"	$1.60 \cdot 10^{-4}$	0.076	19.9
	Pb^{2+}	"	"	$2.49 \cdot 10^{-5}$	0.376	98.7
$d=8$ мм, $h=75$ мм, $m=0.5$ г, $v=7$ мл/хв	Cu^{2+}	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.55	$1.70 \cdot 10^{-5}$	0.52	93.9

снювали на колонці з діаметром (d) 7—15 мм, висотою (h) 25—80 мм; масою сорбенту (m) 0.5—1 г; швидкістю пропускання (v) 1.6—7 мл/хв.

ІЧ-спектри записували на приладі Tensor FT-IR (Bruker) у діапазоні 400—4000 cm^{-1} . Досліджували зразки у вигляді таблеток з KBr.

Особливості тонкої структури полімерів вивчали методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів із використанням відповідного дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шерера (на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваній зразок полімеру).

Структуру полімерів на надмолекулярному рівні досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової камери КРМ-1, до складу якої входить щільний коліматор, виконаний по методу Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умовам нескінченної висоти первинного пучка випромінювання [24]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка зразками полімерів, а також на величину їх розсіювального об'єму. Дослідження проводили в CuK_{α} -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при $T=22 \pm 1$ °С.

Поліелектролітні комплекси пектину та ПЕІ одержували змішуванням водного розчину ПЕІ

та водної суспензії пектину при різних мольних співвідношеннях. У результаті цієї взаємодії одержували гідрогель, який сушили при кімнатній температурі 48 год та при 105 °С протягом 8 год. Після чого одержані продукти промивали дистильованою водою для відмивки від ПЕІ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Зв'язування молекул пектину та ПЕІ може відбуватись як за рахунок електростатичної взаємодії різнозаряджених функціональних груп (карбоксильних та аміногруп), так і часткового утворення амідних зв'язків. Для дослідження характеру цієї взаємодії вивчено ІЧ-спектри продуктів, які одержані після висушування їх при кімнатній температурі з 5, 15 та 50 % мас. ПЕІ (мольне співвідношення $COOH/NH_2$ становило

3.25, 1 та 0.19 відповідно) та висушені при 105 °С (31—71 % мас. ПЕІ).

В ІЧ-спектрах продуктів, одержаних при кімнатній температурі, спостерігали поступове зменшення інтенсивності смуги при 1740 cm^{-1} та при 50 % мас. ПЕІ ця смуга повністю зникла, що свідчить про трансформацію карбоксильних груп у карбоксилат-йони і, можливо, в амідні групи при концентрації аміногруп, більшій за сумарну концентрацію карбоксильних та естерних груп (рис. 1). При цьому для перших двох співвідношень, більш імовірно, у взаємодії домінує утворення саме йонних груп. Смуга при 1618 cm^{-1} у спектрі 2 та 3 (рис. 1) відповідає коливанням $\delta_{ac}(NH_3^+)$ та $\nu_{ac}(COO^-)$. При збільшенні кількості ПЕІ в суміші в ІЧ-спектрі спостерігали зменшення цієї смуги поглинання до 1630 cm^{-1} та збільшення її інтенсивності, крім цього, також з'являлось плече в області 1565 cm^{-1} . Такі зміни в спектрі можуть свідчити, ймовірно, про утворення амідних груп, а низьке положення смуги поглинання $C=O$ може бути обумовлено утворенням водневих зв'язків з вільними аміногрупами.

Записані також ІЧ-спектри модельних сполук — натрієвої солі пектину з повністю омиленими естерними групами та зразка пектин-ПЕІ, який було одержано при взаємодії натрієвої солі пектину та гідрохлориду ПЕІ (рис. 1, спектр 5). У спе-

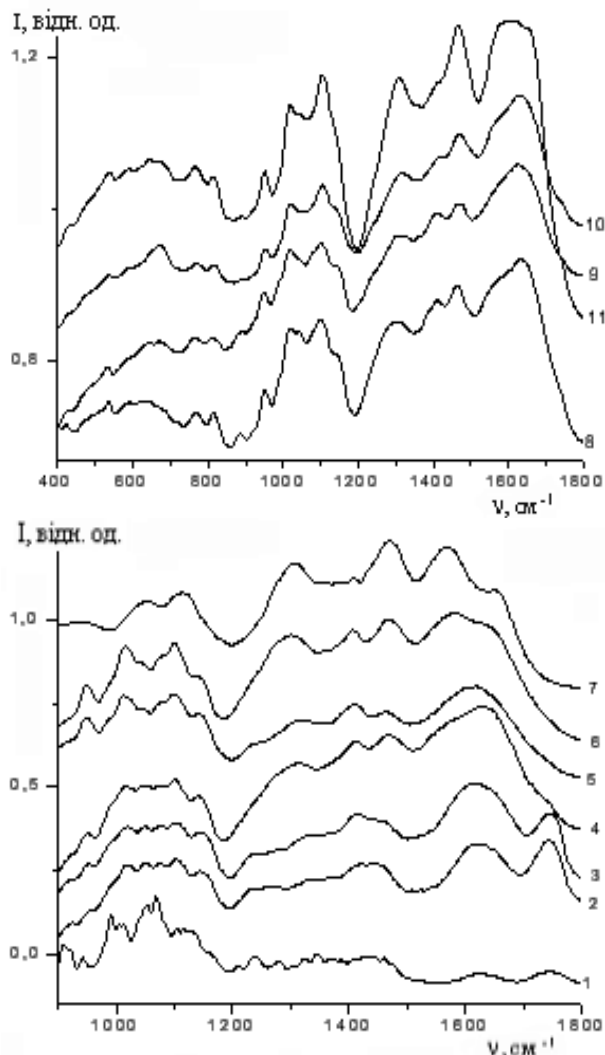


Рис. 1. ІЧ-спектри пектину (1), ПЕІ (7) та пектин-ПЕІ (2–6, 8–11); 2 — 5 %, 3 — 15, 4,5 — 50, 8 — 59, 9 — 31, 10 — 53, 11 — 71, 6 — 59 % ПЕІ ($M(\text{ПЕІ}) = 6\text{—}10 \cdot 10^5$); $T = 25$ (2–6,8), 105°C (9–11).

ктрі першої сполуки $\nu_{\text{ас}}$ та $\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$ спостерігали при 1626 та 1427 см^{-1} відповідно. Смути 1614 та 1407 , 1321 см^{-1} у спектрі другої сполуки відносяться до асиметричних та симетричних коливань NH_3^+ та COO^- .

Оскільки смути валентних коливань карбоксилат- та NH_3^+ -йонів і амідних груп знаходяться досить близько та перекриваються, про утворення останніх можна судити по зменшенню інтенсивності смути симетричних валентних коливань карбоксильної групи ($1406\text{—}1415\text{ см}^{-1}$). Так, для продуктів, одержаних при термообробці ПЕК, ця сму-

га при збільшенні вмісту ПЕІ поступово зменшувалась та зникла при 71 %-му вмісті ПЕІ (спектр 10). При цьому для останнього $\nu_{\text{C=O}}$ амідної групи проявлялись у вигляді широкої смуги $1575\text{—}1655\text{ см}^{-1}$.

В ІЧ-спектрі ПЕК, одержаного при використанні високомолекулярного ПЕІ, смути поглинання спостерігали при 1582 см^{-1} ($\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$) та $\delta(\text{NH}_3^+)$, 1408 см^{-1} ($\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$) та 1302 см^{-1} ($\delta_{\text{сим}}(\text{NH}_3^+)$) (рис. 1, спектр 6), положення яких подібне до оцтовокислої солі ПЕІ — 1560 , 1404 та 1305 см^{-1} відповідно.

Для перевірки наявності йонних груп у полімерних системах, які одержані при надлишку ПЕІ, було проведено їх обробку $0.1\text{ н. розчином HCl}$. Йонні групи $\text{NH}_3^+\text{COO}^-$ при цьому мають руйнуватись з утворенням $-\text{COOH}$ та NH_3^+Cl^- груп. Тобто в ІЧ-спектрах повинні з'являтися смути $\nu(\text{C=O})$ вільних кислотних груп. Але в спектрах зразків, одержаних термообробкою, смути $\nu(\text{C=O})$ в області $1720\text{—}1740\text{ см}^{-1}$ відсутні, тоді як для зразків, отриманих при кімнатній температурі, смуга $\nu(\text{C=O})$ проявляється у вигляді малоінтенсивного піку, який є дещо більшим для високомолекулярного ПЕІ. Це свідчить про перетворення йонних груп (COO^- та NH_3^+) в амідні при високій температурі, тоді як при 25°C залишається невелика кількість йонних груп. Тобто за даними ІЧ-спектроскопії взаємодію двох полімерів можна представити як утворення ПЕК при надлишку пектину, тоді як при надлишку ПЕІ можливий процес, при якому утворюються амідні групи (при підвищеній температурі).

З аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм досліджуваних полімерів (рис. 2) випливає, що пектин є аморфно-кристалічним полімером, а ПЕІ — аморфним (криві 1,5). Оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{\text{кр}}$) пектину, проведена за методом Мет'юза [25]:

$$X_{\text{кр}} = Q_{\text{кр}}(Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}})^{-1} \cdot 100,$$

де $Q_{\text{кр}}$ і $Q_{\text{ам}}$ — площа під дифракційною кривою, яку займають дифракційні максимуми, що характеризують кристалічну та аморфну структуру цього полімеру, показала, що $X_{\text{кр}} \approx 65\%$.

Крім цього, проведена за методом Шерера [26] оцінка ефективного розміру кристалітів (L) пектину:

$$L = K\lambda(\beta \cos \theta_{\text{max}})^{-1},$$

де K — постійна, пов'язана із формою кристалі-

тів, а при невідомій формі кристалітів $K=0.9$; λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0.154$ нм); β — кутова напівширина найбільш чітких дифракційних максимумів, показала, що $L \approx 17.5$ нм (для розрахунків використовували дифракційні максимуми, кутове положення ($2\theta_{\max}$) яких становить 18.7 і 30.8°). Примітно, що на дифрактограмі ПЕІ проявляється лише один дифракційний мак-

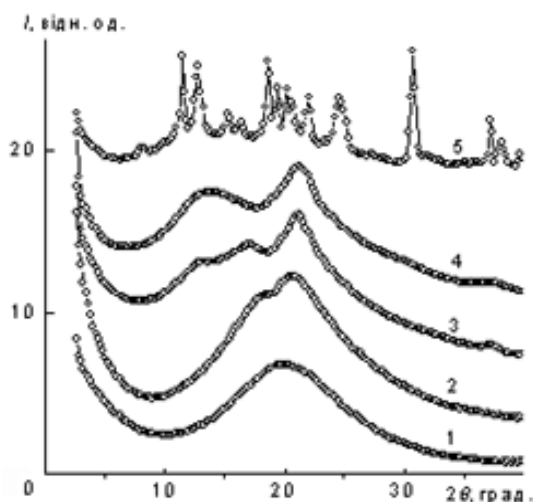


Рис. 2. Ширококутові рентгенівські дифрактограми поліетиленіміну (1) та пектину (5), а також їх сумішей, в яких мольне співвідношення пектин : ПЕІ складає 1:5.3 (2), 1:1 (3) та 3.25:1 (4).

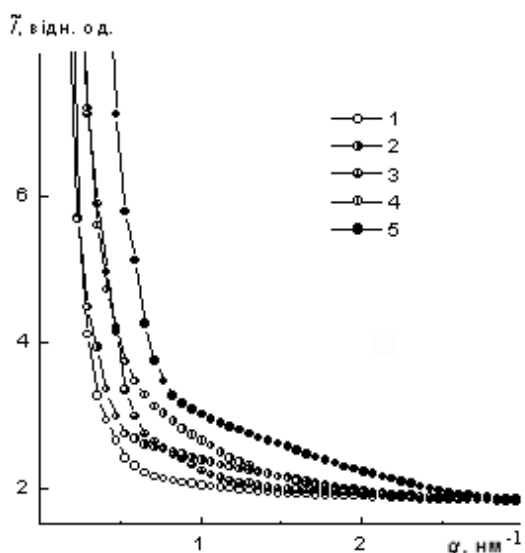


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів поліетиленіміну (1) та пектину (5), а також їх сумішей, в яких мольне співвідношення пектин : ПЕІ = 1:5 (2), 1:1 (3) і 3.25:1 (4).

Т а б л и ц я 2

Кількісна характеристика кристалічної та мікрогетерогенної структури пектину, поліетиленіміну та отриманих на їх основі поліелектролітних комплексів

Мольна частка		$X_{\text{кр}}, \%$	$l_p, \text{нм}$	$Q, \text{відн. од.}$
Пектин	ПЕІ			
1	0	65	31.4	1.20
3.25	1	30	11.2	0.98
1	1	33	39.4	0.96
1	5.3	9	8.7	0.95
0	1	0	0	0.90

симум дифузного типу (аморфне гало) при $2\theta_{\max} \approx 20.0^\circ$, хоча відомо, що полімери розгалуженої будови, макромолекули яких мають бокові відгалуження (полібутилметакрилат, полі[диметиламіноетил]метакрилат, атактичний полістирол та ін.), мають два або й більше аморфних гало [27, 28].

Разом з тим полімерні системи на основі пектину і ПЕІ є аморфно-кристалічними зі структурою, що суттєво відрізняється від структури вихідних полімерів. Останнє, як відомо [29], притаманно лише інтерполімерним комплексам, до яких можна віднести і суміші пектину та поліетиленіміну. Так, рентгенівська дифрактограма зразку, в якому мольне співвідношення ПЕІ і пектину дорівнювало 1:3.25 ($\text{NH}_2 : \text{COOH}$), характеризується проявом трьох дифракційних максимумів: дифузного типу (аморфне гало) із кутовим положенням ($2\theta_{\max}$) 13.8° та дискретного типу ($2\theta_{\max} = 21.3$ і 37.4°). Оцінка рівня кристалічності цього зразку показала, що $X_{\text{кр}} \approx 30\%$. Разом з тим оцінка показала, що $L \sim 5.5$ нм.

Серед досліджуваних зразків найбільш досконалу кристалічну структуру, судячи по кількості дифракційних максимумів дискретного типу, що мають місце на фоні віртуального аморфного гало ($2\theta_{\max} \sim 17^\circ$), мав зразок, утворений в результаті інтермолекулярних взаємодій у суміші пектину і ПЕІ, взятих у еквімолярних співвідношеннях, при цьому цей ПЕК має також найбільшу величину $X_{\text{кр}}$ (табл. 2) та $L \sim 7.0$ нм.

Поліелектролітний комплекс, утворений у суміші пектину і ПЕІ, в якому вміст ПЕІ найбільший, мав досить низький рівень кристалічності (табл. 2, рис. 3, крива 2). Суттєве зменшення кристалічності може бути викликане утворенням більшої кількості хімічних зшивок, порівняно з попе-

редніми, за рахунок утворення амідних зв'язків.

Виявлені особливості тонкої структури поліелектролітних комплексів у залежності від співвідношення їх складових викликають необхідність подальшого дослідження їх надмолекулярної структури. У зв'язку з цим проведений аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних зразків вихідних полімерів та їх сумішей, представлених як у вигляді залежності I від q (рис. 4), так і у вигляді графіка Руланда [30, 31] — $s^3 I = f(s^3)$, де I — інтенсивність розсіювання при щільній колімації первинного пучка випромінювання, а s і q — пряме і наведене значення хвильового вектора у просторі зворотної ґратки ($s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$, $q = 2\pi s$),

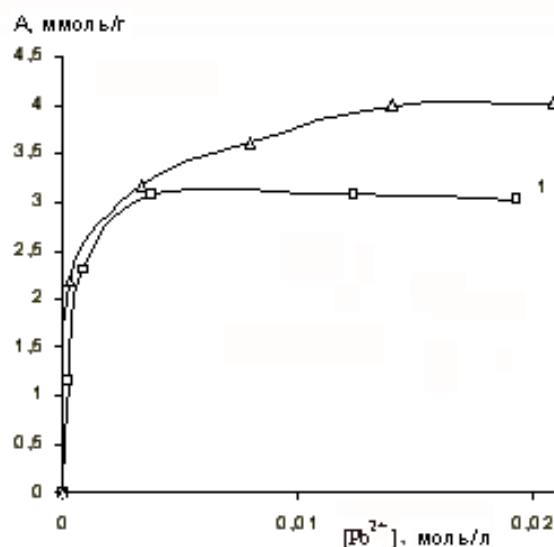


Рис. 4. Ізотерми сорбції йонів Pb^{2+} на сорбенті пектин-ПЕІ, $M(PEI) = 25000$ (1), $6-10 \cdot 10^4$ (2).

виявив, що за виключенням аморфного поліетиленіміну всі досліджувані полімери характеризуються мікрогетерогенною структурою. Тобто у їхньому об'ємі існують два типи мікрообластей гетерогенності, контраст електронної густини ($\Delta\rho$) між якими відмінний від нуля, тоді як у об'ємі ПЕІ $\Delta\rho \approx 0$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ , $\langle\rho\rangle$ — локальне і середнє її значення). Такими мікрообластями гетерогенності в об'ємі пектину та ПЕК, очевидно, є кристаліти та аморфні мікрообласті.

Оцінку ефективного розміру мікрообластей гетерогенності пектину та ПЕК проводили за методом авторів роботи [31] шляхом визначення величини такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності l_p . Останній безпосередньо пов'я-

заний із середнім діаметром мікрообластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$) у двохфазовій системі: $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$, де φ_1 , φ_2 — об'ємні частки мікрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Встановлено, що залежність величини l_p полімерних систем від їх компонентного складу має екстремальний характер, досягаючи максимуму при еквімолярному співвідношенні пектин : ПЕІ. Це, як відомо [29], характерно для сумішей двох комплементарних гомополімерів, якими є пектин і ПЕІ.

Величина ефективного розміру мікрообластей гетерогенності (l_p) пектину значно перевищує розмір кристалітів (L). Це обумовлено тим, що l_p характеризує ефективний розмір як кристалітів, так і аморфних мікрообластей [31]: $l_p^{-1} = \langle l_1 \rangle^{-1} + \langle l_2 \rangle^{-1}$.

Ще одним параметром мікрогетерогенної структури полімерів із псевдодвохфазовою морфологією, до яких відносяться пектин і ПЕК, є рівень мікрогетерогенності структури. Для оцінки відносного рівня гетерогенності структури зразків пектину та його сумішей з ПЕІ провели розрахунок такого структурного параметра, як інваріант Порода (Q') [32]:

$$Q' = \int_0^\infty q \tilde{l}(q) dq.$$

Цей параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двохфазовою системою і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) у її об'ємі: $Q'^\infty \langle \Delta\rho^2 \rangle$, при цьому $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, де ρ_1 , ρ_2 — електронна густина мікрофаз (∞ , $\langle \rangle$ — знаки прямої пропорційності та усереднення відповідно). Проведена оцінка величини Q' показала, що всі полімерні системи мають практично однаковий рівень гетерогенності структури, а найбільше значення цього структурного параметра характерне для вихідного пектину (табл. 2).

Проведені дослідження показали, що полімерні системи, утворені з водних розчинів пектину і ПЕІ, мають аморфно-кристалічну структуру, яка відрізняється від структури вихідних складових, при цьому максимальне значення рівня кристалічності, ефективного розміру кристалітів та розміру мікрообластей гетерогенності характерне для суміші з еквімолярним співвідношенням пектину та ПЕІ, хоч за величиною інваріанта Порода всі зразки мають практично однаковий рівень гетерогенності структури.

Досліджено сорбцію йонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} з розчинів, які містили від одного до трьох різних йонів металів, у динамічних та статичних умовах. Як сорбент використовували пектин з 56 %-м вмістом ПЕІ, який одержували при термообробці. Сорбцію в статичних умовах проводили при концентраціях йонів металів від $8.7 \cdot 10^{-4}$ до $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, у динамічних умовах — від $1 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. У статичних умовах внаслідок високої концентрації йонів та рН середовища спостерігали утворення нерозчинних гідроксидів Pb^{2+} та Cd^{2+} . Проведені експерименти показали, що при рН 6.5—7 гідроксид Cd^{2+} випадає при $C > 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а Pb^{2+} — при $C > 7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Дослідження залежності сорбційної ємності від рН середовища показали, що при зниженні рН з 6.5 до 4.5 вона зменшувалась з 3.09 до 0.39 ммоль/г для Pb^{2+} та з 2.43 до 0.17 ммоль/г — для Cd^{2+} . Виходячи з цього можна припустити, що в статичних умовах видалення йонів металів відбувалось переважно за рахунок осадження. На рис. 4 приведені ізотерми сорбції йонів Pb^{2+} у статичних умовах на сорбенті, який містив ПЕІ різної молекулярної маси. Як видно з цього рисунку, сорбція проходила дещо краще при використанні більш високомолекулярного ПЕІ.

При сорбції в статичних умовах, при одночасному знаходженні йонів металів у розчині, спостерігали зменшення зв'язування йонів Cu^{2+}

та незначне збільшення для йонів Cd^{2+} . Для йонів Pb^{2+} картина є аналогічною при сорбції з розчину, який містив тільки ці йони. Неповне вилучення Pb^{2+} навіть при невеликому співвідношенні йон металу : сорбент (ммоль/г) (табл. 3, розчини 1 та 4) може бути викликано частковим розчиненням його гідроксиду.

Сорбція йонів Pb^{2+} у динамічних умовах проходила більш ефективно і в деяких випадках спостерігалось навіть кількісне вилучення їх із розчину (табл. 1). З одержаних результатів видно, що швидкість сорбції та стійкість комплексів Cd^{2+} є меншою за відповідні значення для інших йонів металів. Дані по кінетиці сорбції йонів Cu^{2+} на цьому сорбенті, які представлені в роботі [33], свідчать про те, що вона підкоряється рівнянню псевдодругого порядку. Швидкість сорбції збільшувалась при зростанні концентрації йонів Cu^{2+} у розчині, що впливало на другу стадію сорбції, яка відповідала дифузії йонів металів у середину сорбенту (intraparticle diffusion), що є лімітуючою. Перша стадія відповідала сорбції на поверхні сорбенту та проходила дуже швидко. Аналогічно відбувається і сорбція інших металів. Порівняння значень сорбційної ємності для йонів Cd^{2+} для двох режимів свідчить про те, що в динамічному режимі, внаслідок низької константи швидкості сорбції, йони кадмію сорбуються переважно на поверхні сорбенту. Збільшення концентрації всіх трьох йонів металів не приводить до зростання сорбційної ємності йонів Cd^{2+} внаслідок конкурентної сорбції, при якій йони кадмію витісняються більш стійкими комплексами Cu^{2+} , Pb^{2+} .

У динамічному режимі вивчили також регенерацію сорбенту, використовуючи розчин HNO_3 з рН 1. Процент десорбції йонів металів залежав від їх кількості на сорбенті. При загальній кількості йонів 0.53 ммоль/г відбувалась повна їх десорбція, тоді як при 1.32 ммоль/г середня десорбція складала 53 %: Cu^{2+} (89 %), Pb^{2+} (17 %), Cd^{2+} (63 %). Процент десорбції йонів міді при їх вмісті від 1 ммоль/г, як у динамічному, так і в статичному режимах становив 91 % від кількості адсорбованих йонів.

Таким чином, показано, що взаємодія пектину та ПЕІ при надлишку останнього, може приводити до утворення амідних зв'язків при певних умовах [34, 35], на відміну від систем з надлишком пектину, в яких переважним є утворення поліелектролітних комплексів, які за

Т а б л и ц я 3

Параметри сорбції йонів металів у статичних умовах

Йон металу	Розчин	$[M^{2+}]_n$	$[M^{2+}]_p$	$C(M^{2+})_n$	A	Процент вида-лення
		моль/л		ммоль/г		
Cu^{2+}	1	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.29	0.26	88.5
	2	$8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.26	0.22	84.4
	3	$7.29 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	1.26	1.19	94.5
Cd^{2+}	1	$9.87 \cdot 10^{-4}$	$3.34 \cdot 10^{-5}$	0.3	0.29	96.6
	2	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1.02	0.97	95.1
	4	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-4}$	0.38	0.35	91.5
Pb^{2+}	1	$8.74 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-6}$	0.27	0.26	99
	2	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	0.94	0.91	96.7
	3	$7.29 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	1.26	1.19	94.6
	4	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$	0.395	0.393	99.5

П р и м і т к и. Склад розчинів: 1.2 — Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ; 3 — Cu^{2+} , Pb^{2+} ; 4 — Cd^{2+} , Pb^{2+} .

даними рентгенографічних досліджень мали більший ступінь кристалічності. Сорбційні властивості систем на основі пектину та ПЕІ дозволяють використовувати їх як потенційні сорбенти для очистки води від іонів металів у динамічних умовах.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеноструктурного аналізу та ІК-спектроскопії досліджена структура та процеси структуроутворення в поліелектролітних комплексах на основі пектину та поліетиленіміну. Охарактеризовані також сорбційні властивості отриманих полімерних систем по відношенню до іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} в динамічному та статичному режимах.

SUMMARY. Structure of polymeric systems (polyelectrolyte complexes) based on pectin and polyethyleneimine are investigated by the FTIR and Wide angle and Small angle X-ray diffraction (WAXS and SAXS). Sorption properties of such polymeric systems towards Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ions are studied in static and dynamic conditions.

1. Оводов Ю.С. // Биоорганическая химия. -2009. -35, № 3. -С. 293—310.
2. Kim M., Atallah M.T., Amarasiriwardena C., Barnes R. // J. Nutr. -1996. -126. -P. 1883—1890.
3. Хотимченко М.Ю., Ленская К.В., Петракова М.Ю. и др. // Биология моря. -2006. -32, № 5. -С. 367—370.
4. Сергущенко И.С., Ковалев В.В., Бедняк В.Е., Хотимченко Ю.С. // Там же. -2004. -30, № 1. -С. 83—85.
5. Thakur B.R., Singh R.K., Handa A.K. // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. -1997. -37. -P. 47—37.
6. Vasheghani B., Rajabi F.H., Ahmadi M.H., Mashhadi F. // Polymer Bull. -2008. -61. -P. 247—255.
7. Kolasinska M., Krastev R., Warszynski P. // J. Colloid Interface Sci. -2007. -305. -P. 46—56.
8. Miller M D., Bruening M.L. // Chem. Mater. -2005. -17. -P. 5375—5381.
9. Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Yu., Atamanenko I.D., Kornilovich B.Yu. // Desalination. -2004. -162. -P. 229—236.
10. Руденко Л.И., Хан В.Е., Джужа О.В. та ін. // Доп. НАН України. -2007. -№ 1.-С. 157—160.
11. Li F.T., Yanga H., Zhao Y., Xu R // Chinese Chem. Lett. -2007. -18. -P. 325—328.
12. Jung Y., Kim S., Park Soo-Jin, Kim J.M. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects. -2008. -313—314. -P. 292—295.

13. Yin C.Y., Aroua M.K., Daud W. // Ibid. -2007. -307, № 1—3. -P. 128—130.
14. Jung Y., Kim S., Park S.-J., Kim J.M. // Ibid. -2008. -313—314. -P. 162—166.
15. An F., Gao B. // J. Hazardous Materials. -2008. -152, № 3. -P. 1186—1191.
16. Deng S., Ting Y.P. // Water Science and Technology. -2007. -55, № 1—2. -P. 177—185.
17. Navarro R.R., Sumi K., Fujii N., Matsumura M. // Water Res. -1996. -30, № 10. -P. 2488—2494.
18. Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Tanibe H. // J. Chem. Eng. Japan. -1998. -31, № 1. -P. 115—118.
19. Kawamura Y., Yoshida H., Asai S., Tanibe H. // Ibid. -1998. -31, № 1. -P. 1—6.
20. Bernabe P., Peniche C., Arguelles-Monal W. // Polymer Bull. -2005. -55. -P. 367—375.
21. Ghaffari A., Oskoui M., Helali K. et al. // Acta Pharm. -2006. -56. -P. 299—310.
22. Rashidova S. Sh., Milusheva R. Yu., Semenova L. N. et al. // Chromatographia. -2004. -59. -P. 779—782.
23. Офицеров Е.Н., Михеева Л.А., Офицерева Э.Х., Поздеев О.К. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. -2000. -№ 3. -С. 75—80.
24. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. -1966. -21, № 1. -P. 24—34.
25. Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B. // Acta Cryst. -1949. -2, № 1. -P. 85—90.
26. Гиньє А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. -М.: Физматгиз, 1961.
27. Рябов С.В., Штомпель В.И., Маслюк А.Ф. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. -2006. -48, № 4. -С. 589—598.
28. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров.- Киев: Наук. думка, 1982.
29. Кабанов В.А., Панисов И.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1979. -21, № 2. -С. 243—281.
30. Ruland W. // J. Appl. Cryst. -1971. -4, № 1. -P. 70—73.
31. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. -1971. -B.247. -S. 835—843.
32. Porod G. General theory. Small-angle X-ray scattering. - London: Acad. Press, 1982. -P. 17—51.
33. Кобилінський С.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. // Полімер. журн. -2008. -30, № 4. -С. 276—281.
34. Mishra R.K., Dalt M., Banthia A.K. // J. Mater. Sci: Mater. Med. -2008. -19. -P. 2275—2280.
35. Sinitsya A., Copicova J., Prutyaynov V. et al. // Carb. Pol. -2000. -42. -P. 359—368.