

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 5

Том 75
май
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- МИРНА Т.А., АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г., ПОНОМАРЕНКО О.А., ВОЛКОВ С.В. Синтез напівпровідникових наночастинок CdS у термотропному йонному рідкокристалічному середовищі та їх оптичні властивості 3
- КРАМАРЕНКО О.В., ОВЧАР О.В., БІЛОУС А.Г. Вплив нестехіометрії на структуру та властивості складних ніобатів $M^{2+}Nb_2O_6$, де M^{2+} — кобальт, цинк 6
- ЛУЦИШИН Ю.Я., ТОКАЙЧУК Я.О., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є., ЧЕРНИ Р., КАЛИЧАК Я.М. Кристалічна структура сполуки $Sm_2Os_3Al_{15}$ 10
- ДЗЯЗЬКО Ю.С., ВАСИЛЮК С.Л. Вплив нанорозмірного йонопровідного наповнювача на зарядселективні властивості неорганічних композиційних макропористих мембран 16
- ЩЕНКО О.В., БЕДА О.А., ДІЮК В.С., СИДОРЧУК В.В., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К. Активоване вугілля, модифіковане малеїновим ангідридом, як носій для оксидних каталізаторів окиснення СО 23
- МАЛАХОВСЬКА Т.О., ГЛУХ О.С., САБОВ М.Ю., БАРЧІЙ І.Є., ПЕРЕШ Є.Ю. Термоелектричні властивості монокристалів сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$ 25

Електрохімія

- БОШТАН О.А., ЮЗЬКОВА В.Д., ТКАЧУК М.М., ТКАЧ В.В. Загальні причини виникнення коливань у процесі електровідновлення металів в умовах пасивації 28
- САВЧУК А.В., БУРЯК М.І., КОЧЕТОВА С.А., ТУМАНОВА Н.Х. Комплексоутворення йонів родію в розплаві на основі карбаміду в електрохімічних процесах 35

Аналітична хімія

- КУЛІЧЕНКО С.А., СТАРОВА В.С., ЩЕРБИНА М.Г., ДОРОЩУК В.О. Фазоутворення у розчинах додецилсульфату натрію у присутності аліфатичних і ароматичних спиртів 39
- ЦИМБАЛЮК К.К., ДЕНЬГА Ю.М., АНТОНОВИЧ В.П. Визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у донних відкладеннях Чорного моря методом хромато-мас-спектрометрії 45

Хімія високомолекулярних сполук

- КЛЕПКО В.В., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю., ОСТАШКО В.В., ЛАПТІЙ С.В., ВАСИЛЬКЕВИЧ О.А., СЛІСЕНКО В.І. Дослідження процесів комплексоутворення солей металів у розчинах циклодекстринів 50
- ГРЕСЬ О.В., ЛЕБЕДЄВ Є.В., КЛИМЧУК Д.О., МАТЮШОВ В.Ф., ГОЛОВАНЬ С.В. Композити на основі акрилатних кополімерів і частинок срібла 55
- СЕРОВ В.Г., ЛІТВЯКОВ В.І., РОБОТА Л.П., САВЕЛЬСЬ Ю.В. Вплив складу міжвузлового ланцюга на систему водневих зв'язків в орґано-неорґанічних гібридах, що містять мочеви́нні та уретанові групи 60

Інформація. Хроніка

- ЄВГЕН ГЛАДИШЕВСЬКИЙ та Львівська кристалохімічна школа (до 85-річчя з дня народження) 65

Содержание

Неорганическая и физическая химия

МИРНАЯ Т.А., АСАУЛА В.М., ЯРЕМЧУК Г.Г., ПОНОМАРЕНКО А.А., ВОЛКОВ С.В. Синтез полупроводниковых наночастиц CdS в термотропной ионной жидкокристаллической среде и их оптические свойства	3
КРАМАРЕНКО А.В., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Влияние нестехиометрии на структуру и свойства сложных ниобатов $M^{2+}Nb_2O_6$, где M^{2+} — кобальт, цинк	6
ЛУЦИШИН Ю.Я., ТОКАЙЧУК Я.О., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е., ЧЕРНИ Р., КАЛИЧАК Я.М. Кристаллическая структура соединения $Sm_2Os_3Al_{15}$	10
ДЗЯЗЬКО Ю.С., ВАСИЛЮК С.Л. Влияние наноразмерного ионпроводящего наполнителя на заряд-селективные свойства неорганических композиционных макропористых мембран	16
ИЩЕНКО Е.В., БЕДА А.А., ДИЮК В.Е., СИДОРЧУК В.В., ЯЦИМИРСКИЙ В.К. Активированный уголь, модифицированный малеиновым ангидридом, как носитель для оксидных катализаторов окисления CO	23
МАЛАХОВСКАЯ Т.О., ГЛУХ О.С., САБОВ М.Ю., БАРЧИЙ И.Е., ПЕРЕШ Е.Ю. Термоэлектрические свойства монокристаллов соединений $Tl_4SnS_4(Se_4)$ и $Tl_2SnS_3(Se_3)$	25

Электрохимия

БОШТАН А.А., ЮЗЬКОВА В.Д., ТКАЧУК М.М., ТКАЧ В.В. Общие причины возникновения автоколебаний в процессе электровосстановления металлов в условиях пассивации	28
САВЧУК А.В., БУРЯК Н.И., КОЧЕТОВА С.А., ТУМАНОВА Н.Х. Комплексообразование ионов родия в расплаве на основе карбамида в электрохимических процессах	35

Аналитическая химия

КУЛИЧЕНКО С.А., СТАРОВА В.С., ЩЕРБИНА М.Г., ДОРОЩУК В.А. Фазообразование в растворах додецилсульфата натрия в присутствии алифатических и ароматических спиртов	39
ЦЫМБАЛЮК К.К., ДЕНЬГА Ю.М., АНТОНОВИЧ В.П. Определение полициклических ароматических углеводов в донных отложениях Черного моря методом хромато-масс-спектрометрии	45

Химия высокомолекулярных соединений

КЛЕПКО В.В., РЯБОВ С.В., КЕРЧА Ю.Ю., ОСТАШКО В.В., ЛАПТИЙ С.В., ВАСИЛЬКЕВИЧ О.А., СЛИСЕНКО В.И. Исследование процессов комплексообразования солей металлов в растворах циклодекстринов	50
ГРЕСЬ Е.В., ЛЕБЕДЕВ Е.В., КЛИМЧУК Д.О., МАТЮШОВ В.Ф., ГОЛОВАНЬ С.В. Композиты на основе акрилатных сополимеров и частиц серебра	55
СЕРОВ В.Г., ЛИТВЯКОВ В.И., РОБОТА Л.П., САВЕЛЬЕВ Ю.В. Влияние состава межузловой цепи на систему водородных связей в органо-неорганических гибридах, содержащих мочевиные и уретановые группы	60

Информация. Хроника

ЕВГЕНИЙ ГЛАДЫШЕВСКИЙ и Львовская кристаллохимическая школа (к 85-летию со дня рождения)	65
---	----

Contents № 5

Inorganic and Physical Chemistry

MIRNAYA T.A., ASAULA V.M., YAREMCHUK G.G., PONOMARENKO A.A., VOLKOV S.V. Synthesis of the CdS semiconductor nanoparticles in ionic liquid crystals and their optical properties	3
KRAMARENKO O.V., OVCHAR O.V. BELOUS A.G. The effect of the non-stoichiometry on the structure and properties of complex niobates $M^{2+}Nb_2O_6$, where M^{2+} — cobalt and zinc	6
LUTSISHYN Yu.Ya., TOKAICHUK Ya.O., GLADYSHEVSKII R.Ye., CHERNI R., KALYCHAK Ya.M. The crystal structure of the $Sm_2Os_3Al_{15}$ compound	10
DZJAZKO Yu.S. Influence of nanosized ion-conductive filler on charge-selective properties of inorganic composite macroporous membranes	16
ISCHENKO Ye.V., BEDA A.A., DIJUK V.Y., SIDORCHUK V.V., YATSIMIRSKY V.K. Activated carbon modified with maleic anhydride as carrier for oxide catalysts of CO oxidation	23
MALAHOVSKAYA T.A., GLUKH O.S., SABOV M.Yu., BARCHII J.Ya., PERESH Ye.Yu. The thermoelectric properties of the monocrystals of $Tl_4SnS_4(Se_4)$ and $Tl_2SnS_3(Se_3)$ compounds	25

Electrochemistry

BOSHTAN A.A., YUZKOVA V.D., TKACHUK M.M., TKACH V.V. The main causes of the oscillations appearance in the process of metal electroreduction at the passivation conditions	28
SAVCHUK A.V., BURYAK N.I., KOCHETOVA S.A., TUMANOVA N.Kh. Coordinating compounds of Rh in electrochemical processes of carbamide-containing melt	35

Analitic Chemistry

KULICHENKO S.A., STAROVA V.S., SCHERBYNA M.G., DOROSCHUK V.A. Phase separation in the sodium dodecylsulfate solutions in the presence of the aliphatic and aromatic alcohols	39
TSIMBALUK K.K., DENG U.M., ANTONOVICH V.P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Black sea bottom deposits by chromatography mass-spectrometry	45

Chemistry of High-Molecular Compounds

KLEPKO V.V., RIABOV S.V., KERCHA Yu.Yu., OSTASHKO V.V., LAPTIY S.V., VASIL'KEVICH O.A., SLISENKO V.I. Studying of the complex formation processes for metal salts in the cyclodextrin solutions	50
GRES' Ye.V., LEBEDEV Ye.V., KLIMCHUK D.O., MATJUSHOV V.F., GOLOVAN' S.V. Composites on the basis of acrylic copolymers and silver particles	55
SEROV V.G., LITVJAKOV V.I., ROBOTA L.P., SAVELJEV Yu.V. The influence of chemical composition of internodal fragment on system of hydrogen bonds in urethane (urea) organic–inorganic hybrids	60

Information. News Items

YEVGENII GLADYSHEVSKII and Lviv crystallochemical school (in commemoration of the 85th birthday)	65
--	----

УДК 532.783:541.48

Т.А. Мирна, В.М. Асаула, Г.Г. Яремчук, О.А. Пономаренко, С.В. Волков

СИНТЕЗ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОЧАСТИНОК CdS У ТЕРМОТРОПНОМУ ЙОННОМУ РІДКОКРИСТАЛІЧНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ТА ЇХ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Вивчено умови синтезу наночастинок сульфід кадмію в йонних рідкокристалічних матрицях алканокатионів кадмію в залежності від довжини ланцюга алканокатионів, вихідної концентрації сульфід-йона та часу проведення реакції. Методами електронної спектроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії оцінено розмір одержаних наночастинок сульфід кадмію.

Синтез і вивчення так званих наночастинок, частинок з діаметрами в ряду 1–20 нм, стали головною міждисциплінарною областю дослідження в останні 10 років. Нанокристали напівпровідникових сульфідів металів представляють особливий інтерес через їхні електронні, оптичні та провідні властивості. Напівпровідникові наночастинки можуть бути використаними в галузях нелінійної оптики, люмінесценції, електроніки, каталізу, конверсії сонячної енергії, оптоелектроніки та в інших [1–6]. Серед методів їх синтезу одним із перспективних є синтез із застосуванням рідкокристалічних нанореакторів, який дозволяє одержувати наночастинки з бажаною геометричною формою, однорідні за розміром і стабільні в часі.

Сульфід кадмію є одним із технологічно важливих класів матеріалів, для якого було виявлено ряд ефектів, зокрема розмірне квантування, нелінійні оптичні властивості. На даний час розроблено ряд фізичних та хімічних методів одержання наночастинок та їх стабілізації — молекулярно-променева епітаксія, золь-гель технологія, метод Ленгмюра—Блоджетт та інші [5].

Перспективним напрямом одержання нанорозмірних матеріалів є використання структурованих середовищ — матриць. До них належать цеоліти, молекулярні сита, міцели/мікроемульсії, гелі, полімери і скло. Ці матриці можуть розглядатися як нанокамери, що обмежують розмір, до якого кристаліти можуть рости [1]. Особливу увагу привертають йонні рідкі кристали як перспективні матриці для синтезу і стабілізації наночастинок.

У даній роботі вивчено умови синтезу наночастинок сульфід кадмію в йонних рідкокристалічних матрицях алканокатионів кадмію в залежності

від довжини ланцюга алканокатионів, концентрації сульфід-йона та часу проведення реакції.

Одержано ряд зразків сульфід кадмію в йонних рідкокристалічних фазах лауратної, каприлатної та капронатної матриць.

Для синтезу наночастинок сульфід кадмію були вибрані рідкокристалічні матриці лаурату, каприлату і капронату кадмію. Синтез проводили шляхом взаємодії розпавленої мезофази алканокатионів кадмію та тіосечовини при 140 °С в інертній атмосфері впродовж різного проміжку часу — від 30 хв до 4 год. Вміст тіосечовини складав від 2 до 6 % мол. При охолодженні реакційної суміші спостерігалось утворення скла. Склоподібні наноккомпозити, до складу яких входять наночастинки сульфід кадмію, одержані при різних умовах експерименту (варіювали розмір алканокатионів в нанореакторі, концентрацію тіосечовини і час протікання реакції в мезофазі), досліджували методами електронної спектроскопії та електронної мікроскопії.

Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35, обладнаному нагрівальною пічкою, використовуючи кварцеві кювети товщиною 30 мкм.

Для оцінювання розмірів наночастинок CdS, синтезованих у роботі, застосовували просвічуючий електронний мікроскоп JEOL-100.

На рис. 1 приведено оптичні спектри поглинання наноккомпозитів алканокатионів кадмію з наночастинами сульфід кадмію в залежності від розміру алканокатионів у рідкокристалічному нанореакторі (а), часу проведення реакції в мезофазі лаурату кадмію при 140 °С (б) і від концентрації сульфід-йонів у мезофазі лаурату кадмію (в).

Електронні властивості напівпровідника ви-

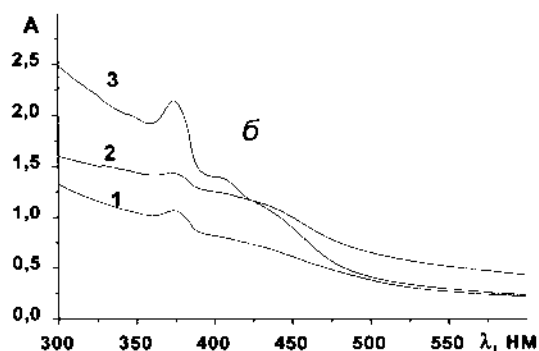
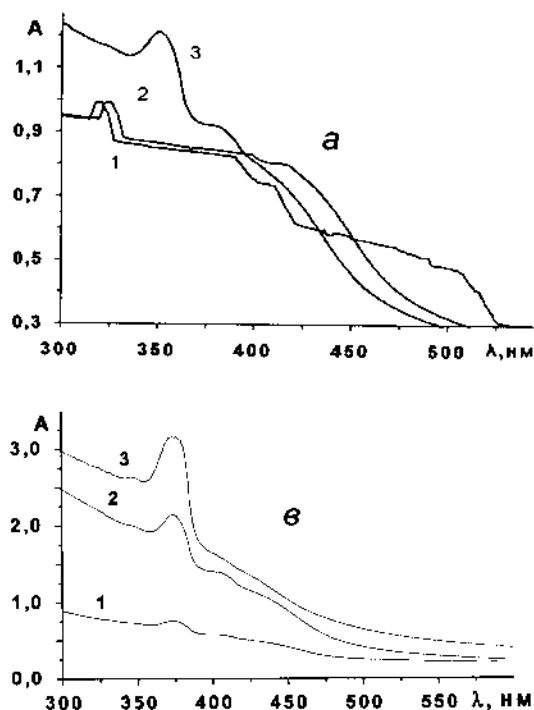


Рис. 1. Оптичні спектри поглинання наноконпозицій рідкокристалічного скла: *a* — на основі алканоеатів кадмію $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ з наночастинками CdS у залежності від довжини аліфатичного ланцюга алканоеат-аніона (n), де $n=5$ (1); 7 (2); 11 (3) (вихідна концентрація сульфід-йонів S^{2-} — 4 % мол.); *б* — на основі лаурату кадмію з наночастинками CdS у залежності від часу проведення реакції в нанореакторі: 1 — 30; 2 — 60; 3 — 240 хв; *в* — на основі лаурату кадмію з наночастинками CdS у залежності від вихідної концентрації сульфід-йонів S^{2-} у мезофазі лаурату кадмію: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 6 % мол.

значаються хвильовими функціями, що відповідають енергетичному спектру поблизу рівня Фермі, який відмежовує заповнену (електронами) і вільну частину енергетичного спектра. Ці функції мають велике число вузлів, порівняне із числом атомів у системі. Відстань між вузлами хвильової функції співпадає по порядку величини із де-бройлевською довжиною хвилі електрона λ_B , що характеризується цією функцією [8].

У достатньо великому кластері, коли r перевищує величину λ_B , що відповідає електронам на рівнях, близьких до рівня Фермі, його структура і електронні властивості такі ж, як у звичайного напівпровідника. Із зменшенням r до λ_B з'являються квантові ефекти, що впливають на структуру частинки, суцільний спектр рівнів енергії в зонах змінюється на дискретний, в енергетичному спектрі напівпровідникових частинок збільшується щільність між заповненою і вільною зонами, наприклад, ширина забороненої зони в CdS при зміні розміру кластера від окремих молекул до макроскопічного кристалу змінюється від 4.5 до 2. еВ. У проміжній області знаходяться так звані наночастинки, які мають розмір від 100 до 10 Å.

Метод електронної спектроскопії дозволяє оцінити розміри наночастинок CdS, використовуючи положення максимуму екситонного погли-

нання [6]. Для такої оцінки ми використали залежності енергії першого максимуму екситонного поглинання від розміру наночастинок CdS, що приведені у роботі [7].

Оптичні спектри наноконпозицій рідкокристалічного скла на основі алканоеатів кадмію $\text{Cd}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$ з наночастинками CdS у залежності від довжини аліфатичного ланцюга алканоеат-аніона n зображено на рис. 1.

Для наночастинок CdS, одержаних в капрокатній ($n=5$) і каприлатній ($n=7$) матрицях, оптичні спектри характеризуються смугою поглинання із максимумами при 328 і 330 нм, що відповідає наночастинкам із розміром ~ 1.9 нм [7].

Оптичний спектр для наночастинок CdS, отриманих у лауратній ($n=11$) матриці, характеризується смугою екситонного поглинання із максимумом близько 370 нм, що дає підставу оцінити розмір наночастинок CdS у 2—2.5 нм.

На рис. 1, б зображено оптичні спектри поглинання наноконпозицій рідкокристалічного скла на основі лаурату кадмію $\text{Cd}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$ з наночастинками CdS у залежності від часу проведення реакції в нанореакторі. Експерименти проводилися протягом 30, 60 і 240 хв. Аналіз оптичних спектрів поглинання одержаних наноконпозицій показав, що реакція відбувається практично від-

разу і тривалість проведення реакції в термостаті не впливає на розмір частинок. Максимум смуги поглинання в 370 нм спостерігається для всіх знятих зразків. Положення максимуму екситонного поглинання відповідає наночастинкам з розміром 2—2.5 нм.

Оптичні спектри поглинання наноккомпозитів рідкокристалічного скла на основі лаурату кадмію з наночастинками CdS у залежності від вихідної концентрації сульфід-йонів S^{2-} у мезофазі показано на рис. 1, в. Дослідження впливу вихідної концентрації сульфід-йонів на розмір отриманих наночастинок проводили, використовуючи наступні концентрації тіосечовини у вихідній суміші: 2, 4 і 6 % мол. Аналіз оптичних спектрів поглинання наноккомпозицій показав, що зміна концентрації сульфід-йонів не впливає на розмір частинок, але дозволяє отримувати наноккомпозити із досить значним вмістом наночастинок CdS. Максимум смуги поглинання в 370 нм спостерігається для всіх знятих зразків. Аналіз положення максимуму екситонного поглинання дозволив оцінити розмір наночастинок у 2—2.5 нм.

Із рисунків видно, що зі збільшенням довжини ланцюга алканоат-аніона в нанореакторі спостерігається довгохвильовий зсув смуги екситонного поглинання сульфід кадмію, що свідчить про збільшення розмірів його наночастинок. Збільшення часу протікання реакції від 30 хв до 3 год не змінює положення смуги поглинання, але приводить до росту її інтенсивності, що свідчить про збільшення концентрації наночастинок сульфід кадмію в мезофазі. Такий самий результат спостерігається при збільшенні концентрації сульфід-йонів у мезофазі аж до 6 % мол., проте подальше збільшення концентрації приводить до появи смуги поглинання в області 450 нм, яка свідчить про співіснування поряд з наночастинками з розмірами 2 нм більш великих наночастинок.

Для оцінювання розмірів синтезованих у рідкокристалічному нанореакторі наночастинок сульфід кадмію було використано метод електронної мікроскопії. Істотним обмеженням цього методу є необхідність відокремлення наночастинок від реакційного та стабілізуючого розплавленого солявого середовища. Частинок кадмію сульфід відділяли від алканоатної матриці за допомогою суміші гексанової кислоти і бензолу (1:5). Як видно з рис. 2, діаметр наночастинок знаходиться в межах 25—50 нм, розрахований із масштабу 1 мм = 20 нм, що значно більше розмірів наночастинок,

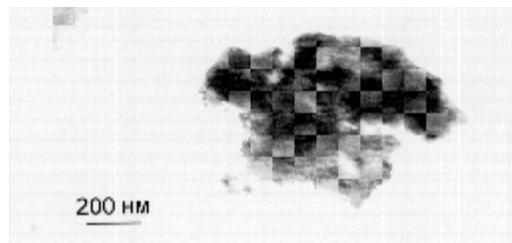


Рис. 2. Мікрофотографія просвічуючої електронної спектроскопії наночастинок сульфід кадмію 25—50 нм, отриманих синтезом у рідкокристалічному нанореакторі на основі лаурату кадмію та відокремлених від мезофаз за допомогою розчинників.

одержаних методом електронної спектроскопії безпосередньо в рідкокристалічній сольовій матриці, і свідчить про те, що при відсутності стабілізуючої матриці внаслідок великої поверхневої енергії наночастинок розміром 2 нм об'єдналися у більш великі агрегати до 25—50 нм.

Таким чином, синтезовано наночастинок сульфід кадмію в термотропному йонному рідкокристалічному нанореакторі на основі алканоатів кадмію та вивчено вплив розміру алканоат-аніонів матриці, часу проведення реакції взаємодії тіосечовини з алканоатом кадмію та концентрації тіосечовини на розмір та концентрацію наночастинок сульфід кадмію. Встановлено, що використання в якості нанореактора алканоату кадмію з меншою довжиною аліфатичного ланцюга сприяє формуванню наночастинок сульфід кадмію з меншими розмірами, зростанню часу проведення реакції (від 0.5 до 3 год) та концентрації сульфід-йонів у нанореакторі (до 6 % мол.), не впливає на розмір наночастинок сульфід кадмію, але призводить до збільшення їх концентрації в мезофазі.

РЕЗЮМЕ. Изучены условия синтеза наночастиц сульфида кадмия в ионных жидкокристаллических матрицах алканоатов кадмия в зависимости от длины цепи алканоат-аниона, концентрации сульфид-иона и времени протекания реакции. Методами электронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии оценен размер полученных наночастиц сульфида кадмия.

SUMMARY. Conditions of synthesis of the CdS semiconductor nanoparticles in matrix of ionic liquid crystal depending on length of alcanoate-anion chain, initial concentration of S^{2-} , reaction time have been studied. Size of CdS nanoparticles have been estimated by electron spectroscopy and electron transmission microscopy.

1. Trindade Tito, O'Brien Paul, Pickett Nigel L. // Chem. Mater. -2001. -13, № 11. -Р. 3843.
2. Barglik-Chory Ch., Buchold D., Schmitt M. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -379. -Р. 443.
3. Dongzhi Yang, Shukun Xuifan Chen, Wenxing Wang // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2007. -299. -Р. 153.
4. Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya. // J. Colloid and Interface Science. -2006. -302. -Р. 133.
5. Клименко И.В., Криничная Е.П., Журавлева Т.С. и др. // Журн. физ. химии. -2006. -80, № 12. -С. 2287—2292.
6. Швалагин В.В., Раевская А.Е., Строук А.Л., Кучмий С.Я. // Теорет. и эксперимент. химия. -2007. -43, № 3. -С. 170—175.
7. Vossmeier T., Kotsikas L., Popovic I.G. et al. // J. Phys. Chem. -1994. -98. -Р. 7665.
8. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // Журн. физ. химии. -1999. -73, № 2. -С. 264—276.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 30.12.2008

УДК 546.882/883

О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус

ВПЛИВ НЕСТЕХІОМЕТРІЙ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ НІОБАТІВ $M^{2+}Nb_2O_6$, ДЕ M^{2+} — КОБАЛЬТ, ЦИНК

Досліджено процес отримання колумбітів цинку та кобальту. Показано, що синтез $CoNb_2O_6$ і $ZnNb_2O_6$ проходить по-різному: цинкмісного колумбіту — одностадійно, а кобальтмісного — з паралельним утворенням фази корунду. В системах $Co_{1+x}Nb_2O_{6+x}$ та $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$ встановлено можливість існування області гомогенності у вузькому концентраційному інтервалі. Показано вплив додаткових фаз на електрофізичні властивості досліджених систем.

Сполуки ніобатів загальною формулою MNb_2O_6 (де M — Mg , Zn , Ni , Co тощо) викликають значний науковий та практичний інтерес при розробці нових діелектричних матеріалів з низькими діелектричними втратами ($tg\delta \ll 10^{-3}$) у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні довжин хвиль [1, 2]. Наприклад, матеріали на основі $ZnNb_2O_6$ і $CoNb_2O_6$ з діелектричною проникністю ϵ 23 та 20 відповідно у діапазоні НВЧ характеризуються високою електричною добротністю ($Q = 1/tg\delta$), яка на частоті 10 ГГц складає 8700 та 8000 ГГц [2]. Застосування таких матеріалів при розробці сучасної НВЧ-апаратури дозволяє значною мірою підвищити чутливість та селективність каналів зв'язку і тим самим забезпечити високу ефективність та надійність передачі даних. Порівняно з магніймісними колумбітами ніобати кобальту та цинку характеризуються дещо нижчими величинами електричної добротності ($Q = 4000$ на 10 ГГц), проте мають ряд переваг, наприклад, нижчі температури (1100—1200 °С) і тривалості синтезу та спікання (4—8 год), а також значно кращу

температурну стабільність властивостей. Зокрема, температурний коефіцієнт діелектричної проникності (τ_ϵ) для $CoNb_2O_6$ становить $-30 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ на відміну від $MgNb_2O_6$, для якого $\tau_\epsilon = -70 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [2, 3]. Тому ніобати кобальту та цинку є перспективними сполуками для створення нових термостабільних діелектричних НВЧ-матеріалів.

Відомо, що бінарні ніобати типу MNb_2O_6 мають кристалічну структуру колумбіту AB_2O_6 , яка утворена з нескінченних зигзагоподібних ланцюгів кисневих октаєдрів, сполучених спільними ребрами [4]. Для цієї структури характерно упорядкування катіонів, що знаходяться в середині кисневих октаєдрів у позиціях А і В. Таке впорядкування може приводити до зниження діелектричних втрат у колумбіті, що є характерним для багатьох впорядкованих структур [5]. У невпорядкованому або частково впорядкованому стані окремі позиції (як А, так і В) можуть бути розподілені між йонами M^{2+} і Nb^{5+} [4], що спричиняє внутрішні напруженості кристалічної ґратки і тим самим призводить до росту діелектрич-

них втрат. Тому слід очікувати, що як розмір йона M^{2+} , так і співвідношення концентрації M та Nb впливатиме на особливості кристалічної структури колумбіту і, як наслідок, — на електрофізичні властивості матеріалу, зокрема, на величину діелектричних втрат у НВЧ-діапазоні.

Необхідно відмітити, що отримання однофазних колумбітів MNb_2O_6 значною мірою залежить від умов синтезу. Наприклад, у випадку $MgNb_2O_6$ навіть при високих температурах термообробки ($>1100^\circ C$) синтезований колумбіт містить проміжні продукти реакцій, зокрема $Mg_4Nb_2O_9$, що не дозволяє отримувати матеріали із заданими властивостями [6]. Проте, на відміну від ніобату магнію, дані щодо утворення ніобатів кобальту зі структурою колумбіту ($CoNb_2O_6$) та цинку ($ZnNb_2O_6$) у літературі відсутні.

Тому метою даної роботи було вивчення фазових перетворень при синтезі $CoNb_2O_6$ і $ZnNb_2O_6$ та дослідження впливу часткової нестехіометрії по кобальту та цинку на фазовий склад, кристалічну структуру та електрофізичні властивості матеріалів систем $Co(Zn)_{1+x}Nb_2O_{6+x}$.

Ніобати кобальту та цинку зі структурою колумбіту отримували методом твердофазних реакцій, використовуючи особливо чисті оксиди Co_3O_4 (99.93 %), ZnO (99.95 %), Nb_2O_5 (99.9 %). Відповідні кількості вихідних реагентів змішували у водному середовищі впродовж 4 год, використовуючи вібротлин. З висушених порошоків пресували заготовки циліндричної форми. Термообробку заготовок проводили в інтервалі температур $20\text{—}1400^\circ C$ впродовж 4 год. Для синтезу полікристалічних матеріалів шихту, що пройшла попередню термообробку при $1100\text{—}1200^\circ C$, подрібнювали у вібротлині та запресовували у заготовки, які спікали при $1350\text{—}1400^\circ C$. Фазовий склад, кристалографічні параметри, мікроструктуру зразків після термообробки вивчали за допомогою методів рентгенівського дифракційного аналізу, електронної мікроскопії. Діелектричні параметри синтезованих матеріалів досліджували на частоті 10 ГГц методом діелектричного резонатору.

Згідно з даними рентгенівського дифракційного аналізу фазових перетворень, при отриманні колумбітів з оксидів цинку та кобальту в системах $ZnO\text{—}Nb_2O_5$, $Co_3O_4\text{—}Nb_2O_5$ процес проходить двома різними шляхами, а саме, синтез $ZnNb_2O_6$ при взаємодії оксидів цинку та ніобію проходить за однією стадією, без проміжних про-

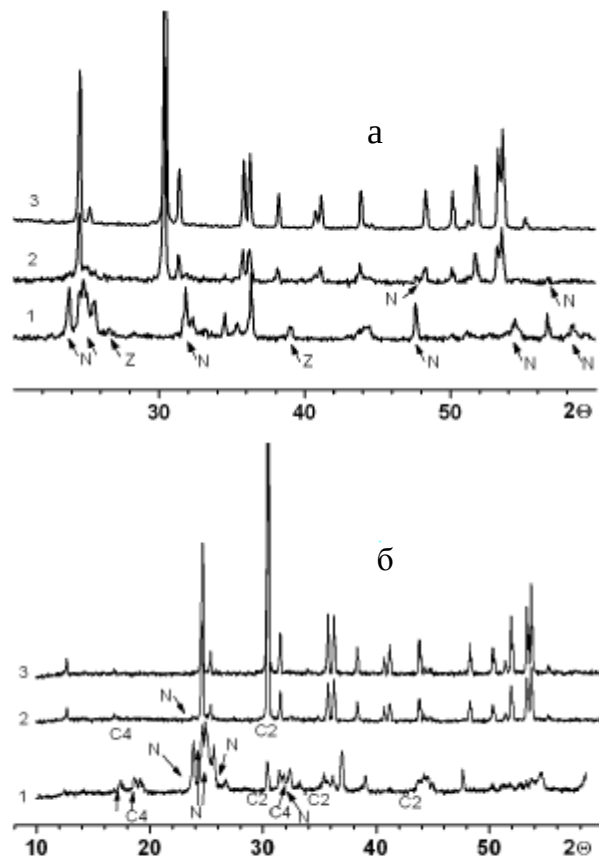
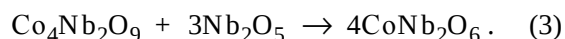
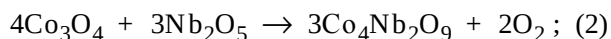
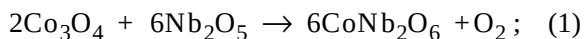


Рис. 1. Фазові перетворення в системах: $ZnO\text{—}Nb_2O_5$ при 500 (1), 700 (2), $800^\circ C$ (3), Z — ZnO , N — Nb_2O_5 (а); $Co_3O_4\text{—}Nb_2O_5$ при 800 (1), 1000 (2), $1100^\circ C$ (3), $C2$ — $CoNb_2O_6$, $C4$ — $Co_4Nb_2O_9$, N — Nb_2O_5 (б). Синтез проводився на повітрі протягом 4 год.

дуктів у межах $500\text{—}800^\circ C$. І вже при $800^\circ C$ отримують однофазний продукт (рис. 1, а). Натомість синтез $CoNb_2O_6$ супроводжується утворенням проміжних продуктів. У температурному інтервалі $700\text{—}900^\circ C$ (реакція (1)) паралельно з основною фазою утворюється фаза $Co_4Nb_2O_9$ (реакція (2)), яка при подальшому підвищенні температури реагує з рештою оксиду ніобію (реакція (3)), утворюючи однофазний продукт. Таким чином, формування кінцевого однофазного продукту відбувається вище $1100^\circ C$:



При дослідженні систем нестехіометричних колумбітів цинку $Zn_{1+x}Nb_2O_{6+x}$ та кобальту

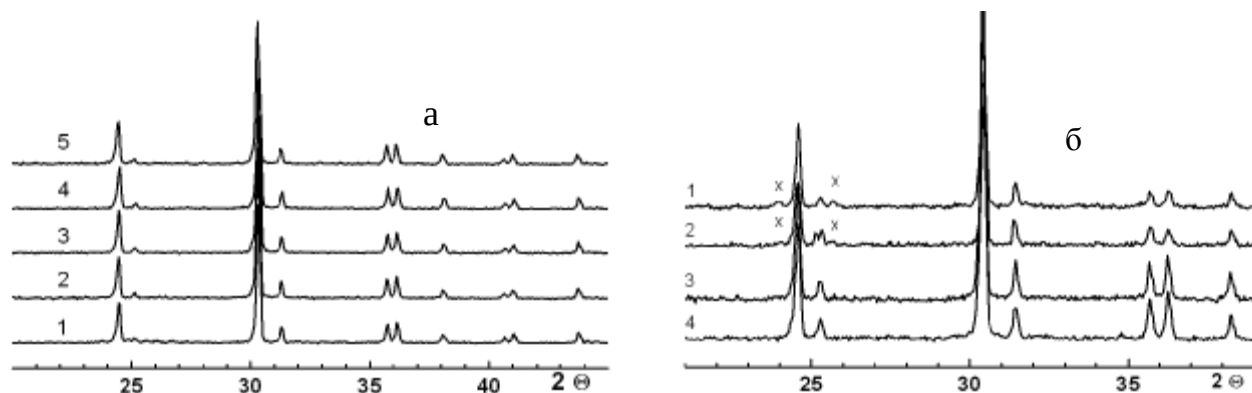


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми полікристалічних матеріалів систем: $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ для значень x : 0 (1), 0.005 (2), 0.01 (3), 0.03 (4), 0.04 (5), температура та час термообробки $1150^\circ\text{C}/4$ год (а); $\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ для значень x : 0.05 (1), 0.03 (2), -0.03 (3) і -0.05 (4), X — Nb_2O_5 , температура та час термообробки $1150^\circ\text{C}/6$ год (криві 1, 2) і $1150^\circ\text{C}/1$ год (криві 3, 4) відповідно.

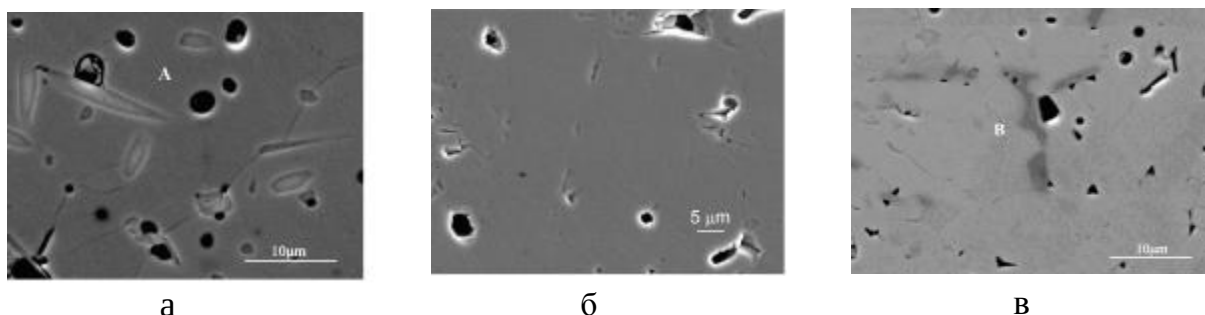


Рис. 3. Мікрофотографії полірованої поверхні шліфів кераміки при: $x < 0$ (а), $0 \leq x \leq 0.03$ (б), $x \geq 0.03$ (в); А — Nb_2O_5 , В — $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Спікання зразків проводили на повітрі впродовж 4 год.

$\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ було помічено, що в системі з кобальтом при зменшенні його кількості відносно до стехіометричного складу, тобто при $x < 0$, у зразках, крім основної матричної фази колумбіту, на рентгенівських дифрактограмах спостерігаються рефлекси оксиду ніобію, що непрореагував у результаті реакції (рис. 2, б, криві 1, 2), кількість якого збільшувалася при зменшенні кількості кобальту. Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими за допомогою мікроструктурного аналізу (рис. 3, а). В діапазоні значень $0 \leq x \leq 0.03$ визначено можливість існування області гомогенності (рис. 3, б). При подальшому збільшенні кількості кобальту, тобто при $0.03 \leq x \leq 0.05$ у системі спостерігається поява додаткової фази, збагаченої кобальтом (рис. 3, в). У результаті проведеного EDS-аналізу цих областей було визначено, що складу цієї фази відповідає сполука $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. У системі $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$, як і в системі з кобальтом, за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу та аналізу мікрострук-

тури було визначено межі існування області гомогенності. При збільшенні кількості цинку в межах $0 \leq x \leq 0.005$ у кераміці присутня тільки основна матрична фаза ZnNb_2O_6 (рис. 4, а, б), а вже при подальшому відхиленні від стехіометрії в область більших значень x , тобто збільшенні кількості цинку, спостерігається, як і в кобальтовій системі, поява додаткової збагаченої цинком фази (рис. 4, в). Однак найбільш щільні зразки були отримані у складі $x = 0.01$. Низька щільність кераміки при $x = 0$ пов'язана з випаровуванням цинку з кераміки і відхиленням складу від стехіометрії, а низька щільність при $0 \leq x \leq 0.005$ зумовлена появою додаткової фази, збагаченої цинком (рис. 4).

Результати вимірювань діелектричних властивостей матеріалів систем $\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ та $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ вказують на те, що у вивченому інтервалі концентрації величина співвідношення $\text{Co}(\text{Zn})/\text{Nb}$ практично не впливає на значення діелектричної проникності (ϵ), що змінюється в

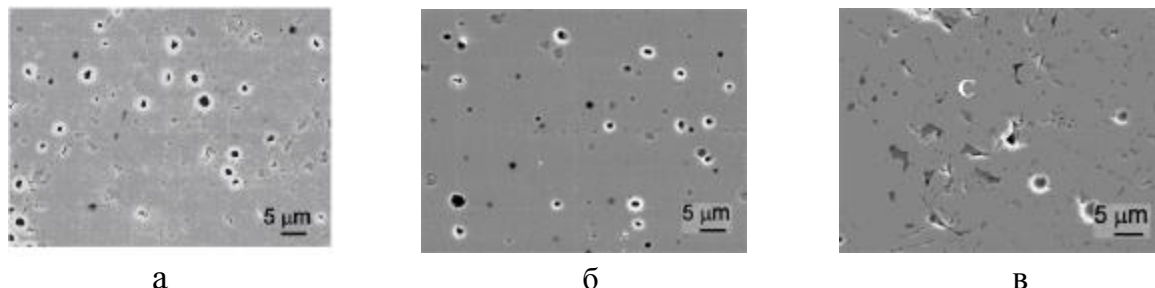


Рис. 4. Мікрофотографії полірованої поверхні шліфів кераміки системи $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ при $x = 0$ (а), $x = 0.01$ (б), $x = 0.04$ (в); С — Zn-збагачена фаза. Спінання зразків проводили на повітрі впродовж 4 год.

межах 20—21 та 22—23 відповідно.

Для усіх складів кобальтової системи при $x < 0$ були отримані відносно низькі значення добротності ($Q \cdot f < 2000$ ГГц), що пов'язано з присутністю в матеріалах фази Nb_2O_5 . У випадку $x > 0$ величина добротності монотонно спадала зі зменшенням співвідношення Nb/Co, це пов'язано з появою додаткової фази $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, що приводить до росту внутрішніх напруженостей кристалічної ґратки (рис. 5, а). Найвищі значення добротності

($Q \cdot f = 8200$ ГГц) були отримані в стехіометричному CoNb_2O_6 . Значення температурного коефіцієнта діелектричної проникності (τ_ϵ) залишалося незмінним ($+130 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$) при $x < 0$ ($\text{Nb}/\text{Co} > 2$) і дещо зменшувалося зі збільшенням дефіциту ніобію ($x > 0$) від $+150 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ у стехіометричному CoNb_2O_6 до $+130 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ у $\text{CoNb}_{1.9}\text{O}_{5.75}$ ($x = 0.05$).

У цинковій системі величина електричної добротності проходить через максимум при $x = 0.01$ (рис. 5, б). Високі значення в межах $0 \leq x \leq 0.01$ можуть бути пов'язані з підвищенням густини кераміки, а зниження добротності при $x > 0$ — з впливом додаткової фази, збагаченої цинком. Таким чином, основний вклад у величину діелектричних втрат у досліджених матеріалах цинкової системи вносять дефекти, що пов'язані з дефіцитом цинку в кристалічній структурі ZnNb_2O_6 . А часткове випаровування цинку, при невеликому його надлишкові ($x = 0.01$), покращує спікання кераміки та, як наслідок, приводить до підвищення її електричної добротності.

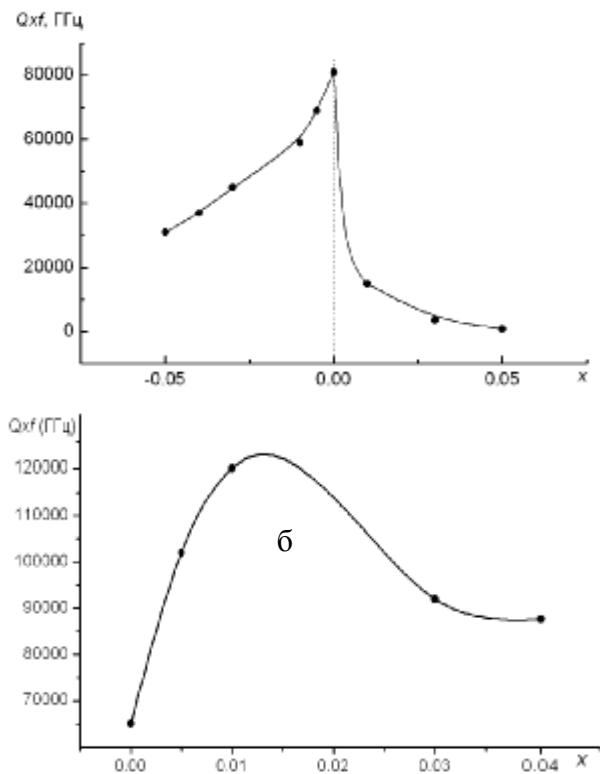


Рис. 5. Залежності добротності ($Q \cdot f$) відносно x у матеріалах систем $\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ (а) та $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ (б); $f = 10$ ГГц.

РЕЗЮМЕ. Исследован процесс получения колумбитов цинка и кобальта. Показано, что синтез CoNb_2O_6 и ZnNb_2O_6 происходит по-разному: цинкосодежащего колумбита — в одну стадию, а кобальтсодержащего — с параллельным образованием фазы корунда $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. В системах $\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ и $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ установлена возможность существования области гомогенности в узком концентрационном диапазоне. Показано влияние примесных фаз на электрофизические свойства изученных систем.

SUMMARY. The formation of zinc and cobalt columbites has been studied. It has been shown that the synthesis of CoNb_2O_6 and ZnNb_2O_6 goes in a different way: zinc columbites are formed in a single stage whereas the formation of cobalt containing columbites is accompanied by the parallel growth of the corundum-like phase $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

In the systems $\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ and $\text{Zn}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_{6+x}$ the possibility of the existence of the homogeneity region has been shown within a narrow concentration range. The effect of secondary phases on the electrophysical properties of studied systems has also been shown.

1. Wersing W. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -1996. -1. -P. 715—731.
2. Fiedziuszko S.J., Hunter I.C., Itoh T. et al. // IEEE

Trans. Microwave Theory Tech. -2002. -50, № 3. -P. 1188—1192.

3. Zhang Y.C., Wang J., Yue Zh.X. et al. // Ceram. int. -2004. -30. -P. 87—91.
4. Dos Santos C.A., Zawislak L.J., Antonietti V. // J. Phys.: Condens. Matter. -1999. -11. -P. 7021—7033.
5. Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -81, № 3. -P. 67—676.
6. Ananta S., Brydson R.N., Thomas W. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -19. -P. 355—362.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 07.11.2008

УДК 548.736.4

Ю.Я. Луцишин, Я.О. Токайчук, Р.Є. Гладішевський, Р. Черни, Я.М. Каличак

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ *

Рентгенівським методом монокристалу визначено кристалічну структуру сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$: новий тип структури, символ Пірсона $hP84\text{-}4$, просторова група $P6_3/mcm$, $a=13.0605(12)$, $c=9.0535(8)$ Å, $Z=4$. У структурі ікосаедри навколо атомів осмію $[\text{OsAl}_{10}\text{Sm}_2]$, з'єднані гранями, ребрами та вершинами, формують тримірний каркас. В утворених вздовж осей шостого порядку 6_3 великих гексагональних каналах знаходиться частина атомів самарію. Їхні зміщення з ідеального положення описано частковим розщепленням правильної системи точок $2a$. Близькоспорідненими структурними типами є $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ та $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$, які відрізняються ступенем заповнення каналів.

У системі $\text{Sm}\text{—Os—Al}$ відомі дві сполуки з великим вмістом алюмінію: $\text{Sm}_3\text{Os}_4\text{Al}_{12}$ (63 % ат. Al) [1] і $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$ (75 % ат. Al) [2]. Сполука $\text{Sm}_3\text{Os}_4\text{Al}_{12}$ кристалізується з гексагональною структурою типу $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ [3], символ Пірсона $hP38$, просторова група $P6_3/mmc$, параметри елементарної комірки $a=8.861(2)$, $c=9.585(2)$ Å. Згідно з роботою [2], структура сполуки $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$ відповідає гексагональному типу $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$, символ Пірсона $hP90\text{-}8.63$ (для прототипу), просторова група $P6_3/mcm$, $a=13.058(2)$, $c=9.063(1)$ Å. Цей структурний тип є близькоспорідненим до типу $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$ (просторова група $P6_3/mcm$) [4]; вони характеризуються частково заповненими положеннями атомів ітрію та алюмінію вздовж кристалографічної осі z . Для сполуки $\text{Sm}_{7+x}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61+y}$ досі були визначені лише параметри елементарної комірки на основі рентгенівських порошкових даних. Метою цієї роботи було повне вивчення кристалічної структури згаданого тер-

нарного алюмініду рентгенівським методом монокристалу.

Монокристал призматичної форми вибрано зі сплаву складу $\text{Sm}_{10}\text{Os}_{15}\text{Al}_{75}$. Зразок синтезовано електродуговою плавкою вихідних компонентів (чистота металів: $\text{Sm} \geq 99.996$, $\text{Os} \geq 99.9$, $\text{Al} \geq 99.999$ % мас.) в атмосфері аргону. Для забезпечення гомогенності зразок переплавляли двічі. Масив рентгенівських дифракційних даних монокристалу отримано на дифрактометрі STOE IPDS II (проміння MoK_α , графітовий монохроматор), оснащеному детектором Imaging Plate. Структуру розшифровано прямими методами в просторовій групі $P6_3/mcm$ із використанням програми SHELXS-97 [5]. Уточнення координат, анізотропних параметрів коливання атомів і коефіцієнтів заповнення їхніх положень здійснено за допомогою програми SHELXL-97 [5]. Корекцію на поглинання проведено аналітичним методом [6], враховуючи розмір і форму кристалу ($\mu = 37.994 \text{ мм}^{-1}$). Крис-

* Роботу виконано в рамках гранту Міністерства освіти та науки України № 0106U001300.

Т а б л и ц я 1

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$

Відносна маса формульної одиниці M_r	1276.02	Кількість відбить: заміряних, незалежних, із $F > 2\sigma(F)$	9529 656, 564
Структурний тип	власний	Фактор достовірності усереднення R_{int}	0.1094
Символ Пірсона	$hP84-4$	Інтервал h, k, l	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -11 \leq l \leq 11$
Просторова група	$P6_3/mcm$	Інтервал θ , град	3.12—28.95
Параметри елементарної комірки, Å:	a 13.0605(12) c 9.0535(8)	Програма для розшифровки/уточнення	SHELX-97
Об'єм комірки V , Å ³	1337.4(2)	Уточнення на основі	F^2
Кількість формульних одиниць Z	4	Фактори достовірності: R , wR , S	0.0952, 1.529
Густина D_x , г·см ⁻³	6.337	Кількість відбить, використаних для уточнення структури	656
Дифрактометр	STOE IPDS II	Кількість уточнених параметрів	43
Проміння, довжина хвилі λ , Å	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073	Вагова схема	$w = 1/[(\sigma F_o)^2 + 124.5P]$, де $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Коефіцієнт абсорбції μ , мм ⁻¹	37.994	Різниця електронна густина,	
Розміри кристалу, мм	0.031×0.031×0.051		
Колір кристалу	сірий з металічним блиском		
Метод сканування	ф-обертання		
Абсорбція	аналітичний метод		

Т а б л и ц я 2

Координати, параметри коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ (власний тип, символ Пірсона $hP84-4$, просторова група $P6_3/mcm$, $a=13.0605(12)$, $c=9.0535(8)$ Å)

Атом	ПСТ	x	y	z	U_{eq} , Å ²	КЗП
Sm1	6g	0.39242(14)	0	1/4	0.0055(4)	1
Sm2	4e	0	0	0.197(8)	0.007	0.055(10)
Sm3	2a	0	0	1/4	0.007	0.89(2)
Os	12i	0.20311(4)	0.40622(8)	0	0.0041(3)	1
Al1	12k	0.2058(7)	0	0.0302(9)	0.0035(16)	1
Al2	12k	0.6168(6)	0	0.1023(9)	0.0074(15)	1
Al3	12j	0.1668(7)	0.2866(8)	1/4	0.0059(17)	1
Al4	12j	0.2752(8)	0.5249(7)	1/4	0.0085(18)	1
Al5	12i	0.5893(4)	0.1786(8)	0	0.0161(19)	1

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	0.0042(6)	0.0057(10)	0.0072(9)	0.0029(5)	0	0
Os	0.0039(3)	0.0040(5)	0.0043(4)	0.0020(2)	0.0008(4)	0
Al1	0.005(3)	0.002(3)	0.002(4)	0.0011(16)	-0.004(3)	0
Al2	0.010(3)	0.005(4)	0.005(4)	0.003(2)	-0.001(3)	0
Al3	0.008(4)	0.005(4)	0.007(4)	0.004(3)	0	0
Al4	0.009(5)	0.008(4)	0.010(5)	0.005(4)	0	0
Al5	0.017(3)	0.018(5)	0.014(5)	0.009(2)	-0.005(4)	0

талогографічні дані стандартизовано за допомогою програми STRUCTURE TIDY [7]. Деталі експерименту та структурного уточнення подано в табл. 1, а координати та параметри коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій — в табл. 2.

Структурне уточнення вказало на склад сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ ($Z=4$) і, загалом, підтвердило правильність моделі типу $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ ($Z=1$), однак дві (Al в 4e та 2b) з чотирьох частково зайнятих правильних систем точок виявилися незайнятими. Таким чином, у структурі дослідженого нами алюмініду самарію та осмію, на відміну від $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$, вздовж осей b_3 частково заповнені лише два положення (Sm в 4e та 2a), що дає підстави вважати $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ першим представником нового структурного типу. Елементарна комірка структури $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ зображена на рис. 1. Положення 4e (Sm3) є розщепленням правильної системи точок 2a (Sm2), що вказує на часткове невпорядкування атомів самарію вздовж кристалографіч-

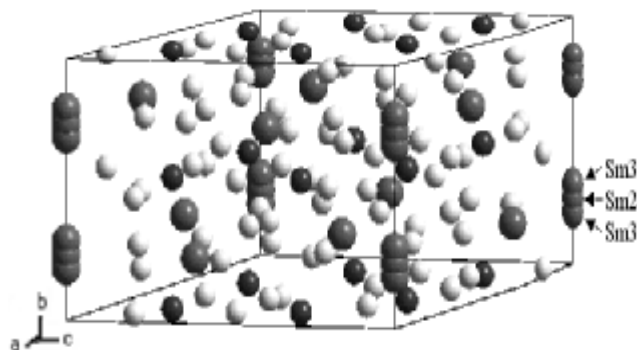


Рис. 1. Елементарна комірка структури сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ (тут і на рис. 2 атоми Sm — великі сірі кулі, Os — чорні кулі, Al — білі кулі).

ного напрямку [001], тому при уточненні структури нами використано таке зв'язування параметрів:

$$\text{KЗП}(2a) + 2\text{KЗП}(4e) = 1.$$

Міжатомні відстані в межах координаційних многогранників атомів у структурі сполуки

Т а б л и ц я 3

Міжатомні відстані в структурі сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ (власний тип, символ Пірсона $hP84$ -4, просторова група $P6_3/mcm$, $a = 13.0605(12)$, $c = 9.0535(8)$ Å)

Атоми	d , Å	Атоми	d , Å	Атоми	d , Å	Атоми	d , Å
Sm1	–2 Al3 3.109(8)	Sm3*	–2 Sm2 4.04(8)	Al1	–1 Sm3* 3.696(9)	Al3	–1 Sm1 3.109(8)
	–2 Al4 3.114(9)	Os	–2 Al5 2.5662(15)		–1 Sm2* 4.04(6)		–1 Sm3* 3.256(9)
	–2 Al1 3.147(9)		–2 Al4 2.637(4)	Al2	–1 Al1 2.609(12)		–2 Sm2* 3.291(14)
	–2 Al2 3.192(8)		–2 Al1 2.650(5)		–1 Al2 2.675(17)		–1 Al3 3.773(16)
	–2 Al2 3.221(8)		–2 Al3 2.655(5)		–2 Os 2.681(4)	Al4	–2 Os 2.637(4)
	–2 Al5 3.343(6)		–2 Al2 2.681(4)		–2 Al5 2.695(9)		–1 Al3 2.699(12)
	–4 Os 3.4226(7)		–2 Sm1 3.4226(7)		–2 Al3 2.794(10)		–2 Al5 2.734(6)
Sm2*	–3 Al1 3.08(4)	Al1	–1 Al2 2.609(12)		–2 Al4 3.132(9)		–2 Al4 2.793(14)
	–6 Al3 3.291(14)		–2 Os 2.650(5)		–1 Sm1 3.192(8)		–2 Al5 2.913(7)
	–3 Al1 3.38(5)		–2 Al3 2.742(8)		–1 Sm1 3.221(8)		–1 Sm1 3.114(9)
	–1 Sm2* 3.56(15)		–2 Al1 2.743(9)		–1 Al2 3.569(17)		–2 Al2 3.132(9)
	–3 Al1 3.65(5)		–2 Al3 2.889(8)	Al3	–2 Os 2.655(5)	Al5	–2 Os 2.5662(15)
	–3 Al1 4.04(6)		–1 Sm2* 3.08(4)		–1 Al4 2.699(12)		–2 Al2 2.695(9)
	–1 Sm3* 4.04(8)		–1 Sm1 3.147(9)		–1 Al3 2.710(16)		–2 Al4 2.734(6)
Sm3*	–6 Al3 3.256(9)		–1 Sm3* 3.344(9)		–2 Al1 2.742(8)		–2 Al4 2.913(7)
	–3 Al1 3.344(9)		–1 Sm2* 3.38(5)		–2 Al2 2.794(10)		–2 Al5 3.032(17)
	–6 Al1 3.696(9)		–1 Sm2* 3.65(5)		–2 Al1 2.889(8)		–2 Sm1 3.343(6)

* КЗП (Sm2) = 0.055(10), КЗП (Sm3) = 0.89(2).

$\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ подано в табл. 3. Як видно з рис. 2, атоми Sm знаходяться в центрах 18-, 19- та 20-вершинників $[\text{Sm}1\text{Al}_{14}\text{Os}_4]$, $[\text{Sm}2\text{Al}_{18}\text{Sm}]$ та $[\text{Sm}3\text{Al}_{18}\text{Sm}_2]$. Для атомів Os характерне ікосаедричне оточення $[\text{OsAl}_{10}\text{Sm}_2]$. Координаційне число атомів Al становить 12 або 13. У першому випадку многогранниками є ікосаедри з різним ступенем деформації $[\text{Al}1\text{Al}_7\text{Os}_2\text{Sm}_3]$, $[\text{Al}4\text{Al}_9\text{Os}_2\text{Sm}]$ та $[\text{Al}5\text{Al}_8\text{Os}_2\text{Sm}_2]$. У другому випадку 13-вершинники $[\text{Al}2\text{Al}_9\text{Os}_2\text{Sm}_2]$ і $[\text{Al}3\text{Al}_9\text{Os}_2\text{Sm}_2]$ можна розглядати як антикубооктаедри складу $[\text{AlAl}_7\text{Os}_2\text{Sm}_3]$, в яких один атом Sm заміщений парою Al_2 , або як ікосаедри складу $[\text{AlAl}_8\text{Os}_2\text{Sm}_2]$ з додатковим атомом Al.

У гексагональних структурах типів $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ ($Z=4$), $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$ ($Z=1$) [4] та $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ ($Z=1$) [2] ікосаедри навколо атомів d -елемента $[\text{TAl}_{10}\text{R}_2]$ ($T = \text{Re}, \text{Os}$; $R = \text{Y}, \text{Sm}$), з'єднані гранями, ребрами та вершинами, утворюють тримірний каркас (рис. 3). У цьому каркасі вздовж кристалографічного напрямку [001] існують великі гексагональні канали. Зазначені структурні типи відрізняються ступенем заповнення цих кана-

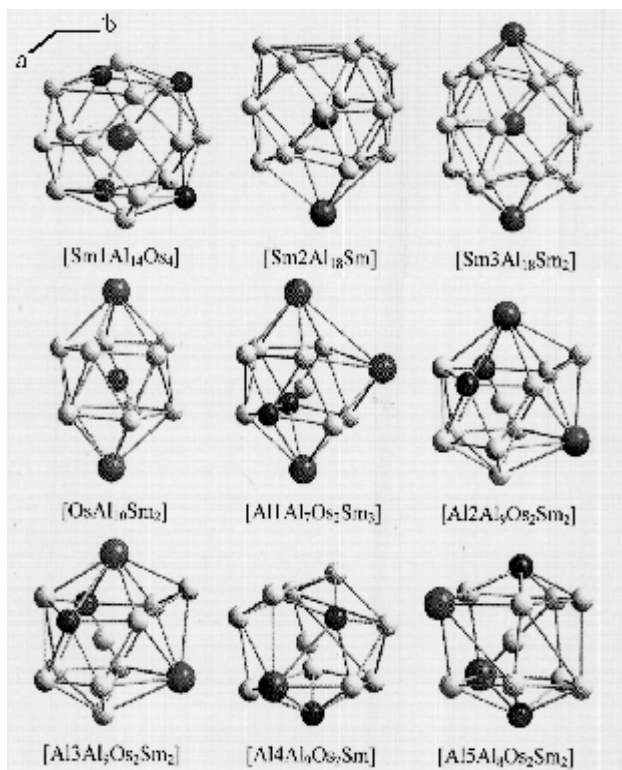


Рис. 2. Координаційні многогранники атомів у структурі сполуки $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$.

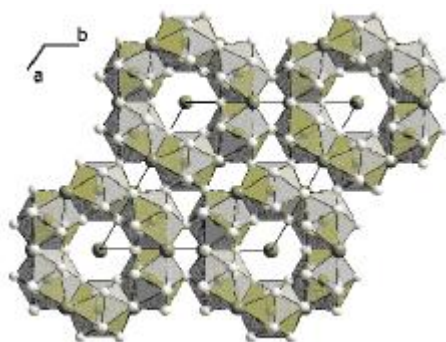


Рис. 3. Укладка ікосаедрів $[\text{TAl}_{10}\text{R}_2]$ у структурах $\text{Sm}_2\text{-Os}_3\text{Al}_{15}$, $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$ та $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ (атоми R — великі сірі кулі, T — чорні кулі, Al — білі кулі).

лів. У табл. 4 подано розподіл атомів у правильних системах точок для трьох споріднених структур (виділено положення, що знаходяться в каналах). У структурі алюмініду самарію та осмію в гексагональних каналах частково заповнені два положення (Sm в $4e$ та $2a$), тоді як у структурі алюмініду ітрію та ренію — три (Y в $4e$ та $2a$, Al

в $4e$), а алюмініду ітрію та осмію — чотири (Y в $4e$ та $2a$, Al в $4e$ та $2b$). На рис. 4 зображено розміщення атомів R та Al в каналах, сформованих атомами алюмінію.

Для трьох близькоспоріднених структур нами розрахована середня міжатомна відстань вздовж осей b_3 , з урахуванням параметру елементарної комірки c та коефіцієнтів заповнення відповідних положень. У структурі $\text{Sm}_2\text{Os}_3\text{Al}_{15}$ середня міжатомна відстань Sm—Sm становить $4.527 \text{ \AA}$ (два атоми Sm в періоді трансляції), а в $\text{Y}_{7.28}\text{Re}_{12}\text{Al}_{61.38}$ та $\text{Y}_{7.86}\text{Os}_{12}\text{Al}_{61.51}$ відстань між атомами "статистичних сумішей" $\text{Y}_{0.48}\text{Al}_{0.52}$ (2.658 атома в пері-

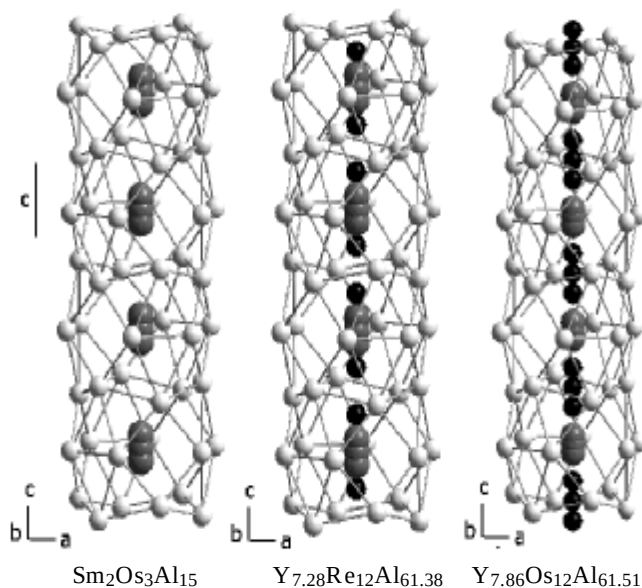


Рис. 4. Заповнення гексагональних каналів у споріднених структурах (тут і на рис. 5 атоми R — великі сірі кулі, Al — білі та чорні кулі).

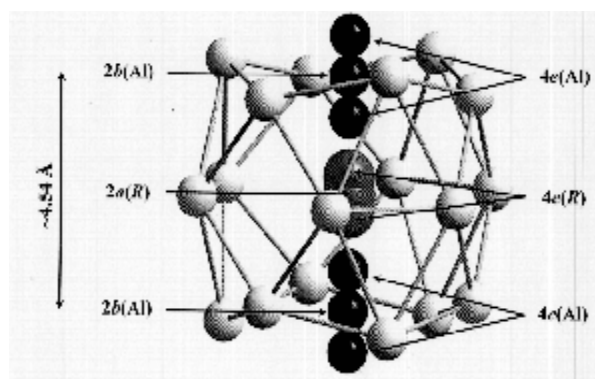


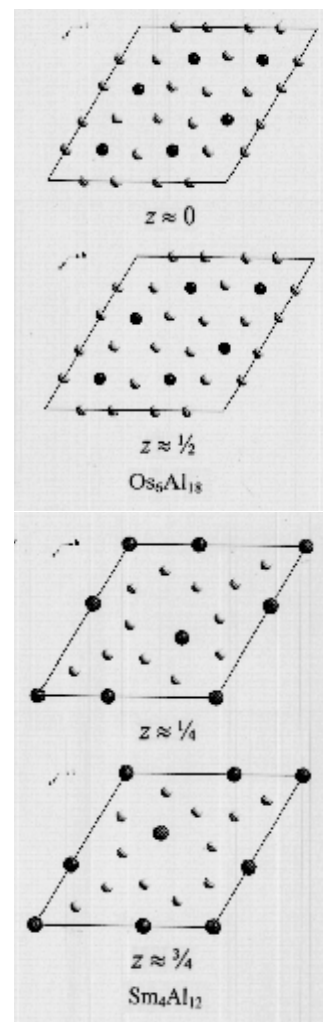
Рис. 5. Фрагмент гексагонального каналу ($1/2$ періоду трансляції c) у структурах $\text{R}_{2-x}\text{T}_3\text{Al}_{15+2x}$.

Т а б л и ц я 4

Розподіл атомів у правильних системах точок просторової групи $R\bar{6}_3/mc$ для структур $R_{2-x}T_3Al_{15+2x}$

Параметри	Структурний тип		
	$Sm_2Os_3Al_{15}$	$Y_{7.28}Re_{12}Al_{61.38}$	$Y_{7.86}Os_{12}Al_{61.51}$
Символ Пірсона	$hP84-4$	$hP88-7.34$	$hP90-8.63$
Параметри елементарної комірки:			
a , Å	13.0605(12)	13.116(3)	13.015(2)
c , Å	9.0535(8)	9.161(2)	9.030(2)
ПСТ	$12k \times 0 \times z$	$12k \times 0 \times z$	$12k \times 0 \times z$
	Al	Al	Al
	$x = 0.2058(7)$ $z = 0.0302(9)$	$x = 0.2070(2)$ $z = 0.0290(2)$	$x = 0.20120(9)$ $z = 0.0288(1)$
	Al	Al	Al
	$x = 0.6168(6)$ $z = 0.1023(9)$	$x = 0.6145(1)$ $z = 0.1007(2)$	$x = 0.61584(9)$ $z = 0.1036(1)$
	Al	Al	Al
	$x = 0.1668(7)$ $y = 0.2866(8)$	$x = 0.1643(1)$ $y = 0.2855(1)$	$x = 0.16524(8)$ $y = 0.28417(9)$
	Al	Al	Al
	$x = 0.2752(8)$ $y = 0.5249(7)$	$x = 0.2723(2)$ $y = 0.5220(1)$	$x = 0.2703(2)$ $y = 0.52548(9)$
	Os	Re	Os
	$x = 0.20311(4)$	$x = 0.20313(1)$	$x = 0.20279(1)$
	Al	Al	Al
	$x = 0.5893(4)$	$x = 0.58978(8)$	$x = 0.58992(5)$
	Sm	Y	Y
	$x = 0.39242(14)$	$x = 0.39158(7)$	$x = 0.39191(4)$
	Sm	Y	Y
	КЗП = 0.055(10) $z = 0.197(8)$	КЗП = 0.153(3) $z = 0.1969(7)$	КЗП = 0.099(2) $z = 0.2143(5)$
	—	Al	Al
	—	КЗП = 0.345(8) $z = 0.097(1)$	КЗП = 0.125(5) $z = 0.087(2)$
	—	—	Al
	—	—	КЗП = 0.506(8)
	Sm	Y	Y
	КЗП = 0.89(2)	КЗП = 0.333(4)	КЗП = 0.731(3)

оді трансляції) та $Y_{0.55}Al_{0.45}$ (3.37 атома в періоді трансляції) — 3.446 та 2.680 Å відповідно (табл. 5). Теоретичну середню міжатомну відстань нами розраховано на основі металічних радіусів атомів Al ($r=1.432$ Å), Y ($r=1.801$ Å) та Sm ($r=1.802$ Å) [8]. Для структури $Y_{7.86}Os_{12}Al_{61.51}$ середня міжатомна відстань є меншою за теоретичну; експериментально визначене заповнення каналів у цій структурі є дещо завищеним.

Рис. 6. Шари атомів у структурі сполуки $Sm_2Os_3Al_{15}$ (атоми Sm — великі сірі кулі, Os — чорні кулі, Al — білі кулі).

Як видно з рис. 5, у випадку 100 %-го заповнення правильної системи точок $2a$ атомами рідкісноземельного металу інші положення в каналах не можуть бути заповненими. Аналіз міжатомних відстаней у структурі $Sm_2Os_3Al_{15}$ (див. табл. 3) показує, що відстані від атома Sm в положенні $2a$ (Sm3) до шести атомів Al у площині (Al3), перпендикулярній до кристалографічної осі z , є дещо меншими (3.256 Å) за відстані до решти дванадцяти атомів Al (3.344 та 3.696 Å). Тому атом Sm проявляє тенденцію до зміщення вздовж осі b_3 (вздовж каналу), що приводить до "вирівнювання" міжатомних відстаней.

Т а б л и ц я 5

Розрахунок відстаней між атомами в гексагональних каналах вздовж напрямку [001] у споріднених структурах

Параметри	Структурний тип		
	Sm ₂ Os ₃ Al ₁₅	Y _{7.28} Re ₁₂ Al _{61.38}	Y _{7.86} Os ₁₂ Al _{61.51}
Кількість атомів R	2	1.278	1.858
Кількість атомів Al	—	1.380	1.512
Загальна кількість атомів N	2	2.658	3.370
Параметр комірки c, Å	9.0535	9.161	9.030
Середня міжатомна відстань c/N, Å	4.527	3.446	2.680
Теоретична середня відстань, Å	3.604	3.219	3.271

Таке зміщення моделюється частковим розщепленням положення, що і було нами зроблено для структури Sm₂Os₃Al₁₅ (4e(R)). Коефіцієнти заповнення обох положень повинні задовольняти таку умову:

$$KЗП(2a(R)) + 2KЗП(4e(R)) \leq 1,$$

причому $KЗП(4e(R)) \leq 1/2$.

Стосовно правильної системи точок 2b, зайнятої атомами Al у структурі Y_{7.86}Os₁₂Al_{61.51} повинна виконуватися умова:

$$KЗП(2a(R)) + KЗП(2b(Al)) \leq 1.$$

Це положення може бути частково розщепленим (4e(Al)), як у структурі Y_{7.86}Os₁₂Al_{61.51}: з іншого боку, введення правильної системи точок 4e(Al) можна розглядати як подальше розщеплення положення 2a(R) або часткове заміщення атома R на пари Al₂, як у структурі Y_{7.28}Re₁₂Al_{61.38}. При цьому повинна задовольнятися умова:

$$KЗП(2a(R)) + 2KЗП(4e(R)) + KЗП(4e(Al)) \leq 1,$$

причому $KЗП(4e(R)) \leq 1/2$ та $KЗП(4e(Al)) \leq 1/2$. Таким чином, зазначеним вимогам щодо коефіцієнтів заповнення положень у гексагональних каналах відповідають структурні типи Sm₂Os₃Al₁₅ та Y_{7.28}Re₁₂Al_{61.38}, що описуються загальною формулою R_{2-x}T₃Al_{15+2x}.

Структуру сполуки Sm₂Os₃Al₁₅ можна також розглядати як укладку шарів атомів складів Sm₄Al₁₂ і Os₆Al₁₈. Вони чергуються в співвідношенні 1:1 вздовж кристалографічного напрямку [001] і склад сполуки виводиться як 4Sm₂Os₃Al₁₅ = 2Sm₄Al₁₂ + 2Os₆Al₁₈ (рис. 6).

Отже, особливістю розглянутих структур є наявність гексагональних каналів, побудованих з ікосаедрів [TA₁₀R₂]. Канали заповнені атомами R (та Al), неупорядковане розміщення яких описано частковим розщепленням кристалографічних положень.

РЕЗЮМЕ. Рентгеновским методом монокристалла определена кристаллическая структура соединения Sm₂Os₃Al₁₅: новый тип структуры, символ Пирсона hP84-4, простран-

ственная группа P6₃/mcm, a = 13.0605 (12), c = 9.0535(8) Å, Z = 4. В этой структуре икосаэдры вокруг атомов осмия [OsAl₁₀Sm₂] соединены гранями, ребрами и вершинами, формируя трехмерный каркас. В образованных вдоль осей шестого порядка 6₃ больших гексагональных каналах находится часть атомов самария. Их смещение от идеального положения описано частичным расщеплением правильной системы точек 2a. Близкородственными структурными типами являются Y_{7.86}Os₁₂Al_{61.51} и Y_{7.28}Re₁₂Al_{61.38}, которые отличаются степенью заполнения каналов.

SUMMARY. The crystal structure of the Sm₂Os₃Al₁₅ compound was determined by means of X-ray single-crystal diffraction: new type of structure, Pearson symbol hP84-4, space group P6₃/mcm, a = 13.0605(12), c = 9.0535(8) Å, Z = 4. In this structure icosahedra around the osmium atoms [OsAl₁₀Sm₂] share faces, edges and vertices to form a three-dimensional framework. Large hexagonal channels along the axes 6₃ contain additional samarium atoms. Their displacements from the ideal position are described by partial splitting of the Wyckoff position 2a. Closely related structure types are Y_{7.86}Os₁₂Al_{61.51} and Y_{7.28}Re₁₂Al_{61.38} with different occupation of the channels.

1. Niermann J., Jeitschko W. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2002. -**628**. -S. 2549—2556.
2. Niermann J., Jeitschko W. // Inorg. Chem. -2004. -**43**. -P. 3264—3270.
3. Gladyshevskii R.E., Strusievicz O.R., Cenual K., Parthe E. // Acta. Crystallogr. -1993. -**B49**. -P. 474—478.
4. Niemann S., Jeitschko W. // J. Alloys Compd. -1995. -**221**. -P. 235—239.
5. Sheldrick G.M. SHELX-97 – WinGX Version. Release 97-2. -Gottingen: University of Gottingen, 1997.
6. Stoe & Cie. X-RED and X-Area Software. -Darmstadt: Stoe & Cie, 2003.
7. Parthe E., Gelato L., Chabot B. et al. TYPIX. Stan-

dartized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. -Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. -Vol. 1-4.

8. Teatum E., Gschneidner K., Waber J. Los Alamos Report LA-2345. -Washington, D.C.: U.S. Department of Commerce, 1960.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Лабораторія кристалографії, Женевський університет, Швейцарія

Надійшла 12.11.2008

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, С.Л. Василюк

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ИОНПРОВОДЯЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЗАРЯДСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАКРОПОРИСТЫХ МЕМБРАН

Показано, что неорганические композиционные макропористые мембраны, модифицированные нанослоями ионита — гидратированного диоксида циркония, демонстрируют электрохимическую активность в растворах с высоким содержанием 1,1-зарядного электролита HCl, проявляющуюся в изменении потенциометрических чисел переноса противоионов по сравнению со свободным раствором. Предложен механизм транспорта ионов через композиционные мембраны, учитывающий перенос заряда не только через внутрипоровой раствор, но и через фазу нанослоя ионита.

Ионитовые мембраны представляют собой полиэлектролиты — хорошо набухающие пленки, несущие на полимерной матрице фиксированные заряды. Высокая плотность этих зарядов внутри макромолекулы создает так называемый пространственный заряд, который компенсируется эквивалентным числом зарядов противоположного знака — противоионами. Последние в окрестности пришитых фиксированных зарядов создают ионную атмосферу и обеспечивают электронейтральность полимера. В таких мембранах содержится также небольшое количество подвижных ионов, имеющих одинаковый знак заряда с фиксированными ионами, — ко-ионов. При контакте мембраны с разбавленным раствором электролита ко-ионы практически полностью исключаются из фазы мембраны и не участвуют в переносе тока. В этом случае проявляется эффект так называемого доннановского исключения электролита. В неорганических слабозаряженных мембранах (керамических [1—3], алюминиевых [4] или стеклянных [5, 6]) носителями заряда являются также ко-ионы — число переноса противоионов не достигает 1. Достаточно высокая зарядовая селективность таких мембран, обусловленная доннановским исключением, реализуется лишь в слабоконцентрированных растворах [7].

Таким образом, носителями заряда в мембранах являются заряды, локализованные у функциональных групп, а также ионы необменно поглощенного электролита [7—11]. Как правило, участие матрицы в транспорте ионов не рассматривается. Тем не менее при введении в макропористую матрицу ионпроводящего наполнителя возможно проявление у мембран зарядселективных свойств при достаточно высокой концентрации раствора [1, 2]. Целью данной работы является исследование механизма такого изменения.

Основой мембран была керамическая матрица ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$), плотность которой составляла $1780 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, а удельная поверхность, определенная методом тепловой десорбции азота, — $5000 \text{ м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ ($8.9\cdot 10^6 \text{ м}^2\cdot\text{м}^{-3}$). Мембраны имели трубчатую форму (внутренний диаметр — 1.5 см, толщина стенок — 1 мм).

Матрицу поэтапно заполняли гидратированным диоксидом циркония (ГДЦ). Заполнение осуществляли с использованием золь-гель метода непосредственным осаждением частиц ионообменной составляющей в объеме матрицы. Золь $\text{ZrO}_m(\text{OH})_p$ вводили в объем матрицы, последнюю обрабатывали парами NH_3 , промывали деионизированной водой и высушивали при 423 К. Для более полного заполнения пор матрицы ионообмен-

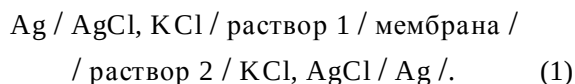
© Ю.С. Дзязько, С.Л. Василюк, 2009

ную составляющую вводили многократно — количество циклов введения ГДЦ отражает символ n . Исследовали мембраны с различной степенью заполнения. Размер пор мембран определяли при помощи ртутного порометра Promoter 2000.

Для определения анионообменной емкости по ионам Cl^- навеску образца обрабатывали раствором HCl определенной концентрации в статическом режиме на протяжении 24 ч. Мембраны промывали деионизированной водой до pH 6—7 и обрабатывали 50 см³ 0.1 М NaOH . Содержание Cl^- в элюате определяли по результатам потенциометрического титрования раствором AgNO_3 [11]. Элюат предварительно подкисляли 0.1 М раствором HNO_3 . На основании полученных результатов определяли анионообменную емкость мембран.

Потенциометрические числа переноса Cl^- и Na^+ оценивали на основе результатов определения мембранного потенциала [8]. Измерения производили при 298 К с помощью экспериментальной установки, описание которой приведено в работе [1]. В качестве электролита использовали HCl . Концентрация внешнего раствора составляла 10 моль·м⁻³, а концентрацию внутреннего раствора варьировали от 15 до 100 моль·м⁻³.

При измерении мембранного потенциала во всех случаях зарегистрирована ЭДС, возникающая в цепи:



При использовании в качестве мембраны инертной матрицы величина ЭДС уменьшалась до 0 в течение 1—2 мин, что свидетельствовало о выравнивании концентраций раствора электролита во внешнем и внутреннем растворе и, следовательно, об отсутствии селективных свойств у исследуемой мембраны. Для мембран, модифицированных ГДЦ, возникающая ЭДС стабилизировалась в течение некоторого периода на постоянном уровне.

Из полученных значений мембранного потенциала (E_m) рассчитывали числа переноса Cl^- (t_{Cl}):

$$E_m = -\frac{RT}{z_{\text{Cl}}F} \left[\ln \frac{a_{1,\text{Cl}}}{a_{2,\text{Cl}}} \pm (z_{\text{H}} - z_{\text{Cl}}) \int_{a_{1,\text{Cl}}}^{a_{2,\text{Cl}}} (1 - t_{\text{Cl},m}) d \ln a_{\pm} \right], \quad (2)$$

где $a_{1,\text{Cl}}$ и $a_{2,\text{Cl}}$ — соответственно активности про-

тивоионов в менее и более концентрированном растворе: z — заряд противоионов; индексы “+” и “-” относятся соответственно к катионам и анионам; R — универсальная газовая константа; F — константа Фарадея; T — температура; z — заряд ионов; $a_{\pm}$ отвечает активности потенциалопределяющих и ко-ионов в растворе, концентрация которого варьируется, интегрирование производится в пределах концентраций раствора, которые отвечают активностям потенциалопределяющих ионов от $a_{1,\text{Cl}}$ до $a_{2,\text{Cl}}$. Предполагается, что $a_+ = a_-$. Для 1,1-зарядного электролита в сравнительно небольшом интервале концентраций это предположение является достаточно справедливым. Знак “+” перед интегральной частью уравнения (2) соответствует случаю, когда изменяется содержание электролита в более концентрированном растворе. Если варьируется концентрация менее концентрированного раствора, знак перед интегралом изменяется на противоположный.

В нашем случае формула для нахождения чисел переноса имеет вид:

$$t_{\text{Cl},m} = 1 - \frac{z_{\text{Cl}}F}{2RT} \frac{d \left(E_m - \frac{RT}{z_{\text{Cl}}F} \ln \frac{a_{1,\text{Cl}}}{a_{2,\text{Cl}}} \right)}{d \ln a_{2,\text{Cl}}}. \quad (3)$$

Поскольку концентрация растворов является достаточно высокой, а мембраны — макропористыми, логично предположить, что зарядовая селективность последних определяется концентрацией растворов по обе стороны мембран [9]. Эффективная концентрация раствора (C_{Cl}) может быть представлена в виде $C_{\text{Cl}} = \frac{C_{1,\text{Cl}} + C_{2,\text{Cl}}}{2}$. Зависимость чисел переноса Cl^- ($t_{\text{Cl},m}$) от C_{Cl} , рассчитанная на основании данных [2], представлена на рис. 1. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что при концентрации раствора 12 моль·м⁻³ числа переноса достигают значений 0.8—0.92. В то же время для стеклянных мембран, радиус пор которых находится в нанометровом диапазоне, такие величины $t_{\text{Cl},m}$ достигаются при концентрациях 1—3 моль·м⁻³ [7].

Необходимо особо подчеркнуть, что при $C_{\text{Cl}} \rightarrow \infty$ число переноса Cl^- для исследуемых материалов несколько превышает 0.5, что указывает на зарядовую селективность мембран в области достаточно концентрированных растворов. Следует также отметить, что конвективный перенос может несколько исказить зависимости $t_{\text{Cl},m} - C_{\text{Cl}}$ вследствие чего экспериментальные числа переноса про-

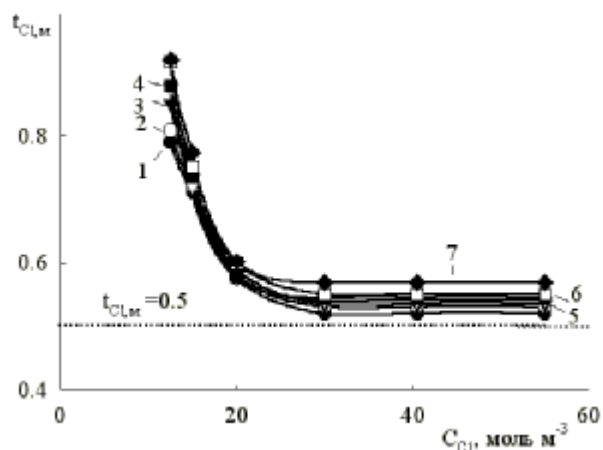


Рис. 1. Зависимость чисел переноса противоионов (СГ) от эффективной концентрации раствора. Нумерация кривых соответствует количеству циклов введения ГДЦ в матрицу.



Рис. 3. Слой ГДЦ в матрице.

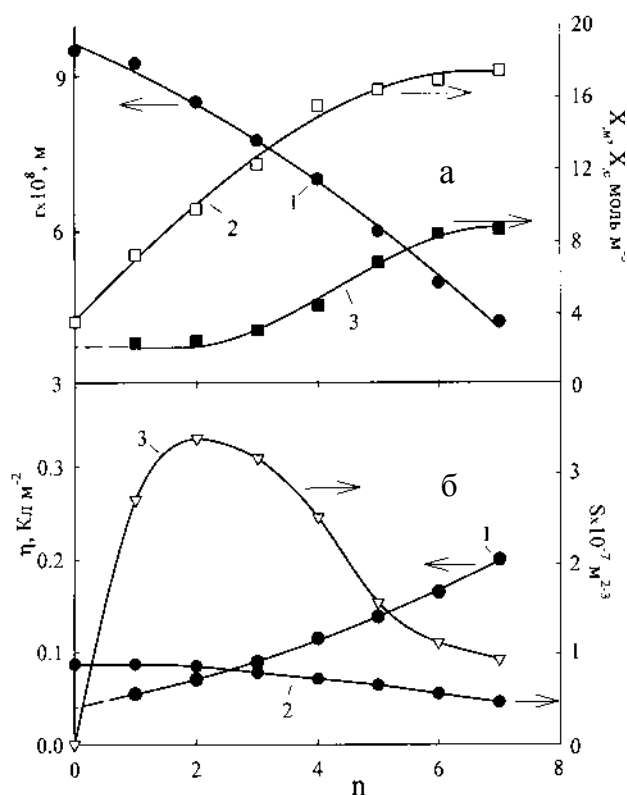


Рис. 2. Зависимости: а — радиуса пор (1), концентрации фиксированных групп, определенной сорбционным (2) и потенциметрическим (3) методами; б — плотности заряда (1), внешней (2) и внутренней (3) поверхности слоя ГДЦ от количества циклов введения ионита в матрицу.

тивоионов могут оказаться заниженными.

Значение C_{Cl} , при котором число переноса противоионов достигает 1, может быть найдено экстраполяцией кривых $t_{CLM}-C_{Cl}$. При $t_{CLM}=1$ концентрация электролита в фазе мембраны равна 0, а величина C_{Cl} , соответствующая данному значению чисел переноса, отвечает концентрации фиксированных групп. Значения концентрации фиксированных групп $X_{M,M}$ на единицу объема мембраны (здесь индекс "М" в подстрочнике после запятой указывает на то, что определение данной величины было проведено при исследовании заряд-селективных свойств мембран), оцененные таким способом, представлены на рис. 2, а.

Также оценивали концентрацию фиксированных групп $X_{M,C}$, где индекс "с" указывает на то, что определение данной величины было проведено сорбционным методом) по сорбции ионов СГ из растворов HCl, концентрация которых соответствовала $t_{CLM}=1$. Для инертной матрицы, не изменяющей число переноса противоионов, сорбцию проводили из раствора, концентрация которого отвечала идеальной селективности мембраны с однократно введенным активным компонентом. Как видно из рис. 2, а, концентрация фиксированных групп возрастала по мере введения ГДЦ в мембрану, при этом $X_{M,C} > X_{M,M}$. Данное несоответствие обусловлено, очевидно, тем, что перенос ионов в мембране определяется функциональными группами, локализованными на внешней поверхности слоя ГДЦ, в то время как сорбция осуществляется и на внешней, и на внутренней поверхности слоя (рис. 3). Иными словами, величина $X_{M,M}$ отвечает концентрации функциональных групп на внешней поверхности слоя, а раз-

ность $X_{м,с} - X_{м,м}$ — концентрации групп на внутренней поверхности.

Радиус пор (r) мембран закономерно уменьшался по мере введения ГДЦ в матрицу (рис. 2, а).

Площадь поверхности стенок пор (соответствующей внешней поверхности слоя) определяли, исходя из предположения, что форма пор близка к цилиндрической, а стенки пор являются идеально гладкими:

$$S_{\text{внешн}} = 2\pi rL, \quad (4)$$

где L — длина проводящих каналов в единице объема мембраны. Величина L была рассчитана из площади поверхности инертной матрицы и радиуса ее пор. Найдено, что $L = 1.49 \cdot 10^{13} \text{ м} \cdot \text{м}^{-3}$. Формула (2) может быть применена для мембран, содержащих ГДЦ, если длина проводящих каналов остается без изменений. Поскольку при введении ионита радиус пор уменьшается только до 41.5 нм, такое предположение следует рассматривать как вполне справедливое.

Внутреннюю поверхность слоя ($S_{\text{внутр}}$) рассчитывали так:

$$S_{\text{внутр}} = \frac{X_{м,с} - X_{м,м}}{X_{м,с}} S_{\text{внешн}}. \quad (5)$$

Полученные значения $S_{\text{внешн}}$ и $S_{\text{внутр}}$ представлены на рис. 2, б. Видно, что при поэтапном введении ГДЦ в матрицу происходит развитие внутренней поверхности слоя ($n \leq 4$). При более чем 4-кратном введении ГДЦ поры слоя зарастают и становятся недоступными для проникновения ионов.

Плотность заряда (η), определяющую параметры двойного электрического слоя (ДЭС) в порах, оценивали по формуле:

$$\eta = \frac{FX_{м,м}}{S_{\text{внешн}}}. \quad (6)$$

Зависимость η — n представлена на рис. 2, б. Видно, что по мере сужения пор плотность заряда возрастает, что обусловлено, по-видимому, шероховатостью стенок пор, с одной стороны, и увеличением кривизны поверхности — с другой.

Сделаем теперь количественную оценку влияния содержания ГДЦ в мембранах на зарядовую селективность последних. Обычно полагают, что селективность определяется концентрацией носителей заряда (противо- и ко-ионов) во внутрипоровом растворе, а также их подвижностью. При этом числа переноса проиононов определяются как

$$t_{\text{Cl,м}} = \frac{u_{\text{Cl,м}} C_{\text{Cl,м}}}{u_{\text{Cl,м}} C_{\text{Cl,м}} + u_{\text{H,м}} C_{\text{H,м}}}. \quad (7)$$

Здесь $u_{\text{H,м}}$ и $u_{\text{Cl,м}}$ — подвижность ионов во внутрипоровом растворе; $C_{\text{H,м}}$, $C_{\text{Cl,м}}$ — их концентрация. Преобразовав уравнение (7), получим:

$$\frac{1}{t_{\text{Cl,м}}} = 1 + \frac{u_{\text{H,м}} C_{\text{H,м}}}{u_{\text{Cl,м}} C_{\text{Cl,м}}}. \quad (8)$$

Из формулы (8) следует линейность зависимости $\frac{1}{t_{\text{Cl,м}}} - \frac{C_{\text{H,м}}}{C_{\text{Cl,м}}}$, угол наклона прямой к оси абсцисс при этом отвечает $\frac{u_{\text{H,м}}}{u_{\text{Cl,м}}}$, а пересечение прямой с осью ординат соответствует 1. Для определения концентрации ионов в фазе мембраны руководствовались следующими соображениями. Согласно представлениям Грэма, электрический потенциал внешней границы плотной части ДЭС (или внутренней — его диффузионной части) на границе раздела твердая фаза—раствор (ϕ_1) для 1,1-зарядного электролита равен [13]:

$$\phi_1 = \frac{2RT}{z_{\text{Cl}} F} \text{arcsch} \left(-\frac{\eta}{2AC_{\text{HCl}}^{0.5}} \right) =$$

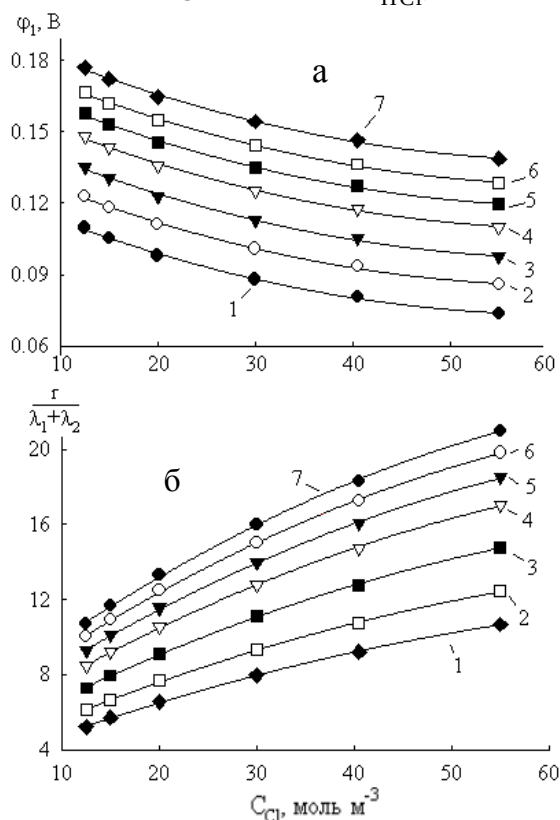


Рис. 4. Зависимости потенциала на внешней границе плотной части ДЭС (а) и $r/(\lambda_1 + \lambda_2)$ (б) от эффективной концентрации внешнего раствора.

$$= \frac{2RT}{z_{\text{Cl}} F} \ln \left[-\frac{\eta}{2AC_{\text{HCl}}^{0.5}} + \left(1 + \frac{\eta^2}{4A^2 C_{\text{HCl}}} \right)^{0.5} \right], \quad (9)$$

где $A = (2\varepsilon\varepsilon_0 RT)^{0.5} (1.88 \cdot 10^{-3} \text{ Кл} \cdot (\text{моль} \cdot \text{м})^{-0.5})$ при $T = 298 \text{ К}$; ε_0 — диэлектрическая постоянная; ε — диэлектрическая проницаемость.

Величины ϕ_1 для исследуемых мембран представлены на рис. 4, а как функции концентрации раствора. По мере увеличения содержания ГДЦ в матрице (возрастание n) и убывания концентрации внешнего раствора потенциал ϕ_1 возрастает: данные значения находятся в пределах 0.07—0.1 ($n=1$) и 0.14—0.18 ($n=7$) В, что соответствует ϕ_1 для полимерных ионселективных мембран [9]. Толщина плотной части слоя (λ_1) составляет:

$$\lambda_1 = \frac{A_2}{F(\eta^2 + 4A^2 C_{\text{HCl}})^{0.5}}. \quad (10)$$

В то же время потенциал на внешней границе диффузионного слоя (ϕ_1) равен ϕ_1/e , а так называемая приведенная толщина диффузионного слоя (λ_2), на границе которого потенциал уменьшается в e раз, рассчитывается как

$$\lambda_2 = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2e^2 N_A C_{\text{HCl}}} \right)^{0.5}, \quad (11)$$

где k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона; N_A — число Авогадро. При $C_{\text{Cl}} = 12.5$ —55 моль·м⁻³ значения λ_1 находятся в ангстремном диапазоне, а λ_2 — в нанометровом. Так называемый дебаевский радиус экранирования определяется как $\frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2}$. Если диффузионные слои перекрываются ($\left(\frac{r}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) < 1$), для расчета концентраций ионов в фазе мембраны может быть применен подход Доннана [7]. Как свидетельствуют данные рис. 4, б, диффузионные слои в порах не перекрыты, таким образом, при определении $C_{\text{H,м}}$ и $C_{\text{Cl,м}}$ необходимо учитывать объемы диффузного слоя, содержащего избыточный заряд, и нейтрального раствора, концентрация которого соответствует внешнему раствору (в нашем случае эффективной концентрации):

$$C_{\text{Cl,м}} = C_{\text{Cl}} + \frac{C_{\text{Cl,ДЭС}}^- V_{\text{ДЭС}}}{V_n}; \quad (12)$$

$$C_{\text{H,м}} = C_{\text{H}} - \frac{C_{\text{H,ДЭС}}^+ V_{\text{ДЭС}}}{V_n}, \quad (13)$$

здесь $C_{\text{Cl,ДЭС}}^-$ и $C_{\text{H,ДЭС}}^+$ отражают избыточный за-

ряд Cl^- в ДЭС; $V_{\text{ДЭС}}$ и V_n — объем ДЭС (диффузной части) и пор соответственно.

Объем пор рассчитывали по формуле:

$$V_n = \pi r^2 L, \quad (14)$$

а объем диффузной части ДЭС:

$$V_{\text{ДЭС}} = \pi L [(r - \lambda_1)^2 - \lambda_2^2]. \quad (15)$$

Значения $C_{\text{Cl,ДЭС}}^-$ и $C_{\text{H,ДЭС}}^+$ определяли аналогично:

$$C_{\text{Cl,ДЭС}}^- = \frac{\eta_{\text{Cl}}^- S_{\text{внешн}}}{\beta F}; \quad (16)$$

$$C_{\text{H,ДЭС}}^+ = \frac{\eta_{\text{H}}^+ S_{\text{внешн}}}{\beta F}, \quad (17)$$

где β — безразмерный коэффициент пористости мембраны — величина, эквивалентная удельному объему пор; η_{Cl}^- , η_{H}^+ — плотность избыточного заряда. В соответствии с теорией Гуи—Чепмена плотность избыточного заряда рассчитывается по уравнениям:

$$\eta_{\text{H,ДЭС}}^+ = AC_{\text{H}}^+ \left(e^{(-2F\phi_1)/RT} - 1 \right); \quad (18)$$

$$\eta_{\text{Cl,ДЭС}}^- = AC_{\text{Cl}}^- \left(e^{(-2F\phi_1)/RT} - 1 \right). \quad (19)$$

Зависимости концентрации ко-ионов от концентрации противоионов, рассчитанные по уравнениям (12)—(19), представлены на рис. 5. Видно, что практически для всех исследуемых мембран зависимости $C_{\text{H,м}}$ — $C_{\text{Cl,м}}$ носят линейный характер:

$$C_{\text{H,м}} = k_1 + k_2 C_{\text{Cl,м}}, \quad (20)$$

где k_1 и k_2 — эмпирические коэффициенты,

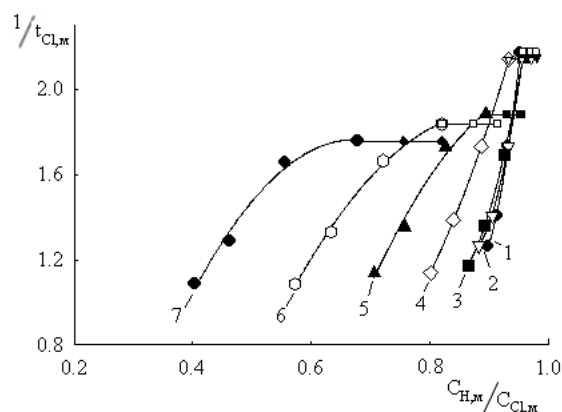


Рис. 5. Зависимости $1/t_{\text{Cl,м}}$ от $C_{\text{H,м}}/C_{\text{Cl,м}}$. Здесь и на рис. 6 нумерация кривых соответствует количеству циклов введения ГДЦ в матрицу.

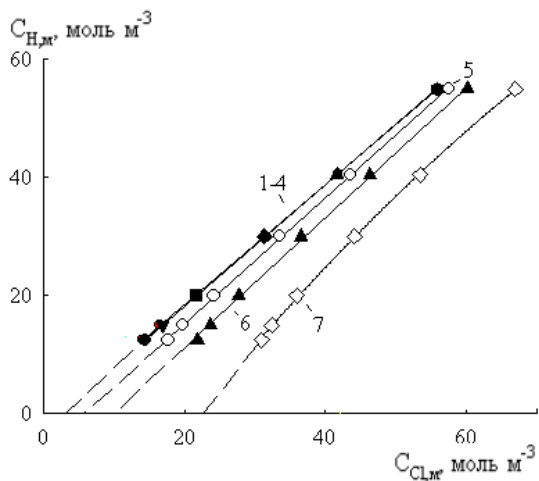


Рис. 6. Зависимость содержания ко-ионов (H^+) от концентрации противоионов (Cl^-) во внутрипоровом растворе.

причем $k_1 < 1$. Некоторое отклонение от линейности наблюдается лишь в случае семикратно заполненной мембраны. Следует отметить, что угол наклона к оси абсцисс возрастает по мере заполнения пор ГДЦ.

Из рис. 6, иллюстрирующего зависимости $\frac{1}{t_{Cl,M}}$ от $\frac{C_{H,M}}{C_{Cl,M}}$, видно, что характер зависимостей не отвечает общепринятым представлениям о переносе ионов только через фазу внутрипорового раствора, поскольку линейность зависимостей $C_{H,M} - C_{Cl,M}$ предполагает неизменность $t_{Cl,M}$. В области изменения $\frac{1}{t_{Cl,M}}$ отклонение кривых от линейности увеличивается с возрастанием концентрации, таким образом, аномальный характер зависимостей не может быть обусловлен конвекцией. Более того, расчет ϕ_1 для незаполненной матрицы дает 0.11 В при $C_{Cl} = 12.5$ моль·м⁻³ и 0.07 В при $C_{Cl} = 55$ моль·м⁻³, то есть значения, соизмеримые с потенциалом для композиционных мембран (в этом случае плотность заряда рассчитывалась с учетом $X_{m,\phi}$). Тем не менее в достаточно концентрированных растворах матрица электрохимическую активность не демонстрирует, о чем свидетельствует отсутствие мембранного потенциала.

Полученное несоответствие экспериментальных и теоретических данных можно объяснить, принимая во внимание участие ионов Cl^- , локализованных на внутренней поверхности ионита, в переносе ионов. В этом случае уравнение для расчета числа переноса противоионов можно запи-

сать следующим образом:

$$t_{Cl,M} = \frac{f_1(u_{Cl,M} C_{Cl,M}, \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl})}{f_2(u_{Cl,M} C_{Cl,M} + u_{H,M} C_{H,M}, \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl})}, \quad (21)$$

здесь $\bar{u}_{Cl}$ и $\bar{C}_{Cl}$ — соответственно подвижность и концентрация противоионов, локализованных на внутренней поверхности слоя ГДЦ.

Функции, связывающие электропроводности внутрипорового раствора и ионита, неизвестны, поэтому расчет вклада электропроводности каждого из компонентов затруднен. Тем не менее влияние проводящего слоя ионита на электропроводность системы ионит—раствор ($\kappa_{i,p}$) можно наглядно проиллюстрировать, используя, например, уравнение Бругермана для двухфазной системы [13]:

$$\left(\frac{\kappa_{u,p}}{\kappa} - 1\right) \left(\frac{\kappa_{u,p}}{\kappa} + 2\right) = m \left(\frac{\bar{\kappa}}{\kappa} - 1\right) \left(\frac{\bar{\kappa}}{\kappa} + 2\right), \quad (22)$$

где κ и $\bar{\kappa}$ — электропроводность внутрипорового раствора и ионита соответственно; m — коэффициент, отражающий объемную долю ионита в системе. Так, для наиболее заполненной мембраны ($n=7$) электропроводность слоя ионита в Cl^- -форме составляет $0.24 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ [14], объемная доля ионита — 0.82. В соответствии с уравнением (22) электропроводность системы ионит—раствор, содержащей $55 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ HCl ($\kappa = 2.2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), составляет $0.27 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Таким образом, величина $\kappa_{u,p}$ на порядок меньше κ .

Уравнение (21) может быть также представлено в виде:

$$t_{Cl,M} = (\gamma_1 u_{Cl,M} C_{Cl,M} + \gamma_2 \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl}) / [\gamma_1 C_{Cl,M} (u_{Cl,M} + k_2 u_{H,M}) + (k_1 \gamma_1 u_{H,M} + \gamma_2 \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl})], \quad (23)$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты, характеризующие вклад раствора и ионита в электропроводность системы ионит—внутрипоровый раствор. Следует отметить, что коэффициенты γ_1 и γ_2 зависят от толщины и геометрии слоя, а также от концентрации раствора, причем $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$. Так, в вышеприведенном примере вклад ионита в электропроводность системы слой ионита—раствор составляет 98.5 %.

Поскольку в интервале концентраций $12.5 - 55 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ величина $\bar{C}_{Cl}$ изменяется незначительно, можно допустить, что $\bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl}$ — величина постоянная. Учитывая, что $k_1 < 1$, $k_1 \gamma_1 u_{H,M} + \gamma_2 \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl} < \gamma_2 \bar{u}_{Cl} \bar{C}_{Cl}$. Кроме того, $\gamma_1 u_{Cl,M} C_{Cl,M} < \gamma_1 C_{Cl,M} (u_{Cl,M} + k_2 u_{H,M})$. Таким образом, зависимость числа переноса от концентрации противоионов во внут-

рипоровом растворе аппроксимируется убывающей гиперболической функцией типа $y = \frac{ax+b}{cx+b}$, где $a < c$, а $d < b$. Применяя правило Лопиталя, можно получить, что y стремится к некоторому постоянному значению a/c при $x \rightarrow \infty$. Данная функция имеет вид, аналогичный экспериментальным зависимостям $t_{Cl,M} - C_{Cl}$, что указывает на справедливость предположения об участии противоионов, локализованных на внутренней поверхности слоя ГДЦ, в переносе через мембрану. В этом случае при $C_{Cl,M} \rightarrow \infty$ ($C_{Cl} \rightarrow \infty$) число переноса противоионов будет приближаться к $\frac{u_{Cl,M}}{u_{Cl,M} + k_2 u_{H,M}}$

и отличаться от значения для свободного раствора. Таким образом, в этих условиях электрохимическую активность будут демонстрировать мембраны с высокой степенью заполнения. В то же время использование мембран с низким содержанием ГДЦ, как ожидается, будет эффективно ориентировочно до 55 моль·м³. Как свидетельствуют данные рис. 2, электрохимическая активность таких мембран обусловлена, очевидно, высокой концентрацией подвижных носителей заряда, локализованных на внутренней поверхности слоя.

Таким образом, макропористые композиционные мембраны, модифицированные ГДЦ, демонстрируют электрохимическую активность, что проявляется в изменении потенциометрических чисел переноса противоионов по сравнению со свободным раствором. Роль проводящего слоя ионита, очевидно, сводится к уменьшению электропроводности системы слой ионита—раствор, при этом возрастает вклад переноса противоионов через слой ионита.

РЕЗЮМЕ. Показано, що неорганічні композиційні макропористі мембрани, модифіковані наночастинами йоніту — гідратованого діоксиду цирконію, демонструють електрохімічну активність у розчинах з високим вмістом 1,1-зарядного електроліту HCl, яка виявляється у зміні потенціометричних чисел переносу проти-

та ко-йонів у порівнянні з вільним розчином. Запропоновано механізм транспорту йонів через композиційні мембрани, який ураховує перенос заряду не тільки через внутрішньопоровий розчин, але й через фазу наночастинок йоніту.

SUMMARY. It was shown that inorganic composite macroporous membranes, which are modified with nanolayers of ion-exchanger, namely hydrated zirconium dioxide, demonstrate electrochemical activity in solutions containing high amount of 1:1 electrolyte (HCl). The activity is manifested as a change of potentiometric transport numbers of counter- and co-ions comparing with those in free solution. The mechanism of ion transport, which takes into consideration not only intraporous solution, but also ion-exchanger nanolayer phase, has been proposed.

1. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Журн. прикл. химии. -2006. -79, № 5. -С. 778—782.
2. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -С. 26—31.
3. Szymczyk A., Fievet P., Reggiani J.C., Pagetti J. // J. Membrane Sci. -1998. -146. -P. 277—284.
4. Lint W.B.S., Benes N.E. // Ibid. -2004. -243. -P. 365—377.
5. Takagi R., Nakagaki M. // J. Membr. Sci. -1996. -111, № 1. -P. 19—26.
6. Ермакова Л.Э., Русанов А.И. // Физика и химия стекла. -2005. -31, № 1. -С. 5—17.
7. Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. -Л.: Химия, 1991.
8. Helfferich F. Ion Exchange. -New York.: Dover, 1995.
9. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. -М.: Наука, 1996.
10. Strathmann H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes. -New York: Wiley, 2004.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. -М.: Химия, 1966.
12. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975.
13. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. -Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1972.
14. Дзязько Ю.С. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 8. -С. 82—85.

О.В. Іщенко, О.А. Беда, В.Є. Діюк, В.В. Сидорчук, В.К. Яцимирський

АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, МОДИФІКОВАНЕ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ, ЯК НОСІЙ ДЛЯ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ СО

Показано, що активоване вугілля, модифіковане малеїновим ангідридом, є перспективним носієм оксидних каталізаторів окиснення СО. При нанесенні на поверхню модифікованого активованого вугілля активної фази Cu-Co-Fe-оксидного каталізатора (Cu — 90.25, Co — 4.75, Fe — 5.00 % мас.) утворюються каталітично активні системи з температурами 100 %-го перетворення СО 192—195 °С. Каталітична активність одержаних систем корелює з концентрацією та стійкістю поверхневих карбоксильних груп.

Передбачення каталітичної дії та синтез активних каталізаторів є складною проблемою. Каталізатор повинен поєднувати високу селективність з великою швидкістю утворення продуктів і зберігати ці властивості на протязі всього періоду роботи. Основним фактором, що визначає ці якості, є природа каталітично активної фази, а також матеріал носія та присутність промоторів [1, 2].

У попередніх дослідженнях було встановлено кореляцію між наявністю на поверхні носія адсорбованого СО₂ в α₂-формі (T_m = 160—190 °С) та високою каталітичною активністю нанесених Cu-Co-Fe-оксидних каталізаторів [3]. Визначений температурний інтервал десорбції СО₂ відповідає деструкції поверхневих карбоксильних груп. Була поставлена задача нанести на поверхню носія групи —COOH шляхом хімічної модифікації і дослідити вплив такої модифікації на каталітичну активність.

В якості активної фази каталізатора був взятий Cu-Co-Fe-оксидний каталізатор складу (% мас.): Cu — 90.25, Co — 4.75, Fe — 5.00 (фазовий склад: 85 % Cu₂(OH)₃NO₃, 15 % CuO), катіони кобальту та заліза заміщують катіони міді в цих фазах. Каталізатор саме такого складу показав високу активність у реакції окиснення СО [4—6].

Для дослідження було обрано активоване вугілля, що широко використовується як носій в каталізі і може бути легко підданий модифікації поверхні. Для модифікації було обрано малеїновий ангідрид (МА) — активний дієнофіль, що дозволяє очікувати приєднання його до спряжених подвійних зв'язків ароматичної системи з утворенням на поверхні двох близько розміщених карбоксильних груп.

Каталітична активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним кис-

нем вимірювалась на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Реакційна суміш складалася з 20 % О₂, 2 % СО та 78 % Н₂. Мірою каталітичної активності була температура 100 %-го перетворення СО у СО₂.

Стан хемосорбованих частинок на поверхні каталізаторів вивчався термодесорбційним методом з мас-спектрометричною (MX7304A) реєстрацією продуктів десорбції. Після проведення каталітичного експерименту зразки відразу переносилися у кварцеву кювету і знімався термодесорбційний (ТД) спектр.

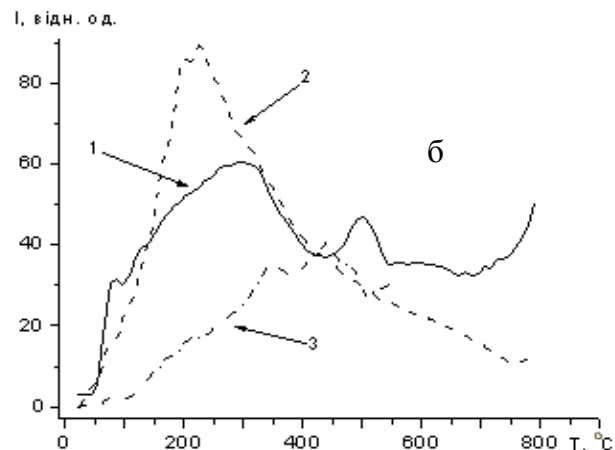
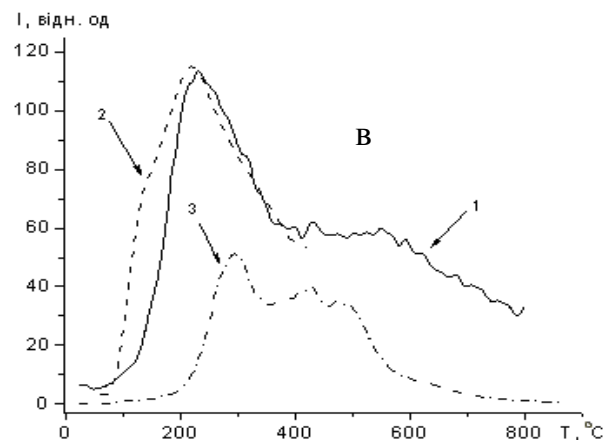
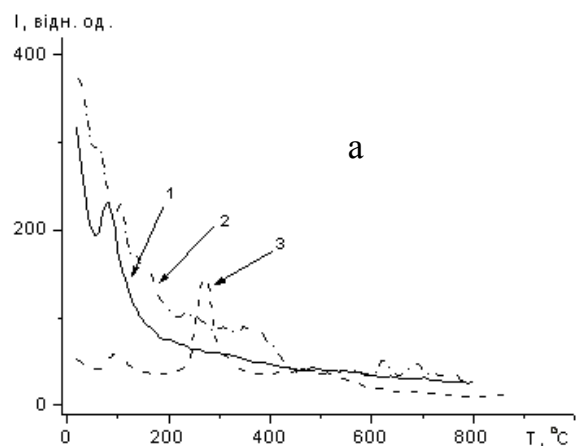
Для нанесення активної фази було взяте активоване вугілля (АВ) промислових марок КАВ, ГСГД та СКН. Відповідно вихідні зразки АВ мають такі параметри: КАВ — $S_{\text{пит}}(\text{БЕТ}) = 1350 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.41 \text{ см}^3/\text{г}$; ГСГД — $S_{\text{пит}}(\text{БЕТ}) = 2000 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.95 \text{ см}^3/\text{г}$; СКН — $S_{\text{пит}}(\text{БЕТ}) = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.47 \text{ см}^3/\text{г}$.

Усі вихідні АВ містять незначну ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/г) концентрацію поверхневих карбоксильних груп.

Модифікація АВ проводилася двома шляхами: обробка вугілля в автоклаві парою малеїнового ангідриду протягом 5 год при 200 °С. Одержані зразки позначені як КАВ@МА, ГСГД@МА та СКН@МА відповідно; обробка вугілля в автоклаві 20 %-м розчином малеїнового ангідриду в ацетоні при 200 °С впродовж 5 год. Після обробки зразки вакуумувалися протягом 6 год при 200 °С для видалення фізично адсорбованого малеїнового ангідриду.

Для усіх зразків були одержані ТД-спектри. У ТД-спектрах синтезованих носіїв і каталізаторів при температурах, менших за 500—600 °С, практично відсутній СО та фрагменти, що утворюються при розкладі малеїнового ангідриду.

Спектри зразків, модифікованих за допомогою розчину МА в ацетоні, практично не відрізнялися



ТД-спектри CO_2 : а — для вугілля КАВ: 1 – КАВ вихідне, 2 – КАВ@МА, 3 – КАВ@МА/АФ після реакції; б — для вугілля ГСГД: 1 – ГСГД вихідне, 2 – ГСГД@МА, 3 – ГСГД@МА/АФ після реакції; в — для вугілля СКН: 1 – СКН вихідне, 2 – СКН@МА, 3 – СКН@МА/АФ після реакції.

від спектрів вихідного вугілля. Ці зразки було відкинуто як такі, що не пройшли модифікацію. Між ТД-спектрами зразків, модифікованих парою МА, та спектрами вихідного вугілля спостерігалася істотна різниця (рисунок). На модифікованих АВ були синтезовані каталізатори шляхом нанесення 40 % мас. активної фази (АФ) Cu-Co-Fe -оксидного каталізатора. Була досліджена каталітична активність цих зразків та зняті термодесорбційні спектри після реакції. На рисунку наведені ТД-спектри CO_2 для одержаних каталітичних систем.

З даних, наведених на рисунку, видно, що для вугілля КАВ (рисунок, а) результатом модифікації МА є десорбція CO_2 в інтервалі температур 150–400 °С, зокрема, наявний пік при 180 °С (α_2 -форма CO_2), який відповідає деструкції поверхневих карбоксильних груп. Максимум десорбції CO_2 після реакції для КАВ@МА/АФ складає 270 °С. Температура 100 %-го перетворення для нанесеного зразка склала 192 °С.

Для вугілля ГСГД (рисунок, б) у результаті

модифікації МА з'являється інтенсивний пік α_2 -форми CO_2 при 180 °С. Десорбція CO_2 після реакції для зразка ГСГД@МА/АФ відбувається в інтервалі 150–300 °С. Температура 100 %-го перетворення склала 195 °С.

Для вугілля СКН (рисунок, в) десорбційні криві CO_2 для вихідного та обробленого малеїновим ангідридом вугілля практично не відрізняються, появи карбоксильних груп на поверхні вугілля (α_2 -форми CO_2 на ТД-спектрах) практично не спостерігається, тобто модифікація поверхні навіть у жорстких умовах не відбулася. Температура 100 %-го перетворення CO для зразка СКН@МА/АФ склала 253 °С, отже, каталітична система на основі модифікованого СКН має значно нижчу активність. Максимум швидкості десорбції CO_2 після реакції змістився у бік більш міцного зв'язування CO_2 і склав 300 °С.

Отже, показано, що поява на поверхні носія карбоксильних груп (α_2 -форма на десорбційних спектрах CO_2) призводить до зростання каталітичної активності нанесених каталізаторів на основі Cu-Co-Fe -оксидної системи. Це зростання каталітичної активності корелює зі зменшенням міцності зв'язування CO_2 , адсорбованого на активній фазі. Можна припустити, що відбувається певна координаційна взаємодія карбоксильних груп поверхні з йонами міді оксидної системи, що і впливає на міцність зв'язування CO_2 .

Таким чином, введення на поверхню носія груп $-\text{COOH}$ з певною енергією зв'язку приводить до зростання каталітичної активності нанесених Cu-Co-Fe -каталізаторів за рахунок взаємодії цих груп з активною фазою. Активоване вугілля легко піддається необхідній модифікації і може бути перспективним носієм для високоактивних оксидних каталізаторів окиснення CO . Перспективним є напрямок подальших робіт по модифікації поверхні інших носіїв з одержанням поверхневих груп $-\text{COOH}$ із необхідною енергією зв'язку з поверхневим шаром носія.

РЕЗЮМЕ. Показано, что активированный уголь, модифицированный малеиновым ангидридом, является перспективным носителем оксидных катализаторов окисления CO . При нанесении на поверхность модифицированного активированного угля активной фазы Cu-Co-Fe -оксидного катализатора ($\text{Cu} - 90.25$, $\text{Co} - 4.75$, $\text{Fe} - 5.00$ % мас.) образуются каталитически активные системы с температурами 100 %-го превращения CO 192—195 °C. Каталитическая активность полученных систем коррелирует с концентрацией и устойчивостью поверхностных карбоксильных групп.

SUMMARY. It is shown, that activated carbon modified with maleic anhydride is a prospective carrier for oxide catalysts of CO oxidation. The supporting of active phase of Cu-Co-Fe -oxide catalysts ($\text{Cu} - 90.25$, $\text{Co} - 4.75$, $\text{Fe} - 5.00$ % mas.) on modified activated carbon lead to formation of catalytically active systems with $T_{100\%} = 192-195$ °C. The catalytic activity of investigated systems is correlated with stability of surface carboxylic groups.

1. Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. -Киев, Наук. думка, 2002.
2. Zhdanov V.P. // J. Chem. Phys. -2007. -126. -074706.
3. Конгурова І.В. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2006.
4. Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздаев И.П. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -39, № 3. -С. 185—189.
5. Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2004. -Вип. 10. -С. 128—131.
6. Ischenko E.V., Yatsimirsky V.K., Dyachenko A.G. et al. // Polish J. Chem. -2008. -82. -Р. 291—297.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.10.2008

УДК 546.548.55

Т.О. Малаховська, О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУК $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ І $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$

Методом Бріджмена вирошено монокристали сполук $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ і $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$, досліджено їх деякі фізико-хімічні, електрофізичні та термоелектричні властивості. Встановлено, що зазначені тернарні халькогеніди характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС, причому сульфурвмісні аналоги мають вищі показники, ніж селєнвмісні.

За даними роботи [1] складні телуриди, які утворюються в системах $\text{Tl}-\text{Me}^{\text{IV}}-\text{Te}$, є ефективними перетворювачами теплової енергії. Водночас відомості про термоелектричні властивості їх сульфідних та селєнідних аналогів досить обмежені. З огляду на сказане, мета даної роботи полягала в одержанні та дослідженні термоелектричних властивостей монокристалів деяких тернарних сполук з конгруентним характером плавлення, що утворюються в системах $\text{Tl}-\text{Sn}-\text{S}(\text{Se})$, зокрема $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ і $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$.

Умови синтезу зазначених сполук розроблялися на основі діаграм стану систем $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{SnS}_2(\text{Se})_2$, які досліджені і описані в роботах [2, 3]. Синтез вихідної шихти здійснювали сплавленням стехіометричних кількостей елементарних компонентів високого ступеня чистоти у вакуумованих кварцевих ампулах. Максимальні температури синтезу на 50 К перевищували температури плавлення відповідних тернарних сполук. Ідентифікацію сполук здійснювали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) (ДРОН-4,

© Т.О. Малаховська, О.С. Глух, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, 2009

Т а б л и ц я 1

Параметри кристалічної ґратки сполук $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ і $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$

Сполука	Пр.гр.	Розраховані				Літературні				Поси- лання
		a, Å	b, Å	c, Å	β	a, Å	b, Å	c, Å	β	
Tl_4SnS_4	$P2_1/c$	8.247	8.113	15.164	78.9	8.395	8.280	15.398	103.7	[5]
Tl_4SnSe_4	$P2_1/c$	8.475	8.417	15.832	102.5	8.480	8.410	15.800	102.4	[6]
Tl_2SnS_3	$C12/m1$	23.037	3.851	7.388	88.5	23.030	3.834	7.379	94.1	[7]
Tl_2SnSe_3	$Pnam$	8.058	8.213	21.305	—	8.051	8.169	21.240	—	[8]

CuK α -випромінювання).

За одержаними дифрактограмами з використанням програми UnitCell [4] розраховано параметри кристалічних ґраток синтезованих сполук (табл. 1). Одержані нами результати узгоджуються із літературними [5—8].

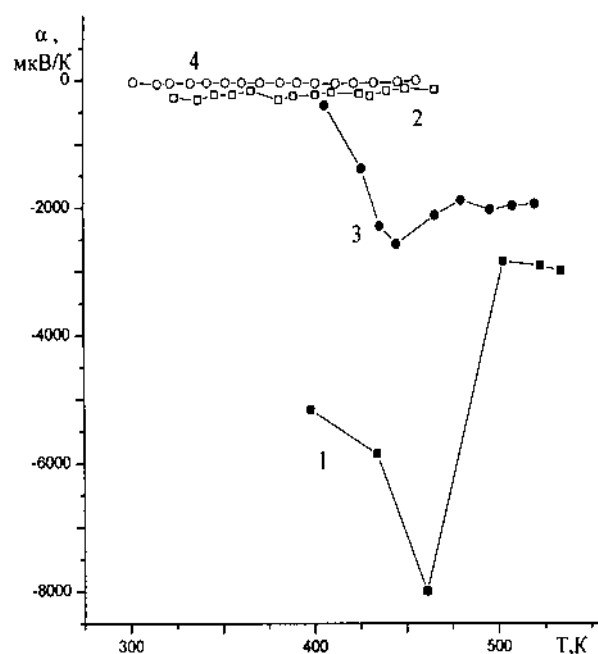
Монокристали сполук $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$, $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ вирощували спрямованою кристалізацією методом Бріджмена [9]. Ріст монокристалів проводили у спеціально підготовлених кварцевих ампулах при температурному градієнті у точці кристалізації 1.5—2.5 К/мм, швидкості переміщення фронту кристалізації — 1.2 мм/добу та швидкості охолодження в зоні кристалізації до кімнатної температури не більше 30 К/год.

Одержані монокристали сполук $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$, $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$ сірого кольору з металічним блиском, стійкі на повітрі. Максимальна довжина кристалів 15—20 мм, діаметр 7—13 мм. Температура плавлення, розраховані значення ентальпії та ентропії плавлення і густина (визначена методом гідростатичного зважування) вирощених кристалів наведені у табл. 2.

Т а б л и ц я 2

Фізико-хімічні властивості монокристалів сполук $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ і $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$

Сполука	$T_{\text{пл}}, \text{ K}$	$d, \text{ г/см}^3$			$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\text{кДж/моль}}$	$\frac{\Delta S_{\text{пл}}}{\text{Дж/моль} \cdot \text{K}}$
		експ.	рент.			
			розр.	літ. [5–8]		
Tl_4SnS_4	730	6.79	7.10	6.80	49	68
Tl_4SnSe_4	715	6.29	6.31	6.32	25	35
Tl_2SnS_3	696	6.23	6.32	6.37	40	57
Tl_2SnSe_3	732	7.15	7.20	7.27	22	30

Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС монокристалів Tl_2SnS_3 (1); Tl_2SnSe_3 (2); Tl_4SnS_4 (3) і Tl_4SnSe_4 (4).

На спеціально виготовлених монокристалічних зразках циліндричної форми ($d=7\text{—}8.5$ мм, $l=7\text{—}12$ мм) сполук $\text{Tl}_4\text{SnS}_4(\text{Se}_4)$ та $\text{Tl}_2\text{SnS}_3(\text{Se}_3)$ методом Хармана [10] у температурному інтервалі 325—550 К досліджено термоелектричні властивості. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС зазначених зразків представлена на рис. 1. Як бачимо, за даних умов тернарні халькогеніди мають високі значення коефіцієнта термо-ЕРС.

Усі досліджені тернарні сполуки характеризуються від'ємними показни-

ками α , що вказує на n -тип їх провідності. Сульфурмісні кристали за абсолютними значеннями коефіцієнта термо-ЕРС суттєво перевищують селенмісні (табл. 3), що є цілком закономірним, оскільки перші, у порівнянні з другими, мають більшу складову ковалентного характеру хімічного зв'язку та більше значення питомого опору.

Усі отримані кристали є низькоомними, їхні значення питомого опору знаходяться в межах $1\text{--}1\cdot 10^3$ Ом·м (табл. 3). Зменшення значень питомого опору при ізовалентній заміні $S \rightarrow Se$ вказує на збільшення металеві компоненти хімічного зв'язку, що добре узгоджується із зміною значень ентальпії та ентропії плавлення (табл. 2).

Т а б л и ц я 3

Термoeлектричні показники монокристалів $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$

Сполука	ρ , Ом·м (298 K)	$\alpha_{\text{макс}}$, мкВ/град	ΔE_a , eB
Tl_4SnS_4	20	–2576 (445 K)	0.31; 0.71
Tl_4SnSe_4	1.0	–97 (345 K)	0.29
Tl_2SnS_3	$9\cdot 10^3$	–8000 (461 K)	0.22; 0.5
Tl_2SnSe_3	41	–316 (380 K)	0.49; 0.87

Зміна температурної залежності електропровідності (рис. 2) засвідчує напівпровідниковий характер одержаних фаз. При цьому для Tl_4SnSe_4 у дослідженому температурному інтервалі спостерігається один домішковий рівень із значенням енергії активації $E_a=0.29$ eB, а для сполук Tl_4SnS_4 , $Tl_2SnS_3(Se_3)$ — по два домішкових рівня: 0.31 і 0.71 eB для Tl_4SnS_4 , 0.22 і 0.50 eB для Tl_2SnS_3 та 0.49 і 0.87 eB для Tl_2SnSe_3 . Власної провідності в умовах експерименту не досягнуто.

Таким чином, проведені дослідження показали, що кристали сполук Tl_2SnS_3 та Tl_4SnS_4 є перспективними термоелектричними матеріалами.

РЕЗЮМЕ. Методом Бриджмена вирощені монокристали сполук $Tl_4SnS_4(Se_4)$ і $Tl_2SnS_3(Se_3)$, дослідовані їх деякі фізико-хімічні, електрофізичні та термоелектричні властивості. Показано, що досліджувані трійні халькогеніди характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕДС,

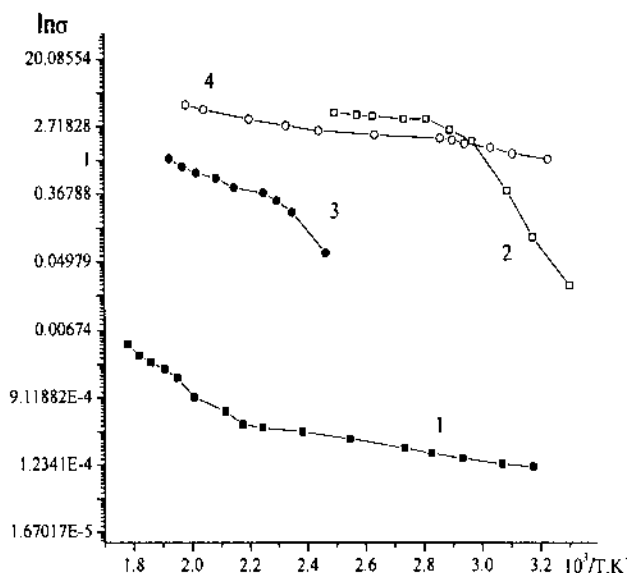


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності монокристалів Tl_2SnS_3 (1); Tl_2SnSe_3 (2); Tl_4SnS_4 (3) і Tl_4SnSe_4 (4).

причем замена селена на серу сопровождается увеличением соответствующих параметров.

SUMMARY. The $Tl_4SnS_4(Se_4)$ and $Tl_2SnS_3(Se_3)$ single crystals have been grown up by Bridgman method. The physicochemical, electrophysical and thermoelectric properties have been investigated for them. The high Seebeck coefficients of thermo-EMF were established for Tl_4SnS_4 and Tl_2SnS_3 .

1. Dichi E., Sghair M., Kra G. // Alloys and Compounds. -2008. -**458**. -P. 109—114.
2. Староста В.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Ужгород, 1984.
3. Houenou P., Eholie R. // C.R. Acad. Sc. Paris. -1976. **C283**, № 16. -P. 731—733.
4. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. // Mineralogical Magazine. -1997. -**61**. -P. 65—77.
5. Klepp K.O. // ZNBAD-39. -1984. - P. 705—712.
6. Akincho G., Houenou P., Oyetola S. et al. // J. Solid State Chem. -1991. -**93**. -P. 336—340.
7. Klepp K.O. // MOCMB 115. -1984. -P. 1133—1142.
8. Jaulmes S., Houenou P. // Mater. Res. Bul. -1980. -**15**. -S. 911—915.
9. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. -М.: Недра, 1977.
10. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. // J. Appl. Phys. -1959. -**30**, № 9. -P. 1351—1359.

УДК 544[3.032.1 + 636/638]

О.А. Боштан, В.Д. Юзькова, М.М. Ткачук, В.В. Ткач

ЗАГАЛЬНІ ПРИЧИНИ ВИНИКНЕННЯ КОЛИВАНЬ
У ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ МЕТАЛІВ В УМОВАХ ПАСИВАЦІЇ

Досліджено умови виникнення автоколивань через біфуркацію Хопфа в електрохімічній комірі n -компонентний рідкий електроліт — твердий електрод (катод), на якому відбувається l гетерогенних процесів за участю m проміжних речовин, що можуть пасивувати поверхню. Задача вирішена для одновимірного випадку з паралельними плоскими електродами в умовах активного перемішування електроліту, коли коефіцієнти дифузії компонентів системи не суттєво відрізняються один від одного, внаслідок чого товщина нерухомого подвійного електричного шару (ПЕШ) δ для всіх йонів однакова. З'ясовано, що причиною виникнення осциляцій у системі можуть бути: автокаталітичні процеси; реакції активно-пасивного переходу; наявність значних міграційних потоків йонів, що приймають участь у реакції.

Нестійкості, що ведуть до багатогранної динамічної стаціонарної поведінки електрохімічних систем у вигляді множинності стаціонарних станів, коливань струму в потенціостатичному чи потенціалу V у гальваностатичному режимі спостерігаються в електрохімічних системах із розчиненням металів, їх осадженням та електрокаталітичними процесами [1—12]. Нами здійснюється спроба дослідити роль гетерогенних реакцій на електроді і транспортних процесів у розчині при виникненні нелінійних автоколивань у системах із катодним відновленням металів.

Розглянемо n -компонентну систему, на катоді якої відбуваються l електрохімічних процесів за участю m проміжних речовин.

Щоб виключити вплив гідродинамічних збурень на поведінку системи, будемо вважати, що поблизу електрода в результаті вимушеної конвекції утворився нерухомий дифузійний шар товщиною δ . Припустимо, що границя розділу електрод — розчин є плоскою і параметри системи залежать тільки від відстані z до електрода. Вказані припущення дозволяють розбити розчин на частини: об'єм розчину, де відбувається активна штучна конвекція (концентрацію та потенціал можна вважати сталими) і нерухому частину (надалі нерухому частину за способом математичного опису будемо ділити на дифузійну та дифузну).

Точний підхід до описання електрохімічних систем полягає у використанні рівняння Пуассона до всього нерухомого шару поблизу електрода [13]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{z_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left(c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right],$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i c_i, \quad (\text{A})$$

з граничними умовами:

$$c_i(L) = c_{i0}, \quad \phi(L) = \phi_0; \quad \frac{\partial c_i}{\partial z} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} =$$

$$= \frac{1}{D_i} \sum_{k=1}^i (\eta_{i,k}) w_k = \frac{v_i}{D_i}.$$

Далі наводимо математичну модель для випадку поділу нерухомого шару на дифузійну та дифузну частини.

Дифузійна частина розчину. Дифузійний шар будемо описувати рівняннями матеріального балансу з урахуванням дифузії та міграції з використанням умови електронейтральності:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{z_i F}{RT} \frac{\partial}{\partial z} \left(c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \right],$$

$$\sum_i z_i c_i = 0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (\text{Б})$$

Граничні умови при цьому будуть:

$$c_i(L) = c_{i0}, \quad \phi(L) = \phi_0; \quad \frac{\partial c_i}{\partial z} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{z=0} =$$

$$= -\frac{1}{D_i} \sum_{k=1}^i (\eta_{i,k}) w_k = -\frac{v_i}{D_i},$$

де c , z , D_i — концентрація, зарядове число, ко-

ефіцієнт дифузії i -го компонента; ϕ — потенціал; w_k — швидкість k -го гетерогенного (електро)хімічного процесу; $\eta_{i,k}$ — стехіометричний коефіцієнт i -го компонента в k -му процесі, взятий із додатним знаком для продуктів реакції і з від'ємним для реагентів; $v_i = \sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k$ — об'єднаний потік i -го компонента, зв'язаний з гетерогенними процесами на поверхні електрода; l — кількість гетерогенних процесів на електроді.

Дифузійна частина розчину. В цій частині розчину умова електронейтральності порушується і замінюється більш загальним рівнянням Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i c_i.$$

Враховуючи теорію Штерна та Гуї-Чапмена, рівняння матеріального балансу можна замінити рівняннями розподілу Больцмана:

$$c_i(x) = c_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} [\phi(x) - \phi_0]\right). \quad (B)$$

Математичний апарат для дослідження умов виникнення нестійкості та автоколивань явищ розроблений для системи звичайних автономних диференціальних рівнянь (СЗДР) [14, 15]:

$$\frac{dX_i}{dt} = F_i(X_1, X_2, \dots, X_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (a)$$

Тому, використовуючи деякі спрощення, рівняння у частинних похідних намагаються звести до системи звичайних диференціальних рівнянь. Про відповідні гіпотези та спрощення буде вказано нижче.

Основою математичного аналізу коливних процесів і нестійкості стаціонарних станів є теорія стійкості розв'язків диференціальних рівнянь, зокрема лінійна теорія стійкості та біфуркаційний аналіз. Паралельно із системою (a) розглядається лінеаризована система в околі стаціонарного стану:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_k a_{ik} x_k, \quad i, k = 1, \dots, n, \quad (б)$$

де x_k — збурення змінних величин системи від їх стаціонарного стану X_{k0} ; $x_k = X_k - X_{k0}$; $a_{ik} = \left. \frac{\partial F_i}{\partial X_k} \right|_s$ — елементи матриці Якобі системи (a), обчислені в стаціонарному стані. Лінійна система диференціальних рівнянь (б) завжди допускає розв'язки у вигляді нормальних мод: $x_k = x_{k0} \exp(\lambda t)$. Підставляючи ці вирази у рівняння (б), отримуємо однорідну систему рівнянь відносно коефіцієнтів

x_{k0} . Ненульові розв'язки цієї системи існують при умові:

$$\begin{vmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn}-\lambda \end{vmatrix} = \sum_{j=0}^n b_j \lambda^j = 0, \quad (B)$$

$$b_n = 1.$$

Вираз (в) відомий як характеристичне рівняння.

Зміна характеру стійкості стаціонарних розв'язків СЗДР (a) відбувається лише тоді, коли одне із власних значень матриці Якобі переходить із від'ємної комплексної площини у додатну. При цьому розрізняють два випадки [15].

1. Перехід дійсного власного значення через нуль — дійсна біфуркація. Критичні (біфуркаційні) значення параметрів системи, які відповідають цій біфуркації, розділяються на точки повороту та точки розгалуження. При цьому переході виникає або зникає пара стаціонарних розв'язків а ті, які були, можуть змінювати свій характер — стійкі розв'язки можуть стати нестійкими чи навпаки. Умова виникнення дійсної біфуркації — рівність нулю якобіану (вільного члена характеристичного рівняння), обчисленого у стаціонарному стані $b_0 = \det J|_s = 0$. Остання рівність суперечить основній умові теореми про неявні функції і виконується лише для нелінійної СЗДР.

2. Якщо пара комплексно-спряжених власних значень перетинає уявну вісь (комплексна біфуркація), кількість стаціонарних станів не змінюється (матриця Якобі залишається не виродженою), проте характер стаціонарних розв'язків може змінитися: стійкий стан може стати нестійким та навпаки, і виконується теорема Хопфа, що гарантує існування періодичних розв'язків. Умова біфуркації Хопфа для біваріантної системи:

$$b_1 = \text{Tr} J|_s = a_{11} + a_{22} = 0, \quad b_0 = \det J|_s = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0;$$

для триваріантної системи:

$$b_0 = b_1 b_2, \quad b_2 > 0,$$

$$-b_2^2 b_1^2 + 4b_2^3 b_0 + 4b_1^3 - 18b_1 b_2 b_3 + 27b_0^2 > 0,$$

де $b_2 = \text{Tr} J|_s$.

У загальному випадку в точках біфуркації Хопфа виконуються наступні співвідношення: $b_n - \omega p_{n-2} = 0$, $b_{n-1} - \omega p_{n-3} = 0$, де коефіцієнти p_{n-2} і p_{n-3} обчислюються згідно з рекурентними формулами: $p_{-1} = 0$, $p_0 = 1$, $p_k = a_k - \omega p_{k-2}$, $k = 1, 2, \dots, n-2$. Вищевказані співвідношення, разом із умовами стаціонарності $F_i(X_1, X_2, \dots, X_n) = 0$, дозволяють знай-

ти $n+2$ невідомих $x_{1s}, x_{2s}, \dots, x_{ns}, \omega_0, \alpha$ (α — критичне значення параметра системи, ω_0 — квадрат уявної частини комплексного власного значення матриці Якобі), що і відповідають точці комплексної біфуркації.

Розглянемо наближення лінійності концентрації від відстані в межах нерухомого шару і його описання з допомогою СЗДР. Вважаючи, що у дифузійному шарі постійної товщини має місце лінійний розподіл концентрації, загальні рівняння (а) можна звести до СЗДР. При цьому отримаємо:

$$\frac{dc_{i0}}{dt} = \frac{2}{\delta_i} \left(np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} - np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} \right) = H_i(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m, c_{10}, c_{20}, \dots, c_{n0}), \quad (1)$$

де $np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0}$ та $np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i}$ — проекції потоку i -го компонента біля поверхні електрода і на межі дифузійний шар—об'єм відповідно; θ_j — поверхнева концентрація j -ї проміжної сполуки; c_{i0} — концентрація i -го компонента біля поверхні електрода.

Щоб знайти проекцію потоку поблизу поверхні електрода, зупинимось на умовах, що характеризують межу $x=0$. Реагуючі йони безпосередньо прилягають до електрода і знаходяться у так званому щільному шарі. Центр i -го йона віддалений від поверхні на відстань його радіуса d_i . Для простоти введемо середній радіус для усіх йонів як товщину щільного шару. Зміна в часі поверхневої концентрації i -го компонента має бути скомпенсована так званою поверхневою дивергенцією, що визначається як скалярний добуток нормального до поверхні розриву орту і різниці векторів потоку справа та зліва від площини розриву. Таким чином, рівняння балансу запишеться у вигляді:

$$\frac{dc_i^s}{dt} = -np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} + \sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k,$$

де c_i^s — поверхнева концентрація i -го компонента. Між величинами поверхневої c_i^s та об'ємної c_{i0} концентрацій у точці $x=0$ легко знайти зв'язок. Дійсно, якщо площа електрода S , то об'єм V щільного шару для даного типу йонів становить $2d_i S$, тому $c_{i0} 2d_i S = c_i^s S$ або $c_{i0} = c_i^s / 2d_i$. При цьому граничні умови для системи рівнянь, що описують процеси в електрохімічній системі, в точці $x=0$ мають вигляд:

$$2d_i \frac{dc_{i0}}{dt} = -np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} + \sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k.$$

Якщо знехтувати розмірами йонів, то дана умова запишеться як

$$np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} = \sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k. \quad (2)$$

З іншого боку, проекція потоку є сумою проєкцій дифузійного та міграційного потоків, зокрема у точках $x=\delta_i$ маємо:

$$\begin{aligned} np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} &= \left(np\vec{J}_{diff}^i \vec{OX} + np\vec{J}_{migr}^i \vec{OX} \right) \Big|_{x=0}, \\ np\vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} &= \left(np\vec{J}_{diff}^i \vec{OX} + np\vec{J}_{migr}^i \vec{OX} \right) \Big|_{x=\delta_i}. \end{aligned} \quad (3)$$

Враховуючи закон Фіка та умову лінійності концентрації у межах нерухомого шару, отри- муємо вираз для проєкції дифузійного потоку i -го компонента:

$$\begin{aligned} np\vec{J}_{diff}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} &= np\vec{J}_{diff}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} = \\ &= -\frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}). \end{aligned}$$

При наявності надлишку індиферентного електроліта у результаті знехтувано малою величиною $\frac{\partial \phi}{\partial x}$, тому міграційну складову йонів електроактивних компонентів можна не враховувати:

$$np\vec{J}_{migr}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} = -\frac{D_i z_i F}{RT} c_{ib} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=\delta_i} = 0.$$

Паралельно розглянемо інше наближення, яке враховує міграційний потік як складову струму в системі:

$$np\vec{J}_{migr}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} = -\frac{D_i z_i F}{RT} c_{ib} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=\delta_i} = \frac{t_i i}{z_i F}, \quad \sum_i t_i = 1.$$

Обидва припущення є крайніми випадками, перше з яких означає, що парціальний струм i_i по даному i -му йону переноситься лише за рахунок дифузійного потоку йонів (виконується при надлишку індиферентного електроліта для інших йонів), друге — за рахунок міграційного потоку. Це тотожно виконанню в електрохімічній системі закону Ома, що вказує на пряму пропорційність між густиною струму та градієнтом електростатичного потенціалу. Він, очевидно, має місце лише за відсутності концентраційних градієнтів. Чим більші градієнти концентрації в системі, тим значніше відрізняється від прямої пропорційності залежність між густиною струму та градієнтом потенціалу. В дійсності густина парціального струму i -го йона визначається як $i_i = z_i F J_i$ (J_i — потік i -го компонента, що обумовлений міграційним,

дифузійним та конвективним переносом), а загальна густина струму є сумою парціальних струмів: $i = F \sum_k z_k J_k$.

Зупинимось на інших можливостях опису міграційної складової потоку. У випадку лінійного розподілу концентрації рівняння Пуассона дає можливість знайти градієнт потенціалу у вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial x}(x) &= \frac{\partial \phi}{\partial x}(0) - \frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n z_i \int_0^x c_i(x) dx = \\ &= \frac{\partial \phi}{\partial x}(0) - \frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n z_i \int_0^x \left[\frac{c_{ib} - c_{i0}}{\delta_i} x + c_{i0} \right] dx = \\ &= \frac{\partial \phi}{\partial x}(0) - \frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n z_i \left[\frac{c_{ib} - c_{i0}}{\delta_i} \cdot \frac{x^2}{2} + c_{i0} x \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Однак значення градієнта потенціалу, а разом із ним міграційного потоку у точці $x = \delta$, залишається невизначеним, оскільки невідоме значення $\frac{\partial \phi}{\partial x}(0)$. Використовуючи рівняння (2) і (3), можна знайти міграційний потік у точці $x = 0$, а отже і $\frac{\partial \phi}{\partial x}(0)$:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}(0) = - \frac{RT}{c_{i0} z_i D_i F} \left[\sum_{k=1}^i \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right]. \quad (5)$$

З рівнянь (4) та (5) отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial x}(\delta) &= - \frac{RT}{z_i c_{i0} D_i F} \left[\sum_{k=1}^i \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right] - \\ &- \frac{F}{\varepsilon} \frac{\delta}{2} \sum_{j=1}^n z_j (c_{jb} + c_{j0}). \end{aligned}$$

Звідси

$$\begin{aligned} np \vec{J}_{\text{migr ox}}^i \Big|_{x=\delta_i} &= \frac{c_{ib}}{c_{i0}} \left[\sum_{k=1}^i \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) \right] + \\ &+ \frac{z_i D_i c_{ib}}{RT} \frac{F^2}{\varepsilon} \frac{\delta}{2} \sum_{j=1}^n z_j (c_{jb} + c_{j0}). \end{aligned} \quad (6)$$

Зазначимо, що припущення про лінійність концентраційного профілю у всьому нерухомому шарі, яке дало можливість звести систему до звичайних диференціальних рівнянь, розумно було інтерпретувати до випадку, коли ПЕШ складається лише із щільного шару, тобто у розчині немає просторового поділу зарядів.

Швидкості електрохімічних процесів можна представити у вигляді добутку степеневі та по-

казникової функції, де показникова складова має вигляд $\exp \left\{ \pm (E - \phi') \frac{\alpha n_i F}{RT} \right\}$ (знак “+” відповідає анодному, а “-” — катодному процесу). У випадку неелектрохімічного гетерогенного процесу показникова складова зникає, а швидкість електродного процесу стає функцією ступеня концентрацій.

Якщо врахувати, що ПЕШ складається із щільної та дифузної частини, то, використовуючи теорію Штерна і Гуї-Чепмена, в цьому випадку можна отримати спрощений математичний опис системи у вигляді СЗДР. Рівняння мають вигляд попередніх, але тепер концентрація c_{i0} означає концентрацію i -го йона на межі дифузного та дифузійного шару, а швидкості гетерогенних процесів є функціями ступенів концентрацій у щільному шарі. Концентрація йонів у щільному шарі (на межі електрод—розчин) c_i' зв'язана з їх концентраціями c_{i0} розподілом Больцмана:

$$c_i' = c_{i0} \exp \left\{ - \frac{z_i F}{RT} (\phi - \phi_0) \right\}.$$

Вивід динамічних рівнянь аналогічний попередньому, оскільки, враховуючи малу товщину дифузного шару порівняно із дифузійним, рівняння (2) можна використовувати як характеристику потоку на межі дифузного та дифузійного шарів.

На основі вищевказаного і рівняння (1) можна записати:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{i0}}{dt} &= \frac{2}{\delta_i} \left(np \vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=0} - np \vec{J}^i \vec{OX} \Big|_{x=\delta_i} \right) = \\ &= \frac{2}{\delta_i} \left(\sum_k \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) \right); \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\frac{dc_{i0}}{dt} = \frac{2}{\delta_i} \left(\sum_k \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) - \frac{t_i i}{z_i F} \right); \quad (4б)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{i0}}{dt} &= \frac{2}{\delta_i} \left(\sum_k \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) - \frac{c_{ib}}{c_{i0}} \left[\sum_{k=1}^i \eta_{i,k} w_k + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{D_i}{\delta_i} (c_{ib} - c_{i0}) \right] - \frac{z_i D_i c_{ib}}{RT} \frac{F^2}{\varepsilon} \sum_{j=1}^n z_j \left[\frac{c_{jb} - c_{j0}}{2} \delta_j \right] \right) \end{aligned} \quad (4в)$$

$$i = 1, \dots, n.$$

Нагадаємо, що останнє рівняння характеризує два випадки — кількісну характеристику міграційного потоку, виходячи з лінійного розподілу концентрації у всьому нерухомому шарі, і таку ж залежність від відстані в межах дифузійного шару.

Зміна поверхневої концентрації проміжних речовин описується так:

$$\beta_j \frac{d\theta_j}{dt} = \sum_k \gamma_{j,k} w_k = G_j(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m, c_{10}, c_{20}, \dots, c_{n0}), \quad (5)$$

де w_k — швидкість k -го гетерогенного процесу на поверхні електрода; $\gamma_{j,k}$ — стехіометричний коефіцієнт j -го компонента у k -тій реакції, взятий додатним для реагентів та від'ємним для продуктів реакції. Для випадку лінійного розподілу концентрації тільки в межах дифузійного шару у виразі всіх швидкостей (електро)хімічних гетерогенних процесів входять концентрації йонів у щільному шарі.

Потенціал на межі ПЕШ можна розглядати як незалежну змінну, розбиваючи електрохімічну систему на два диполя і враховуючи властивості зовнішнього електричного кола, або виразити потенціал, користуючись його лінійною залежністю у щільному шарі.

Перший випадок описує закон збереження заряду і показує зміну потенціалу як різницю струму системи та фарадеївського струму. Дійсно, розглядаючи випадок, коли поділ зарядів існує лише в межах щільного шару, запишемо баланс заряду для одновимірної системи: $\frac{dq}{Sdt} = i_F - i$, де i_F та i — відповідно густина струму, що викликана протіканням електрохімічних перетворень на межі електрод—розчин (фарадеївський струм) та густина струму, що протікає через металічний провідник чи електроліт; dq — приріст заряду в ПЕШ, викликаний неспівпадінням фарадеївського струму та струму системи, який іде на перебудову ПЕШ (струм зміщення).

З урахуванням вибраного напрямку вираз для фарадеївського струму можна записати так:

$$i_F = F \sum_{k=1}^l \mu_k w_k,$$

де μ_k — кількість електронів, що беруть участь у k -му процесі, взята додатною для анодних процесів і від'ємною для катодних, та дорівнює нулю для неелектрохімічних процесів.

Для знаходження густини струму в системі використовуємо поділ системи на два диполі, тоді

$$i = \frac{E_0 - E}{SR}.$$

Струм зміщення йде на перебудову (перезарядку чи дозарядку) ПЕШ, тому, використовуючи диференціальну ємність ПЕШ, маємо:

$$\begin{aligned} \frac{dq}{Sdt} &= \frac{1}{S} \frac{dq}{d(\varphi_0 - E)} \frac{d(\varphi_0 - E)}{dt} = \frac{C_d}{S} \frac{d(\varphi_0 - E)}{dt} = \\ &= F \sum_{k=1}^l \mu_k w_k - \frac{V - E}{SR}. \end{aligned}$$

Вище було зазначено, що експоненціальна складова у виразі для швидкості електрохімічного процесу має вигляд:

$$\exp\left\{\pm(E - \varphi') \frac{\alpha n_i F}{RT}\right\} = \exp\left\{\pm(E - \varphi_0) \frac{\alpha n_i F}{RT}\right\}.$$

Однак у баланс заряду входить не тільки різниця потенціалів на межі фаз електрод—розчин, але й потенціал електрода, тому виникає проблема опису додаткової змінної у часі.

Якщо зміну в часі стрибка потенціалу в дифузійному шарі вважати постійною, то часову зміну потенціалу електрода виражають так:

$$\frac{C_d}{S} \frac{dE}{dt} = \frac{V - E}{SR} - F \sum_{k=1}^l \mu_k w_k, \quad (6)$$

де в експоненціальних виразах для швидкостей процесів замість різниці потенціалів фігурує потенціал електрода E : $\exp\left\{\pm E \frac{\alpha n_i F}{RT}\right\}$.

Звернемо увагу на те, що виконання рівності $\frac{\varphi_0 - E}{d} = \frac{\partial \Psi_0}{\partial x}$ не є обов'язковим, оскільки на межі електрод—розчин градієнт потенціалу може мати розрив першого роду (зміну функціональної залежності). Якщо допустити виконання цієї рівності, то рівняння для часової зміни концентрацій компонентів не будуть містити різниці потенціалів (що наводить на думку про відпадання необхідності введення додаткової змінної у систему рівнянь), однак у швидкість електрохімічного процесу буде входити вираз

$$\begin{aligned} \exp\left\{\pm(E - \varphi_0) \frac{\alpha n_i F}{RT}\right\} &= \exp\left\{\pm d \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} \frac{\alpha n_i F}{RT}\right\} = \\ &= \exp\left\{\pm d \frac{\alpha n_i}{c_{i0} z_i D_i} \left[\sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right]\right\}, \end{aligned}$$

який буде сам по собі визначатися через швидкості електрохімічних процесів. Тобто такий спосіб веде до невизначеності, і ми обмежимося використанням виразу (6).

Можна показати, що додатне значення одного із головних діагональних елементів матриці Якобі є передумовою виникнення біфуркації Хоп-

фа для довільного n (для біваріантної системи ця умова є необхідною).

Іншими словами, коливання виникають, якщо хоч для одного значення i чи j виконується рівняння:

$$\frac{\partial H_i}{\partial c_{i0}} = \sum_k \eta_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial c_{i0}} - \frac{D_i}{\delta_i} > 0 \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial c_{i0}} = \sum_k \eta_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial c_{i0}} - \frac{D_i}{\delta_i} - \frac{t_i}{z_i F} \frac{\partial i}{\partial c_{i0}} > 0 \right),$$

$$i = 1, \dots, n \quad \text{або} \quad j = 1, \dots, m.$$

Для цього потрібно, щоб додатним був хоча б один із наступних доданків:

$$\eta_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial c_{i0}} > 0, \quad \gamma_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial \theta_j} > 0, \quad -\frac{t_i}{z_i F} \frac{\partial i}{\partial c_{i0}} > 0.$$

Головний діагональний елемент виразу (6)

$$-\frac{1}{C_d R} - \frac{F^2}{RT} \sum_{k=1}^l |\mu_k| \alpha_k n_k w_k < 0$$

завжди негативний, тобто всі наведені наближення наводять на думку, що взаємозалежність процесів зарядки та перезарядки ПЕШ разом зі швидкостями електрохімічних процесів не приводять до виникнення осциляцій. Це має місце в електрохімічних системах, де осциляторна поведінка спостерігається як в гальваностатичному, так і у потенціостатичному режимах, крім того, якби даний механізм призводив до осциляцій, то вони б проявлялися у системах без пасивації.

Перші два доданки є додатними лише для автокаталітичних процесів і для поверхневих реакцій, енергія активації яких залежить від ступеня заповнення (поверхневої концентрації). Що стосується третього доданку, який вказує на роль міграції у процесах структурування, то в результаті спрощеного описання міграційного переносу аналіз даного члену не дає корисної інформації стосовно реального впливу міграційних процесів на поведінку систем.

Якщо брати до уваги опис міграційного потоку, виходячи із рівняння Пуассона, то для обох вище проаналізованих випадків причиною осциляцій може бути і міграційна складова потоку. Наприклад, для лінійного розподілу концентрації по всьому нерухомому шару головний діагональний елемент дорівнює:

$$\frac{\partial H_i}{\partial c_{i0}} = \frac{2}{\delta} \left[\frac{c_{ib}}{c_{i0}^2} \left(\sum_{k=1}^l \eta_{i,k} w_k + \frac{D_i}{\delta} (c_{ib} - c_{i0}) \right) + \right.$$

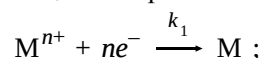
$$\left. + \left(1 - \frac{c_{ib}}{c_{i0}} \right) \left(\sum_{k=1}^l \eta_{i,k} \frac{\partial w_k}{\partial c_{i0}} - \frac{D_i}{\delta} \right) - \frac{z_i^2 D_i c_{ib}}{RT} \frac{F^2}{\epsilon} \frac{\delta}{2} \right].$$

Перший доданок у квадратних дужках, що відповідає за міграційну складову, може стати додатним, що також може привести до осциляцій через біфуркацію Хопфа.

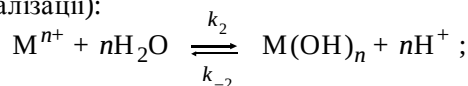
Розглянемо електрохімічні системи, на катоді яких проходять процеси катодного осадження металів за умови пасивації електрода.

Механізм 1.

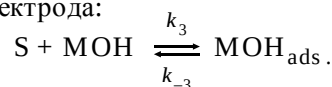
Основна реакція електрохімічного осадження:



рівноважний процес утворення — розчинення гідроксидної плівки у розчині (реакція гідролізу — нейтралізації):



адсорбція–десорбція гідроксидної плівки на поверхні електрода:



Позначимо йони металу Me^{n+} індексом 1, їх концентрацію на межі електрод–розчин (біля поверхні електрода) — c_{10} ; йони гідрогену — індексом 2, а їх концентрацію на межі дифузного та дифузійного шарів (біля поверхні електрода — у випадку нехтування розмірами дифузного шару) — c_{20} ; ступінь заповнення електрода адсорбованим гідроксидом металу — θ .

Концентрація гідроксид-йонів, що утворюються у рівноважному процесі гідролізу, пов'язана із попередніми концентраціями через константу рівноваги K : $c_{30} = Kc_{10}/c_{20}^n$. Зміною концентрації йонів внаслідок протікання реакцій (2) можна знехтувати. Отримаємо пряму пропорційність між концентраціями йона металу і йонів гідрогену. Враховуючи вищевказані вирази для гетерогенних процесів та динамічні рівняння для йонів, присутніх у розчині, отримаємо:

$$\frac{dc_{10}}{dt} = \frac{2}{\delta} \left\{ -k_1 \exp\left\{-E \frac{\alpha n F}{RT}\right\} (1-\theta) c_{10} + \frac{D_1}{\delta} (c_{1b} - c_{10}) \right\},$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_2 \exp(\beta_1 \theta) (1-\theta) c_{10} - k_{-2} \exp(-\beta_2 \theta) \theta,$$

$$\frac{C_d}{S} \frac{dE}{dt} = \frac{V-E}{SR_0} + Fnk_1 \exp\left\{-E \frac{\alpha n F}{RT}\right\} \cdot (1-\theta) c_{10}.$$

Вказаний механізм не містить автокаталітичного процесу, тому відповідальними за осциляції

можуть бути лишень поверхневі реакції, енергія активації яких залежить від ступеня заповнення, в даному випадку це стадія адсорбції–десорбції гідроксидної плівки. Маємо $a_{22} = -k_2 \exp(\beta_1 \theta) \cdot c_{10} - k_2 \exp(-\beta_2 \theta) + k_2 \beta_1 \exp(\beta_1 \theta)(1-\theta) \cdot c_{30} + k_{-2} \beta_2 \exp(-\beta_2 \theta) \theta$. У роботі [16] на прикладі іншої електрохімічної системи було показано, що вказаний діагональний елемент стає позитивним у випадку притягуючої адсорбат–адсорбат взаємодії між адсорбентами — молекулами гідроксиду металу (це відповідає позитивним значенням величин $\beta_1, \beta_2 > 0$). Це дає можливість шукати області виникнення осциляцій при заданих значеннях параметрів системи.

Для аналізу отриманої системи диференціальних рівнянь введемо безрозмірні змінні:

$$u = \frac{c_{10}}{c_{1b}}, \quad e = \frac{EF}{RT}, \quad \tau = \frac{2Dt}{\delta^2}.$$

Отримаємо:

$$\begin{cases} \frac{du}{d\tau} = 1 - u - K_1 \exp(-\gamma e)(1-\theta) \cdot u \equiv \Omega_1, \\ \frac{d\theta}{d\tau} = K_2 \exp(\beta_1 \theta)(1-\theta)u - K_{-2} \exp(-\beta_2 \theta) \theta \equiv \Omega_2, \\ \frac{de}{d\tau} = p(v-e) + qK_1 \exp(-\gamma e)(1-\theta)u \equiv \Omega_3, \end{cases}$$

$$\text{де } q = \frac{c_{1b} \delta F^2 n S}{2C_d R T}.$$

Проведемо дослідження у потенціостатичному режимі: $\frac{de}{d\tau} = 0$, $K_1 \exp(-\gamma e) = K_1^0$. Отримаємо наступну систему диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{du}{d\tau} = 1 - u - K_1^0(1-\theta) \cdot u, \\ \frac{d\theta}{d\tau} = K_2 \exp(\beta_1 \theta)(1-\theta) \cdot u - K_{-2} \exp(-\beta_2 \theta) \theta. \end{cases}$$

З умов стаціонарності маємо:

$$\begin{cases} 1 - u_s - K_1^0(1-\theta_s) \cdot u_s = 0, \\ K_2 \exp(\beta_1 \theta_s)(1-\theta_s) \cdot u_s - K_{-2} \exp(-\beta_2 \theta_s) \theta_s = 0. \end{cases}$$

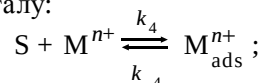
Коефіцієнти матриці Якобі:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial u} \right|_s = -1 - K_1^0(1-\theta_s), & a_{12} &= \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial \theta} \right|_s = K_1^0 u_s, \\ a_{21} &= \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial u} \right|_s = K_2 \exp(\beta_1 \theta_s)(1-\theta_s) \cdot u_s, \\ a_{22} &= \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial \theta} \right|_s = K_{-2} \exp(-\beta_2 \theta_s) \left((\beta_1 + \beta_2) \cdot \theta_s - \frac{1}{1-\theta_s} \right) = \end{aligned}$$

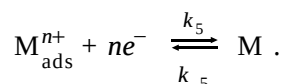
$$= \frac{1}{1+K_1(1-\theta_s)} K_2 \exp(\beta_1 \theta_s) \left[(\beta_1 + \beta_2)(1-\theta_s) - \frac{1}{\theta_s} \right].$$

Механізм 2.

Адсорбція–десорбція на поверхню електрода катіонів металу:



електрохімічне відновлення адсорбованих катіонів металу:



Позначимо йони металу Me^{n+} індексом 1, їх концентрацію на межі електрод–розчин (біля поверхні електрода) c_{10} , йони гідрогену — індексом 2, а їх концентрацію на межі дифузного та дифузійного шарів (коло поверхні електрода — у випадку нехтування розмірами дифузного шару) — c_{20} , ступінь заповнення електрода адсорбованими йонами — θ .

$$\begin{aligned} \frac{dc_{10}}{dt} &= \frac{2}{\delta} \left\{ k_4(1-\theta)c_{10} - k_{-4}\theta + k_5 \exp\left(-E \frac{\alpha n F}{RT}\right) \theta - \right. \\ &\quad \left. - k_{-5} \exp\left(E \frac{(1-\alpha)n F}{RT}\right) (1-\theta) + \frac{D_1}{\delta} (c_{1b} - c_{10}) \right\}, \\ \frac{d\theta}{dt} &= k_4(1-\theta)c_{10} - k_{-4}\theta - k_5 \exp\left(-E \frac{\alpha n F}{RT}\right) \theta + \\ &\quad + k_{-5} \exp\left(E \frac{(1-\alpha)n F}{RT}\right) (1-\theta), \\ \frac{C_d}{S} \frac{dE}{dt} &= F n (k_5 \exp\left(-E \frac{\alpha n F}{RT}\right) \theta - \\ &\quad - k_{-5} \exp\left(E \frac{(1-\alpha)n F}{RT}\right) (1-\theta) - \frac{V-E}{SR}). \end{aligned}$$

Вказаний вище механізм не містить автокаталітичних стадій, тому, при нехтуванні міграційної складової потоку електроактивних компонентів, єдиною умовою виникнення осциляцій може бути стадія пасивації–активації електрода. В даному випадку ці процеси проходять як хімічно (адсорбція–десорбція), так і електрохімічно (електроосадження адсорбованих катіонів та зворотній процес). Однак вони не пов'язані з притягуючою адсорбат–адсорбат взаємодією чи утворенням хімічного зв'язку, тому біфуркація Хопфа не є можливою і система переходить у стійкий стаціонарний стан. Якби в даному випадку механізм пасивації включав стадію утворення на поверхні електрода оксидної чи гідроксидної плівки, то дана стадія могла б привести до появи незатухаючих коливань.

РЕЗЮМЕ. Исследованы условия возникновения автоколебаний через бифуркацию Хопфа в электрохимической ячейке n -компонентный жидкий электрод — твердый электрод (катод), на котором происходят l гетерогенных процессов при участии m промежуточных веществ, которые могут пассивировать поверхность. Задача решена для одномерного случая с параллельными плоскими электродами в условиях активного перемешивания электролита, когда коэффициенты диффузии компонентов системы не слишком отличаются друг от друга, вследствие чего толщина неподвижного двойного электрического слоя (ДЭС) δ для всех ионов одинакова. Установлено, что причиной возникновения осцилляций в системе могут быть: автокаталитические процессы; реакции активно-пассивного перехода; присутствие значительных миграционных потоков ионов, участвующих в реакции.

SUMMARY. The conditions leading to the oscillations through the Hopf bifurcation in electrochemical cell n -component liquid electrolyte — solid electrode (cathode), where l heteroheic processes occur and m intermediates that can passivate the surface participate were investigated. The task is done for one-dimensional case with parallel flat electrodes in strong mixing condition, when the diffusion coefficients of the system components don't differ slightly, so the thickness δ of double-layer is the same for all these ions. It's obtained that the cause of oscillations in this system can be: autocatalytical processes; active-passive transition reactions; the presence of great migration currents of ions taking part in the reaction.

Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича

1. Franck U.F. // Z. Electrochem. -1958. -**62**. -S. 649.
2. Wojtowicz J. // Modern Aspects of Electrochemistry. -1972. -№ 8. -P. 47.
3. Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1989. -Т. 30. -С. 170.
4. Koper M.T.M. Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
5. Hachkar M., Beden B., Lamy C. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**287**. -P. 81.
6. Hunger H.F. // J. Electrochem. Soc. -1968. -**115**. -P. 492.
7. Xu Y., Schell M. // J. Phys. Chem. -1990. -**94**. -P. 7137.
8. Wojtowicz J., Marincic N., Conway B.E. // Ibid. -1968. -**48**. -P. 4333.
9. Raspel F., Nichols R.J., Kolb D.M. // J. Electroanal. Chem. -1990. -**286**. -P. 279.
10. Albahadily F.N., Shell M. // Ibid. -1991. -**308**. -P. 151.
11. Joncich M.J., Hackermann N. // J. Phys. Chem. -1953. -**57**. -P. 674.
12. Sawyer D.T., Seo E.T. // J. Electroanal. Chem. -1963. -**5**. -P. 23.
13. Воротынец М.А. // Итоги науки и техники. Электрохимия. -М.: ВИНТИ, 1979. -Т. 14. -С. 57—119.
14. Холодниок М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных математических моделей / Пер. с чешск. -М.: Мир, 1991.
15. Николс Г., Пригожин И. // Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Мир, 1979.
16. Нечипорук В.В., Ткачук В.В., Берладин И.В. // Электрохимия. -2006. -**42**, № 1. -С. 45—52.

Надійшла 23.10.2008

УДК 541.138+541.135.3

А.В. Савчук, Н.И. Буряк, С.А. Кочетова, Н.Х. Туманова

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ РОДИЯ В РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Спектроскопическими методами установлены состав и структура комплексных соединений ионов Rh (III) с компонентами карбамид-хлоридного расплава. Показана разница составов, образующих комплексные соединения в зависимости от способа введения ионов родия в расплав: извне или в процессе электрохимического растворения родиевого анода. Обе формы комплексных соединений электроактивны и разряжаются при электролизе до металла, осажденного на поверхности Pt и Mo в виде наноструктурного гальванического покрытия с размером частиц 10—20 нм.

Родий имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}](4d^8)(5s^1)$ [1]. Наиболее стабильным состоянием

окисления является Rh (III) с электронной конфигурацией $[\text{Kr}](4d^6)$. Ионы Rh (III), как правило,

© А.В. Савчук, Н.И. Буряк, С.А. Кочетова, Н.Х. Туманова, 2009

образуют октаэдрические комплексы, основным состоянием которых является $^1A_{1g}(t_{2g})^6$, а синглетными возбужденными состояниями — $^1T_{1g}$ и $^1T_{2g}$, относящиеся к конфигурации $(t_{2g})^5(e_g)$ [1]. Поскольку эти комплексы диамагнитны, электронный парамагнитный резонанс не обнаруживается.

Определение состояния комплексов родия в ион-органических расплавах представляет как научный, так и особенно практический интерес для целенаправленного управления электрохимическими процессами при осаждении гальванических покрытий и синтезе наночастиц.

Состояние ионов Rh в бинарном расплаве $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (16.8 % мол.) изучали спектроскопическими (ЭСП, ИК-спектроскопия) и электрохимическими методами (циклическая вольтамперометрия, электролиз) в диапазоне температур 120—140 °С, при химическом и электрохимическом введении ионов родия в расплав.

При химическом растворении соли KRhCl_4 в карбамид-хлоридном расплаве фиксируются полосы в ЭСП при 31000 и 38000 см^{-1} , которые представлены на рис. 1. Характер полос поглощения, область их нахождения (сравнение с литературными данными [1—3]) свидетельствуют об образовании ионов родия (III) октаэдрического строения, а именно $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Подтверждением образования ионов Rh (III) октаэдрического строения в карбамид-хлоридном расплаве является изменение интенсивности полос в зависимости от температуры. С повышением температуры в ЭСП

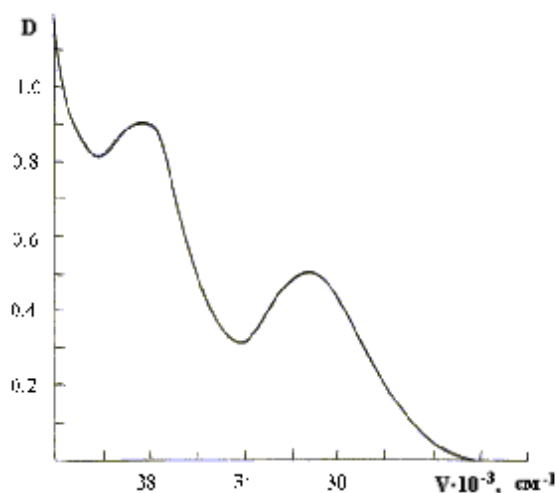
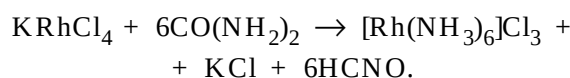


Рис. 1. ЭСП, снятые при химическом растворении соли KRhCl_4 в карбамид-хлоридном расплаве.

для комплексов Rh (III) в карбамид-хлоридном расплаве происходит увеличение интенсивности полос поглощения и их сдвиг в длинноволновую часть спектра. Такое поведение для ЭСП комплексов Rh (III) в расплаве обусловлено ослаблением поля лигандов с повышением температуры и заселением более высоких колебательных подуровней, что приводит к уменьшению энергии электронных переходов.

Образование аммиачных комплексов Rh (III) в карбамид-хлоридном расплаве происходит из-за взаимодействия соли KRhCl_4 с расплавленным карбамидом по схеме:



Тогда, в соответствии с энергетической схемой для d^6 -электронной конфигурации для аммиачных комплексов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, наблюдаемые полосы могут быть отнесены к переходам: 31000 см^{-1} — $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ и 38000 см^{-1} — $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$. Разность энергии этих двух состояний составляет приблизительно 16 В, тогда как энергия состояния $^1T_{1g}$ равна $10D_q - C$ [2]. Если сделать обычное допущение, что $C = 5.3$ В (именно для комплексов Rh (III)), то энергия наблюдаемых двух полос позволяет оценить $10D_q$ и B . Значение спектроскопических параметров для аммиачных комплексов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в карбамид-хлоридном расплаве составило: $10D_q = 33200 \text{ см}^{-1}$, $B = 440 \text{ см}^{-1}$, $\beta = 0.61$. Полученные значения спектроскопических параметров для комплекса $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в карбамид-хлоридном расплаве хорошо согласуются с литературными данными [2] для аммиачных комплексов Rh (III).

Подтверждением образования аммиачных комплексов родия служат данные ИК-спектров исследуемых образцов. В ИК-спектрах "закаленных" образцов карбамид-хлоридных расплавов, содержащих ионы Rh (III), зафиксированы полосы, характеризующие образование комплексов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: 3200 см^{-1} — $\nu_{as}(\text{NH}_3)$, 3100 см^{-1} — $\nu_s(\text{NH}_3)$, 1620 см^{-1} — $\delta_{as}(\text{HNN})$, 1350 см^{-1} — $\delta_s(\text{HNN})$, 750 см^{-1} — $\rho_r(\text{NH}_3)$, 490 см^{-1} — $\nu(\text{RhN})$.

Комплексообразование ионов родия с компонентами карбамид-хлоридного расплава изучали как при введении RhCl_3 в расплав, так и путем анодного растворения металла. Пассивация родиевого анода, наблюдающаяся на циклограмме (рис. 2) не препятствует растворению металла, который, согласно данным гравиметрического анализа, пе-

реходит в расплав в виде ионов Rh (III). Структуру и состав образующихся в расплаве соединений определяли с помощью спектроскопических методов.

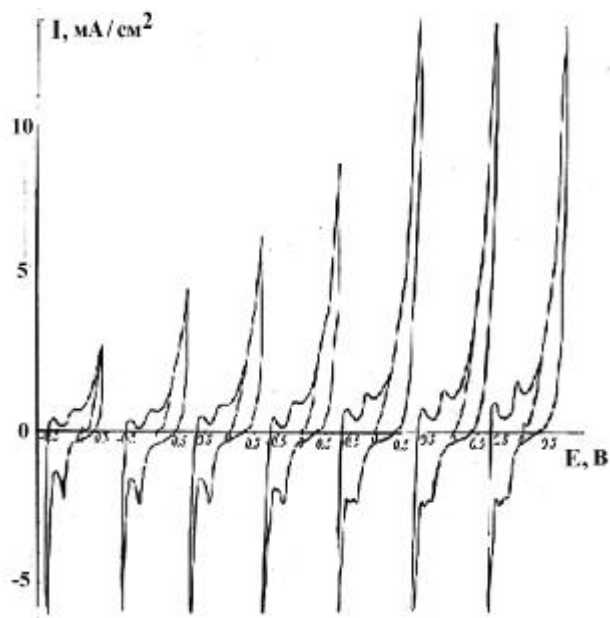


Рис. 2. Вольтамперограмма Rh-электрода в расплаве $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$. $T = 120^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$, $E_{\text{ср}} = \text{Ag/Ag}^+$.

Наблюдаемые полосы в ЭСП после анодного растворения Rh в карбамид-хлоридном расплаве характеризуются максимумами при 28000 и 37000 см^{-1} . Положение полос в ЭСП для комплексов Rh (III) при анодном растворении в карбамид-хлоридном расплаве, согласно данным [1—3], скорее всего характеризует комплексы Rh (III) состава $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$. Образование таких комплексов Rh (III) вытекает из следующих последовательных процессов. Вначале при анодном растворении Rh в карбамид-хлоридном расплаве в анодном пространстве образуются хлоридные комплексы Rh (III), а затем происходит их взаимодействие с карбамидом, что и приводит к образованию комплексов $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$. Присутствие в комплексах Rh (III) разных лигандов NH_4^- и Cl^- приводит к искажению октаэдрической конфигурации комплексов Rh (III) до симметрии D_{4h} . Тогда в соответствии с энергетической схемой уровней для комплексов Rh (III) с симметрией D_{4h} [2, 3] полосы, наблюдаемые в спектрах для комплексов $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$, могут быть отнесены к переходам: 28000 см^{-1} — $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ и 37000 см^{-1} — $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$. А значение спектроскопических параметров для комплексов

$[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$ составило: $10D_q = 32000 \text{ см}^{-1}$, $B = 562 \text{ см}^{-1}$, $\beta = 0.78$. Сила поля в смешанном комплексе $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$ $10D_q = 32000 \text{ см}^{-1}$ слабее, чем в чисто аммиачном комплексе $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, где $10D_q = 33200 \text{ см}^{-1}$, что еще раз подтверждает изменение состава комплексного соединения и образование в карбамид-хлоридном расплаве при анодном растворении Rh смешанных комплексов $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$.

Подтверждением образования комплексов такого состава служат данные ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах "закаленных" расплавов зафиксированы полосы, характеризующие координацию Rh (III) с лигандами, что выражено в присутствии колебания $\nu(\text{RhN})$ — 480 см^{-1} и $\nu(\text{RhCl})$ — 330 см^{-1} .

По мере анодного растворения родия в карбамид-хлоридном расплаве происходит накопление ионов Rh (III), что отражается в увеличении интенсивности полос в ЭСП (рис. 3). Когда концентрация ионов Rh (III) в карбамид-хлоридном расплаве достигает ≈ 0.01 моль/л, в ЭСП фиксируется лишь край полос при 24000 см^{-1} (рис. 3). Дальнейшее анодное растворение родия не приводит к накоплению в расплаве ионов Rh (III), что отражается в остановке сдвига края полосы в ЭСП на 24000 см^{-1} и обусловлено ограниченной растворимостью родия в расплаве.

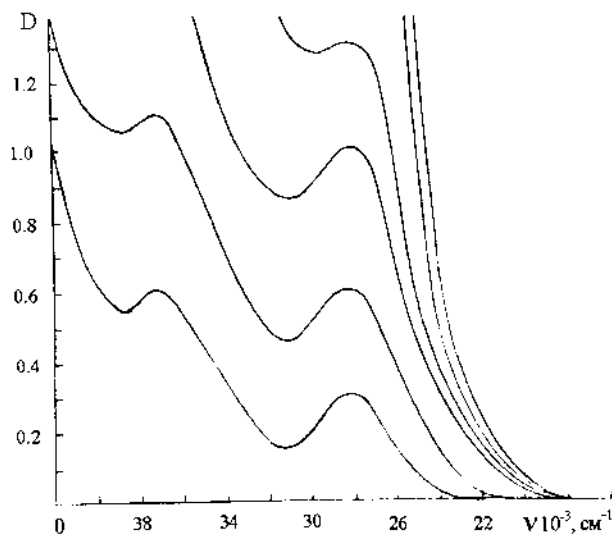


Рис. 3. ЭСП, снятые при анодном растворении Rh в карбамид-хлоридном расплаве.

Механизм процесса разряда ионов родия не зависит от структуры и состава образовавшихся комплексов родия, зависит от степени анодной поляризации электрода. Если анодная поляризация

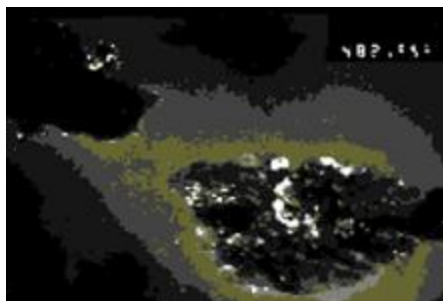


Рис. 4. Электронная микрофотография частиц осадка родия, полученного при электролизе расплава карбамид— NH_4Cl с растворимым родиевым анодом.

не превышает 0.5 В, разряд образовавшихся ионов идет в одну стадию. При увеличении анодной поляризации на реверсе кривой наблюдается двухстадийный процесс (рис. 2). Процесс восстановления ионов родия лимитируется первой стадией, которая связана с образованием пассивной пленки при поляризации анода до потенциалов больших, чем 1 В ($i_{pa} > i_{pk}$), что приводит к диффузионным затруднениям при восстановлении ионов металла и сдвигу потенциала восстановления ионов родия в отрицательную сторону приблизительно на 350 мВ. Согласно расчету основных критериев обратимости катодного процесса была показана необратимость разряда ионов Rh (III) [4].

Проведенный рентгенофазовый анализ осадков родия на катоде, выделенных из исследуемых систем при гальваностатическом электролизе, показал образование металлического родия. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4) при электролизе расплава карбамид— NH_4Cl с растворимым родиевым анодом размер полученных наночастиц родия составляет 10—20 нм.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при введении ионов родия в расплав карбамид— NH_4Cl в виде соли RhCl_3 или путем анод-

ного растворения родия в расплаве образуются комплексные соединения Rh (III). Составы комплексов отличаются между собой. При химическом растворении RhCl_3 образуются соединения типа $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, при электрохимическом растворении металла — $[\text{Rh}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2]^+$. Оба комплексных соединения электроактивны и восстанавливаются на электроде до металла. В результате потенциостатического электролиза были получены наноструктурные осадки металлического родия с размером частиц 10—20 нм.

РЕЗЮМЕ. Спектроскопічними методами визначено склад та структуру комплексних сполук йонів Rh (III) з компонентами карбамід-хлоридного розплаву. Показано різницю складів комплексних сполук в залежності від способу введення йонів родію в розплав: ззовні чи під час електрохімічного розчинення родієвого аноду. Обидві форми комплексних сполук електроактивні і відновлюються під час електролізу до металу, який осаджується на поверхні Pt чи Mo у вигляді наноструктурного гальванічного покриття з розміром часточок 10—20 нм.

SUMMARY. Composition and structure of Rh (III) complexes with components of carbamide- NH_4 melt were defined. It was shown that composition of complexes is different and depend of methods of introduction the rhodium ions in melt : from without or during electrochemical dissolution of rhodium anode. The both of complexes type are electroactive and reduce to metal during electrolyses. Nanostructure deposition (10—20 nm) on Pt and Mo surface are received.

1. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. -М.: Мир, 1964.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
3. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
4. Галюс. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.

УДК 543.2 : 542.61 : 611.185.1

С.А. Куличенко, В.С. Старова, М.Г. Щербина, В.А. Дорошук

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ
В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ**

Исследовано влияние модифицирующих добавок алифатических, ароматических спиртов и электролитов на формирование фаз из растворов додецилсульфата натрия для концентрирования микрокомпонентов. Показано, что, в противоположность действию электролитов, добавки спиртов уменьшают температуру фазообразования и объем формирующейся мицеллярной фазы. Установлено, что совместное присутствие спиртов и электролитов в растворах ДДСН способствует образованию технологически удобной компактной гелеобразной фазы. Найдены оптимальные концентрационные и температурные условия получения пригодных для целей концентрирования анионно-активных фаз.

Мицеллярная экстракция фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения является одним из наиболее интенсивно развивающихся методов концентрирования микрокомпонентов [1—6]. Метод характеризуется достижением высоких абсолютных коэффициентов концентрирования при использовании небольших объемов пробы, эффективностью извлечения и разделения гидрофобных и гидрофильных субстратов, хорошей сочетаемостью с рядом физико-химических методов определения. В последние годы мицеллярная экстракция рассматривается также как “зеленая” альтернатива экстракции органическими растворителями [3—6].

В основе метода лежит явление фазового расслоения в растворах полиоксиэтилированных неионных ПАВ при нагревании и одновременное концентрирование микрокомпонента в образующую мицеллярную фазу. Мицеллярная экстракция фазами НПАВ широко применяется для концентрирования ионов металлов и органических соединений [7—13]. Однако необходимость нагревания системы ограничивает возможности применения фаз НПАВ для концентрирования лабильных субстратов [14]. Частичное преодоление недостатка достигается применением низкотемпературных вариантов мицеллярной экстракции при использовании неионных ПАВ с низкой температурой помутнения [15, 16]. Понижение температуры помутнения в мицеллярных растворах НПАВ также наблюдается при введении модифицирующих добавок электролитов [17—20], длинноцепочечных аминов [21], карбамида [22], фенола [23], ароматических и алифатических спиртов [18—21].

При этом ароматические спирты, особенно фенол, являются наиболее эффективными гидротропами, понижающими температуру фазовых переходов за счет разрушения водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды [23].

Рациональной альтернативой классической мицеллярной экстракции неионными ПАВ выступают низкотемпературные фазовые переходы в растворах ионных поверхностно-активных веществ (ИПАВ). Использование фаз ИПАВ для концентрирования и разделения микрокомпонентов, с нашей точки зрения, может способствовать повышению эффективности метода благодаря сочетанию электростатических и гидрофобных взаимодействий.

Формирование ионных мицеллярных фаз при охлаждении растворов ИПАВ ниже температуры Крафта обусловлено исчезновением мицеллярной составляющей растворимости, а избыток ПАВ формирует кристаллический осадок [24]. Также фазовое расслоение в растворах ионных ПАВ может стимулироваться добавлением электролитов [25, 26], кислот [27, 28], органических растворителей [24] и других добавок. Так, добавки салицилата и тозилата натрия способствуют фазообразованию в растворах катионного ПАВ, повышая температуру фазообразования ($T_{\text{ФО}}$) до комнатной [29]. Отмечается существенное влияние добавок карбамида [30], алкилбензолсульфонатов [31], аскорбиновой кислоты [32], гидрохлорида *n*-толуидина [33] и пенициллина [34, 35] на температуру Крафта в растворах ИПАВ.

Из всего многообразия возможных модификаторов обращают на себя внимание алифатичес-

© С.А. Куличенко, В.С. Старова, М.Г. Щербина, В.А. Дорошук, 2009

кие и ароматические спирты, позволяющие проследить влияние природы и гидрофобности гидротропной добавки на параметры фазообразования в растворах ИПАВ. Постановка задачи диктуется необходимостью разработки рекомендаций для получения технологически удобных фаз с заданными параметрами фазообразования и экстракции. В этой связи наиболее значимыми представляются температура фазообразования, объем формирующейся фазы ИПАВ, ее агрегатное состояние, а также соотношение объемов водной и мицеллярной фаз (коэффициент концентрирования).

При создании низкотемпературных фаз пригодных для концентрирования лабильных микрокомпонентов и биоактивных субстратов перспективными являются анионные ПАВ (АПАВ), в частности, получивший наибольшее распространение додецилсульфат натрия (ДДСН). Мицеллярные фазы на основе ДДСН применялись для концентрирования ионов металлов [25, 26] и циклических ароматических углеводов [27, 28]. Применение ДДСН обеспечивает оптимальный компромисс между растворимостью АПАВ, температурой Крафта, значением ККМ и солюбилизационной емкостью формирующихся фаз. При этом электростатические взаимодействия субстрата и фазы являются ключевыми для достижения высокой эффективности извлечения микрокомпонентов.

Поэтому целью работы было изучение закономерностей формирования фаз на основе ДДСН в присутствии модифицирующих добавок спиртов различной природы и гидрофобности, а также оценка возможности применения таких фаз для целей концентрирования.

В работе использовали додецилсульфат натрия фирмы Merck (содержание основного вещества превышало 98.5 %). Рабочие растворы ДДСН готовили растворением соответствующих точных навесок в дистиллированной воде. Также применяли электролиты, фенол, пирокатехин и алифатические спирты общей формулы $C_nH_{2n+1}OH$ с $n=2—16$ (добавки — квалификации ч.д.а). Рабочие растворы готовили растворением точных навесок в 0.1 М растворе ДДСН. Используемые сульфопфталеиновый индикатор бромфеноловый синий (БФС) и основные красители трифенилметанового ряда — метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый — были квалификации ч.д.а. Рабочие растворы реагентов получали растворением точных навесок в дистиллированной воде. Спектры поглощения раство-

ров измеряли на спектрофотометрах СФ46 и КФК-3. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра рН340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Водные растворы ДДСН, содержащие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативе и погружали в водяную баню. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, находящихся в цилиндрах, непосредственно в водяной бане. Со скоростью ~ 1 °С/мин растворы постепенно нагревали до 90 °С и фиксировали температуру растворения фазы ДДСН. После этого растворы постепенно охлаждали (ледяная баня) и при появлении характерной опалесценции измеряли температуру фазообразования. Объем и агрегатное состояние фазы ПАВ фиксировали при температуре, соответствующей T_{FO} для каждой исследованной системы. После полного фазового разделения водную фазу отделяли декантацией. Распределение органических реагентов контролировали спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение растворов до и после расслоения фаз, а также мицеллярной фазы после ее разбавления.

При охлаждении мицеллярных растворов ДДСН ниже точки Крафта формируется кристаллический осадок. При этом с ростом концентрации ДДСН объем формирующейся фазы практически линейно возрастает. Однако такой осадок, вследствие быстрого растворения при комнатной температуре, не отделяется воспроизводимо от водного раствора. Поэтому формирующаяся из индивидуальных растворов ДДСН фаза мало пригодна для концентрирования микрокомпонентов.

При введении электролитов в растворы ДДСН температура фазообразования увеличивается. Вследствие высаливающего действия с увеличением содержания электролита объем образующейся кристаллической фазы ДДСН также возрастает. При этом формирующаяся в системе ДДСН—NaCl фаза устойчива при комнатной температуре, технологична и легко отделяется от водного раствора центрифугированием. Однако вследствие большого объема фазы ДДСН система не позволяет реализовать предельные возможности мицеллярно-экстракционного концентрирования. Объем мицеллярной фазы косвенно определяет эффективность процесса концентрирования, а соотношение объемов водной и мицеллярной фаз соответствует предельно достигаемому в услови-

ях эксперимента коэффициенту абсолютного концентрирования микропримесей.

Фазовые переходы в двухкомпонентных системах ДДСН—спирт. Введение ароматических и алифатических спиртов в растворы ДДСН способствует уменьшению температуры фазообразования и увеличению растворимости формирующейся кристаллической фазы. Так, увеличение концентрации фенола и пирокатехина приводит к значительному уменьшению температуры фазообразования в растворах ДДСН с 16 до 3—4 °С. Объем формирующегося при охлаждении кристаллического осадка также уменьшается. Добавки спиртов алифатического ряда снижают температуру фазообразования в меньшей степени (приблизительно до 10 °С), а на объем формирующихся кристаллических фаз практически не влияют.

Установлено, что способность алифатических спиртов изменять температуру фазообразования существенно зависит от числа атомов углерода в их углеводородном радикале. При этом с увеличением длины углеводородного радикала алифатических спиртов до $n=9$ и, соответственно, повышением общей гидрофобности добавки, температура фазообразования постепенно уменьшается, а для спиртов с $n>9$ увеличивается (рис. 1, кривая 1). Такой характер зависимости $T_{\text{ФО}}=f(n)$ позволяет условно разделить изученные спирты на две группы, характеризующиеся различной гидрофобностью и имманентной спецификой влияния на параметры фазообразования. Так, в присутствии этанола температура фазообразования составляет 12 °С. Увеличение длины углеводородного радикала спиртов первой условно выделен-

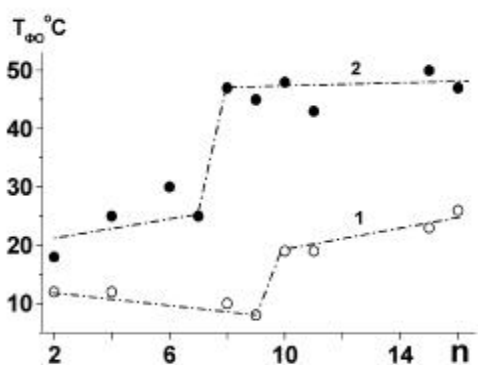


Рис. 1. Зависимость температуры фазообразования в растворах ДДСН от числа атомов углерода в углеводородном радикале алифатических спиртов в отсутствие (1) и в присутствии NaCl (2). $C_{\text{ДДСН}}=0.1$ М, $C_{\text{R-ОН}}=0.02$ М, $C_{\text{NaCl}}=6\%$ (2).

ной группы до $n=9$ способствует уменьшению величины $T_{\text{ФО}}$ до 8 °С. Возрастание гидрофобности спиртов второй группы приводит к обратному увеличению температуры фазообразования в растворе ДДСН и в присутствии цетилового спирта ($T_{\text{ФО}}=26$ °С).

Однако образующийся при охлаждении двухкомпонентной системы ДДСН—спирт кристаллический осадок при комнатной температуре быстро растворяется, трудно декантируется и, как следствие, малопримоген для целей концентрирования.

Примечательно, что зависимости $T_{\text{ФО}}=f(\text{pH})$ для растворов индивидуального ДДСН и ДДСН—спирт имеют одинаковый характер. Так, в интервале pH 1—11 температура фазообразования постепенно возрастает с 2 до 17 °С. При этом изменение кислотности растворов на природу и объем формирующегося кристаллического осадка практически не влияет.

Таким образом, учет многофакторности условий образования фаз ПАВ в присутствии добавок спиртов позволяет рационально использовать влияние модификаторов на параметры фазообразования в растворах ДДСН с целью получения технологически удобных фаз для концентрирования.

Фазовые переходы в трехкомпонентных системах ДДСН—спирт—NaCl. Совместное присутствие спиртов и электролитов в растворах ДДСН способствует формированию в системе двух типов фаз — кристаллической и гелеобразной. В большинстве случаев добавки хлорида натрия и органических модификаторов влияют на температуру фазообразования в растворах ДДСН неодинаково: гидротропы снижают, а хлорид натрия ее увеличивает. Поэтому, вследствие противоположно направленного и взаимно компенсирующего влияния добавок, фазы в системе ДДСН—NaCl—спирт образуются при температуре ниже температуры фазообразования в системе ДДСН—NaCl и выше соответствующих $T_{\text{ФО}}$ для индивидуальных растворов ДДСН и ДДСН—спирт. При этом, аналогично двухкомпонентным системам, температура фазообразования, агрегатное состояние и объем формирующихся в трехкомпонентных системах фаз определяются природой используемых модификаторов. Так, введение небольших 0.001 М добавок ароматических спиртов в растворы ДДСН в присутствии электролитов приводит к резкому уменьшению температуры фазообразования. При дальнейшем увеличении концентрации спи-

рта величина T_{FO} изменяется мало и близка к комнатной. В системе ДДСН—пирокатехин—NaCl значение T_{FO} составляет 18 °С, а в присутствии фенола — 15 °С (рис. 2, кривые 1, 2). С другой стороны, при увеличении содержания короткоцепочечного бутанола в трехкомпонентных системах

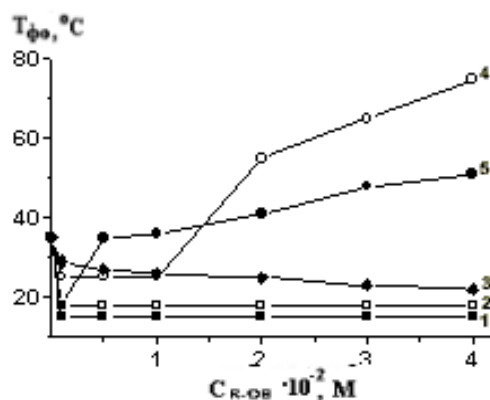


Рис. 2. Зависимость температуры фазообразования от концентрации модифицирующих добавок в системе ДДСН—спирт—NaCl: 1 — фенол; 2 — пирокатехин; 3 — бутанол; 4 — октанол; 5 — деканол. $C_{\text{ДДСН}}=0.1 \text{ М}$; $C_{\text{NaCl}}=6 \text{ \%}$; $V_0=10 \text{ мл}$.

температура фазообразования постепенно уменьшается (рис. 2, кривая 3). В случае длинноцепочечных алифатических спиртов зависимость $T_{\text{FO}}=f(C_{\text{R-ON}})$ проходит через минимум и при дальнейшем увеличении содержания спирта температура фазообразования постепенно увеличивается (рис. 2, кривые 4, 5).

В отличие от системы ДДСН—спирт в трехкомпонентной системе ДДСН—спирт—NaCl зависимость температуры фазообразования от длины цепи углеводородного радикала алифатических спиртов имеет тенденцию к увеличению (рис. 1, кривая 2). При этом характер зависимости $T_{\text{FO}}=f(n)$ для системы ДДСН—спирт—NaCl также позволяет выделить две условные группы модификаторов. В точке перехода от первой группы ко второй при $n=7$ наблюдается скачкообразное увеличение T_{FO} . Таким образом, первую группу составляют короткоцепочечные спирты с $n \leq 7$, монотонно повышающие температуру фазообразования до 30 °С с ростом их гидрофобности. А ко второй группе модификаторов относятся длинноцепочечные спирты с $n > 7$, значительно повышающие величину T_{FO} растворов ДДСН в присутствии электролитов (рис. 1, кривая 2). При этом изменение гидрофобности в пределах группы длин-

ноцепочечных алифатических спиртов на температуру фазообразования практически не влияет.

Установленное в работе разнонаправленное влияние ароматических и алифатических спиртов с различной длиной радикала на параметры фазообразования в системе может свидетельствовать о высокой степени организованности формирующихся фаз ДДСН.

С ростом концентрации ДДСН объем формирующейся в трехкомпонентной системе фазы возрастает, а при увеличении содержания электролита и спиртов — уменьшается (рис. 3). Следует отметить, что в присутствии гидрофильных алифатических и ароматических модификаторов наблюдается образование обильных кристаллических осадков (рис. 3, кривые 1–3). И наоборот, добавки высоко гидрофобных спиртов способствуют образованию компактных гелеобразных фаз. При этом увеличение концентрации длинноцепочечных алифатических спиртов приводит к постепенному изменению агрегатного состояния формирующихся фаз от кристаллического до гелеобразного и, соответственно, к уменьшению их объема (рис. 3, кривые 4, 5). Изменение агрегатного состояния формирующихся в трехкомпонентной системе фаз также подтверждается соответствующим изломом на концентрационных зависимостях $T_{\text{FO}}=f(C_{\text{R-ON}})$ и $V_{\text{МФ}}=f(C_{\text{R-ON}})$. Так, при концентрации октилового и децилового спиртов более 0.01 М наблюдается изменение агрегатного состояния образующейся в трехкомпонентной системе фазы. Кроме этого, предварительно установлено, что в системах, содержащих ароматические спир-

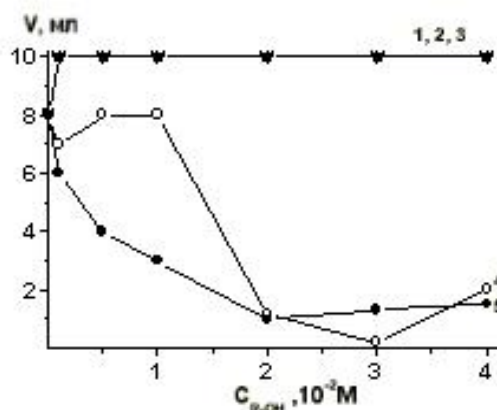


Рис. 3. Зависимость объема формирующейся в трехкомпонентной системе фазы от концентрации модифицирующих добавок спиртов: 1 — фенол; 2 — пирокатехин; 3 — бутанол; 4 — октанол; 5 — деканол. $C_{\text{ДДСН}}=0.1 \text{ М}$; $C_{\text{NaCl}}=6 \text{ \%}$; $V_0=10 \text{ мл}$.

ты в больших концентрациях, также могут образовываться гелеобразные фазы. Так, при концентрации фенола больше 0.1 М в системе ДДСН—спирт—NaCl формируется компактный гель. Низкотемпературные гелеобразные фазы имеют небольшой объем, устойчивы при комнатной температуре, легко отделяются декантацией и представляются наиболее перспективными для концентрирования микрокомпонентов.

Нами оценена возможность использования полученных фаз в целях концентрирования. Для сопоставления эффективности извлечения органических субстратов кристаллическими и гелеобразными фазами была изучена зависимость степени извлечения бромфенолового синего от концентрации спирта в системе ДДСН—октанола—NaCl. Выбор октанола обусловлен его способностью к образованию как кристаллической, так и гелеобразной фазы в зависимости от содержания спирта в трехкомпонентной системе. При pH 2 в форме моноаниона БФС является удобным модельным субстратом, имеющим ограниченную степень извлечения в анионно-активные фазы, что позволяет проследить влияние природы фазы на эффективность мицеллярно-экстракционного извлечения.

Установлено, что с увеличением содержания октанола степень извлечения БФС монотонно возрастает (рис. 4, кривая 1) и достигает максимального значения ($R=98\%$) при концентрации спирта 0.04 М. При этом зависимость $D=f(C_{\text{ROH}})$ характеризуется двумя линейными участками с разными углами наклона. Так, в интервале концентраций октанола 0.001—0.01 М, соответствующему образованию кристаллической фазы, рассчитанное значение $\text{tg}\alpha$ составляет $3.5 \cdot 10^2$, а в диапазоне 0.01—0.04 М (образование гелеобразной фазы) тангенс угла наклона возрастает до $\sim 5 \cdot 10^4$ (рис. 4, кривая 2). Такой характер зависимости $D=f(C_{\text{ROH}})$ неопровержимо свидетельствует о более эффективном извлечении микрокомпонентов в гелеобразную мицеллярную фазу ДДСН по сравнению с кристаллическими осадками.

Следовательно, наиболее пригодной для целей концентрирования является формирующаяся в системе ДДСН—спирт—NaCl гелеобразная фаза, которая обеспечивает оптимальный компромисс между параметрами фазообразования и извлечения. Такие фазы удовлетворяют основному требованию к методам концентрирования — сочетанию высоких коэффициентов концентрирования и степеней извлечения микрокомпонен-

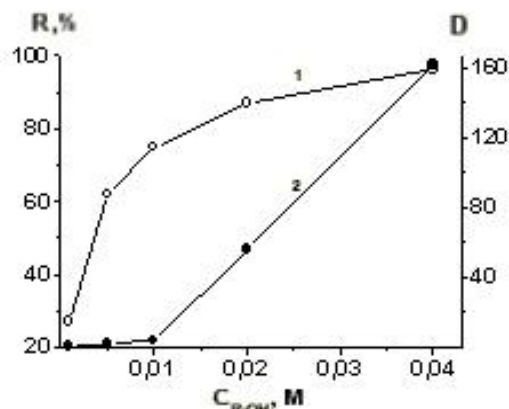


Рис. 4. Зависимость степени извлечения (1) и коэффициента распределения (2) бромфенолового синего от концентрации октанола в системе ДДСН—спирт—NaCl. $C_{\text{R}}=4 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{ДДСН}}=0.1$ М; $C_{\text{NaCl}}=6\%$; pH 2; $V_0=10$ мл.

та. С учетом полученных в работе данных наиболее перспективными для целей концентрирования субстратов представляются фазы, формирующиеся в системах ДДСН—фенол—NaCl и ДДСН—дециловый спирт—NaCl.

Фазы ДДСН, благодаря их анионной природе, наиболее рационально использовать для извлечения катионных гидрофобных субстратов. Эффективность систем ДДСН—дециловый спирт—NaCl и ДДСН—фенол—NaCl подтверждена значениями параметров извлечения основных красителей трифенилметанового ряда, моделирующих поведение таких субстратов. Установлено, что образующиеся анионно-активные фазы практически полностью ($R>99\%$) извлекают кристаллический и метиловый фиолетовый из мицеллярных растворов ДДСН. Такие фазы также обеспечивают приемлемые показатели извлечения ($R \approx 96\%$) и наиболее гидрофильного в исследованном ряду малахитового зеленого.

Таким образом, изучено влияние природы и концентрации ароматических и алифатических спиртов на фазообразование в растворах додецилсульфата натрия. Установлено, что способность алифатических спиртов влиять на температуру фазообразования, агрегатное состояние и объем формирующихся фаз существенно зависит от числа атомов углерода в их углеводородном радикале. В зависимости от их гидрофобности и специфики влияния на параметры фазообразования алифатические спирты условно разделяются на две группы. Найдены оптимальные концентрационные и

температурные условия получения технологически удобных низкотемпературных анионно-активных фаз в присутствии спиртов, обеспечивающих достижение высоких коэффициентов абсолютно-го концентрирования в сочетании с эффективным извлечением субстратов. Показана перспективность применения гелеобразных фаз ДДСН—спирт—NaCl для концентрирования гидрофобных органических субстратов катионной природы.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив модифікуючих добавок аліфатичних та ароматичних спиртів, а також електролітів на формування фаз із розчинів додецилсульфату натрію для концентрування мікрокомпонентів. Показано, що, на відміну від дії електролітів, добавок спиртів зменшують температуру фазоутворення та об'єм утвореної міцелярної фази. Встановлено, що одночасна присутність спиртів та електролітів у розчинах ДДСН сприяє утворенню технологічно зручної компактної гелеподібної фази. Знайдено оптимальні концентраційні та температурні умови отримання придатних для цілей концентрування аніонно-активних фаз.

SUMMARY. The influence of the aliphatic, aromatic alcohols and electrolytes on the phase formation in the sodium dodecylsulfate solutions was investigated. It was shown, that the electrolytes increase the temperature and the volume of the surfactant-rich phase formed in the SDS system. From the other hand, the additives of the alcohols promote the decrease of the phase formation parameters. It was established, when the electrolytes and alcohols simultaneously present in the SDS solutions the formation of the technologically convenient and compact gellike phases is observed. Optimal concentration and temperature conditions for the obtaining of the SDS phases for the preconcentrating purposes were found.

1. Quina F.H., Hinze W.L. // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -**38**, № 11. -P. 4150—4168.
2. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2000. -**55**, № 7. -С. 679—686.
3. Hinze W.L., Pramauro E. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. -1993. -**24**, № 2. -P. 133—177.
4. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O. // Talanta. -2003. -**59**, № 4. -P. 767—773.
5. Garrido M., Di Nesio M.S., Lista A.G. et al. // Anal. Chim. Acta. -2004. -**502**, № 2. -P. 173—177.
6. Куличенко С.А., Дорошук В.А. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 6. -С. 586—590.
7. Li J.L., Chen B.H. // Chin. J. Chem. Eng. -2008. -**39**. -P. 337—342.
8. Sun C., Liu H. // Anal. Chim. Acta. -2008. -**612**. -P. 160—164.

9. Tavakoli L., Yamini Y., Ebrahimzadeh H. et al. // J. Hazard. Mater. -2008. -**152**, № 2. -P. 737—743.
10. Aranda P.R., Gil R.A., Moyano S. et al. // Talanta. -2008. -**75**, № 1. -P. 307—311.
11. Kiran K., Kumar K.S., Prasad B. et al. // J. Hazard. Mater. -2008. -**150**, № 3. -P. 582—586.
12. Hung K.C., Chen B.H., Yu L.E. // Separation and Purification Technology. -2007. -**57**, № 1. -P. 1—10.
13. Wang C.C., Luconi M.O., Masi A.N., Fernandez L. // Talanta. -2007. -**72**, № 5. -P. 1779—1785.
14. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -**57**, № 10. -С. 1018—1028.
15. Borges D., Silva M., Frescura V. et al. // J. Anal. At. Spectrom. -2003. -**18**. -P. 501—507.
16. Bingjia Y., Li Y., Qiong H., Akita S. // Chin. J. Chem. Eng. -2007. -**15**, № 4. -P. 468—473.
17. Dittert I. M., Maranhao A.T., Borges D. L.G. et al. // Talanta. -2007. -**72**. -P. 1786—1790.
18. Gonzalez G., Nassar E.J., Zaniquelli M.E.D. // J. Colloid Interface Sci. -2000. -**230**, № 2. -P. 223—228.
19. Hung K.C., Chen B.H. // AIChE J. -2007. -**53**, № 6. -P. 1450—1459.
20. Duarte L.J.N., Canselier J.P. // Tenside, Surfactants, Detergents. -2005. -**42**, № 5. -P. 299—306.
21. Khatoon S., Naqvi A. // J. Disp. Science and Technology. -2008. -**29**, № 4. -P. 485—491.
22. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Пер. с нем. -М.: Химия, 1982.
23. Wang Z., Zhao F., Li D. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. -2003. -**216**, № 1—3. -P. 207—214.
24. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
25. Tagashira S., Murakami Y., Yano M. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1998. -**71**. -P. 2137—2140.
26. Tagashira S., Murakami Y., Otake S. et al. // Analytical sciences. -1998. -**13**. -P. 857—858.
27. Goryacheva I.Y., Shtykov S.N., Loginov A.S. et al. // Anal Bioanal Chem. -2005. -**382**. -P. 1413—1418.
28. Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. et al. // Anal. Chim. Acta. -1999. -**392**, № 1. -P. 29—38.
29. Raghavan S.R., Edlund H., Kaler E.W. // Langmuir. -2002. -**18**, № 4. -P. 1056—1064.
30. Guo R., Zou A.-H., Yang H.-M. // Chin. J. Chem. -2001. -**19**, № 2. -P. 137—142.
31. Bhat M., Gaikar V.G. // Langmuir. -2000. -**16**, № 4. -P. 1580—1592.
32. Guo R., Yu W., Zhang X. // Acta Phys.-Chim. Sinica. -2000. -**16**, № 4. -P. 330.
33. Hassan P.A., Raghavan S.R., Killer E.W. // Langmuir. -2002. -**18**, № 7. -P. 2543—2548.
34. Guo R., Zhang Q., Qian J., Zou A. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. -2002. -**196**, № 2—3. -P. 223—234.
35. Qian J.-H., Lu Y.-Y., Guo R. // Chin. J. Chem. -2006. -**24**, № 1. -P. 22—28.

К.К. Цымбалюк, Ю.М. Деньга, В.П. Антонович

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЧЕРНОГО МОРЯ МЕТОДОМ
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Проведена идентификация и количественное определение 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии в морских донных отложениях из района Одесского залива. Оптимизирована методика пробоподготовки. Определено их суммарное содержание во всех пробах донных отложений, которое находится в интервале от 1 до 407 мкг/кг с преобладанием четырех- и пятициклических соединений.

Полиароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) — ограниченно-летучие стойкие органические загрязнители (СОЗ), обладающие канцерогенным, мутагенным, тератогенным, гепатотоксическим, антихолинэстеразным и другими действиями. Они способны аккумулироваться в липидных тканях живых организмов и вызывать различные тяжелые заболевания. Ситуация значительно усугубляется возможными синергическими эффектами за счет совместного воздействия ПАУ и тяжелых металлов, радионуклидов и других менее токсичных химических веществ. Полиарены — одни из основных и наиболее часто встречающихся загрязнителей окружающей среды. Их отличительные свойства — высокая токсичность и устойчивость к разложению под действием физико-химических и биологических природных факторов. Полиарены попадают в окружающую среду в результате разливов нефти, транспортировке и хранении топлива, а также с выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания и вследствие сжигания мусора.

ПАУ в водной системе находятся в растворенной и адсорбированной на твердых частицах формах. Легкость сорбции приводит к тому, что существенно преобладает вторая из указанных форм, и масса сорбированных полиаренов может составлять несколько десятков миллиграмм ПАУ в одном килограмме сухого вещества [1—3]. Накопление в донных осадках микропримесей нефтяных углеводородов приводит к вторичному загрязнению водной среды. Причины десорбции или выделения этих веществ связаны с химическими и биохимическими процессами, происходящими в донных отложениях. При изменении состава воды или при увеличении ее турбулентности происходит возрастание растворимости ПАУ, которые

также способны включаться в коллоидные частицы, существующие в воде, и в этой форме могут быть перенесены водой на большие расстояния [1].

Открытым остается вопрос о числе ПАУ, которые обязательно следует определять в объектах окружающей среды. EU WFD (EU Water Framework Directive) предлагает проводить мониторинг пяти полиаренов в окружающей среде: бензо(*g,h,i*)перилена, индено(1,2,3-*cd*)пирена, бенз(*b*)флуорантена, бенз(*k*)флуорантена и бенз(*a*)пирена [4]. В международной программе интеркалибрации по мониторингу морской среды QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe) предложено определять 10 полиаренов [5]. Авторы статей [6, 7], посвященных методам определения ПАУ в объектах окружающей среды, определяют 16 приоритетных полиаренов: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(*a*)антрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, дибенз(*a,h*)антрацен, бензо(*g,h,i*)перилена, предложенных Агентством по защите окружающей среды в США (US Environmental Protection Agency, US EPA) [8]. По мнению US EPA, именно эти полиарены наиболее полно характеризуют антропогенное воздействие на окружающую среду. Однако в случае объектов морской среды иногда ограничиваются 12 ПАУ: фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(*a*)антрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, дибенз(*a,h*)антрацен, бензо(*g,h,i*)перилена [4].

Объекты окружающей среды бассейна Черного моря, прежде всего донные отложения, на содержание полиаренов систематически не исследованы. Цель данной работы — определение 16 при-

оритетных ПАУ согласно US EPA в донных отложениях Одесского залива. В работе для идентификации и количественного определения индивидуальных ПАУ в их сложных смесях использовали наиболее эффективный для таких задач метод хромато-масс-спектрометрии после предварительного выделения и концентрирования суммы полиаренов из анализируемых объектов.

Выделение ПАУ из образцов донных отложений проводили по усовершенствованной методике, разработанной в Украинском научном центре экологии моря, согласно которой для экстракционного извлечения указанных соединений наряду с уменьшением навески испытуемых образцов с 20 до 5 г также уменьшили расход растворителей (гексан : дихлорметан, объемное соотношение 1:1), объем которых снижен с 250 до 50 мл. Нами экспериментально установлено, что внесенные изменения не ухудшили метрологические характеристики методики, поскольку хроматограммы регистрировали масс-селективным детектором в режиме селективного мониторинга ионов (режим SIM), что позволило снизить пределы обнаружения ПАУ.

В работе использовали растворители — гексан, дихлорметан, ацетон квалификации “for residue analysis” фирмы Merck. Определение ПАУ проводили на хромато-масс-спектрометре Fisons GC 8000/MD800, для градуировки которого использовали стандартную смесь, содержащую 16 полиаренов, N 4-9156 производства фирмы Supelco с концентрацией каждого компонента 2000 мкг/мл, растворенных в смеси ацетон : бензол (1:1). Из этой стандартной смеси готовили калибровочные растворы с концентрацией каждого ПАУ 1, 10, 250, 500 нг/мл в дихлорметане. Интервал определяемых концентраций ПАУ составляет от 1 до 500 мкг/кг. В качестве внутреннего стандарта использовали дейтерированный антрацен (anthracene- d_{10}) производства Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA). Для каждой серии образцов проводили контрольный опыт (“холостой”). Для подтверждения контроля правильности получаемых результатов анализировали стандартный образец донных отложений Standard Reference Material SRM IAEA-383 с аттестованным содержанием ПАУ. Соответствующие результаты определения приведены в табл. 1, которые для большинства соединений удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями с учетом больших допустимых погрешностей измерения малых содержаний.

Т а б л и ц а 1

Результаты определения ПАУ в Standard Reference Material SRM IAEA-383

Соединение	Полученное значение	Рекомендуемое значение	Доверительный интервал
	мкг/кг		
Нафталин	55	96	52–110
Аценафтилен	38	47	31–59
Аценафтен	14	16	13–21
Флуорен	25	27	24–34
Фенантрен	152	160	140–190
Антрацен	28	30	25–34
Флуорантен	262	290	260–350
Пирен	275	280	210–350
Бенз(<i>a</i>)антрацен*	107	105	83–130
Хризен	164	170	120–220
Бенз(<i>b</i>)флуорантен	166	150	96–190
Бенз(<i>k</i>)флуорантен	80	73	48–76
Бенз(<i>a</i>)пирен	133	120	77–140
Индено(1,2,3- <i>cd</i>)пирен	168	150	130–160
Дибенз(<i>a,h</i>)антрацен	40	20	18–41
Бензо(<i>g,h,i</i>)перилен	235	190	69–230

Т а б л и ц а 2

Места отбора проб донных отложений

Номер станции	Координаты	Глубина, м
1	46°32'N; 30°48'E	8
2	46°26'N; 30°49'E	22
3	46°20'N; 30°50'E	25
4	46°14'N; 30°51'E	28
5	46°08'N; 30°52'E	30

В табл. 2 представлены координаты точек (станций) отбора проб донных отложений из района Одесского залива. Отбор проводили с помощью дночерпателя из нержавеющей стали конструкции Фоппе Смедеса [9].

Пробы донных отложений высушивали до воздушно-сухого состояния с помощью лиофильной сушки в аппарате CHRIST ALPHA 1-4. К высушенным пробам донных отложений (каждая массой 5 г) добавляли раствор внутреннего стан-

дарт, после чего проводили экстракцию органических веществ в аппарате Сокслета на протяжении 24 ч с помощью 50 мл смеси гексан : дихлорметан (1:1). Степень извлечения определяемых соединений при таких условиях составляет 80—90 %. Полученный экстракт упаривали до 1 мл и подвергали обработке активированной медью с целью удаления элементной серы и серосодержащих веществ, мешающих при хромато-масс-спектрометрическом определении. ПАУ в донных отложениях, как правило, находятся в относительно низких концентрациях по сравнению с алифатическими углеводородами, содержание которых на 2—3 порядка выше. Поэтому очищенный от серы и серосодержащих веществ экстракт подвергали фракционированию на колонке, последовательно заполненной силикагелем, оксидом алюминия и сульфатом натрия. Первую фракцию элюировали 60 мл гексана. В ней преимущественно содержатся алифатические углеводороды. Вторую фракцию элюировали 30 мл смеси гексан : дихлор-

метан (9:1). В ней преимущественно содержатся ПАУ. Полученную фракцию, содержащую ПАУ, упаривали под слабым током азота до 1 мл и подвергали качественному и количественному анализу. Условия хромато-масс-спектрометрического определения: капиллярная колонка — Rtx-5MS (30 м×0.32 мм×0.25 мкм), скорость газа-носителя гелия — 1.2 мл/мин, метод ввода — splitless, объем вводимой пробы — 1 мкл, температура инжектора — 300 °С; температурная программа: начальная температура — 70 °С (1 мин), скорость нагрева — 10 °С·мин⁻¹, изотерма — 190 °С (1 мин), скорость нагрева — 4 °С·мин⁻¹, изотерма — 280 °С (20 мин); электронно-ударная ионизация — 70 эВ, метод сбора данных — режим SIM, температура интерфейса — 280 °С, температура источника ионов — 200 °С. Идентификацию ПАУ проводили по временам удерживания и характеристическим ионам определяемых соединений.

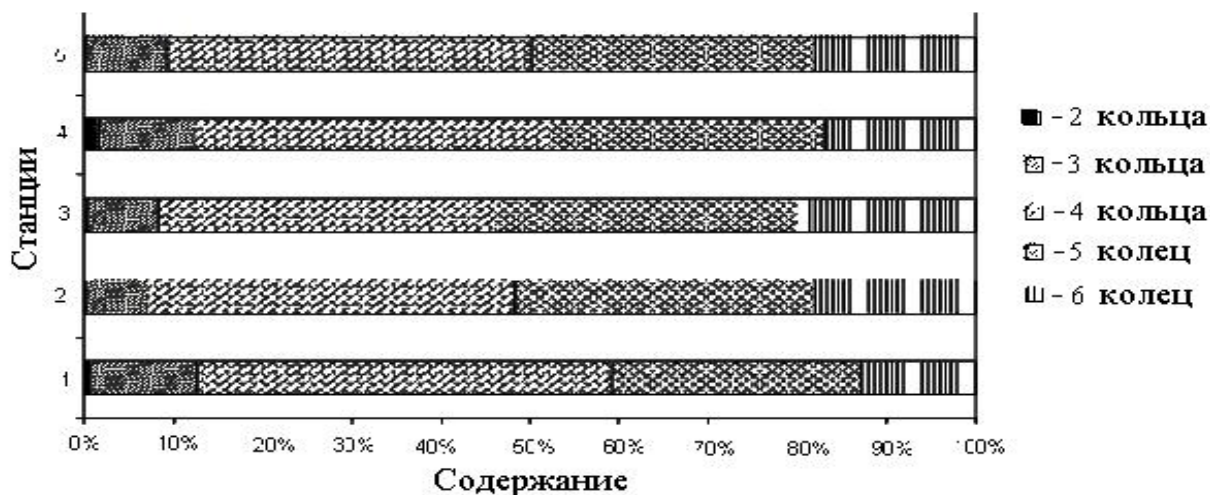
В донных отложениях Одесского залива идентифицированы и количественно определены 16 при-

Т а б л и ц а 3

Результаты хромато-масс-спектрометрического определения ПАУ в донных отложениях Одесского залива (1–5 — станции отбора проб)

ПАУ	Число колец	Характеристические ионы	Концентрация ПАУ, мкг/кг				
			1	2	3	4	5
Нафталин	2	128, 127	18	<1	3	24	2
Аценафтилен	3	152, 153	<1	<1	3	7	3
Аценафтен	3	154, 153	<1	<1	2	7	2
Флуорен	3	166, 165	23	<1	6	167	7
Фенантрен	3	178, 176	236	37	45	114	51
Антрацен	3	178, 176	46	6	6	21	7
Флуорантен	4	202, 200, 101	407	90	102	232	128
Пирен	4	202, 200, 101	322	66	82	174	98
Бенз(а)антрацен*	4	228, 226, 114	201	40	40	86	40
Хризен	4	228, 226, 114	228	59	60	121	67
Бенз(б)флуорантен	5	252, 250, 126	244	87	99	172	118
Бенз(к)флуорантен	5	252, 250, 126	169	54	79	145	67
Бенз(а)пирен	5	252, 250, 126	239	59	12	21	11
Индено(1,2,3-сd)пирен	6	276, 138	174	63	84	144	83
Дибенз(а, h)антрацен	5	278, 139	32	6	12	21	11
Бензо(г, h, i)перилен	6	276, 138	138	48	63	108	63
Σ ПАУ			2477	615	698	1564	805
$\Sigma_{\text{канц. ПАУ}}/\Sigma_{\text{ПАУ}} \cdot 100$			58	68	64	52	61
Фенантрен–антрацен			5	6	7.5	5.4	7.3
Флуорантен–пирен			1.3	1.4	1.2	1.3	1.3

* Жирным шрифтом обозначены канцерогенные ПАУ.



Соотношение 16 ПАУ в донных отложениях по числу колец в молекуле.

оритетных полиаренов. Полученные результаты средних значений двух параллельных определений представлены в табл. 3.

Согласно исследованиям [10], морские донные отложения могут быть классифицированы по трем категориям в зависимости от общего содержания в них ПАУ: легко загрязненные ($\Sigma\text{ПАУ} < 250$ мкг/кг), загрязненные ($\Sigma\text{ПАУ}$ от 250 до 500 мкг/кг) и очень загрязненные ($\Sigma\text{ПАУ} > 500$ мкг/кг). Проанализированные нами донные отложения из акватории Одесского залива можно классифицировать как очень загрязненные. Как видно из диаграммы (рисунок), в наибольших концентрациях в образцах донных отложений присутствуют ПАУ с числом колец 4 и 5, которые поступают в окружающую среду, в основном, в результате антропогенного воздействия.

Образец 1 содержит наибольшее количество ПАУ. Сумма 16 ПАУ составляет 2477 мкг/кг. Для исследованных образцов донных отложений наибольшая концентрация зафиксирована для флуорантена, концентрация которого на первой станции отбора составляет 407 мкг/кг. При сравнении концентраций отдельных углеводородов с суммарной концентрацией ПАУ в донных отложениях обнаружено, что на всех станциях доминируют канцерогенные полиарены: бенз(*a*)антрацен, хризен, бенз(*b*)флуорантен, бенз(*k*)флуорантен, бенз(*a*)пирен, индено(1,2,3-*cd*)пирен, дибенз(*a,h*)антрацен, бензо(*g,h,i*)перилен. Сумма канцерогенных ПАУ в образцах 1 и 4 составляет соответственно 1425 и 923 мкг/кг, то есть 58 и 52 % от общей кон-

центрации ПАУ. Необходимо отметить, что станция 1 расположена в непосредственной близости от места выпуска сточных вод станции биологической очистки СБО „Северная”, а станция 4 — в непосредственной близости к месту дампинга грунтов из акватории Одесского порта. На станциях 2, 3 и 5 доля канцерогенных ПАУ составляет соответственно 68, 64 и 61 %, но сумма ПАУ находится в интервале 615—805 мкг/кг. Степень техногенности ПАУ оценивается как отношение так называемых „техногенных” ПАУ к „природным”. Техногенными принято считать ПАУ с числом циклов 5 и 6, а природными — с числом циклов 2–4. Полициклические углеводороды, которые образованы в природных условиях, характеризуются доминированием ПАУ с числом циклов 2–4 и преобладанием фенантрена и пирена, тогда как концентрация высших соединений мала. Соотношения фенантрен—антрацен > 10 , а флуорантен—пирен < 1 свидетельствуют о том, что ПАУ имеют нефтяное происхождение, а соотношение фенантрен—антрацен < 10 и флуорантен—пирен > 1 указывает на антропогенное происхождение ПАУ [10]. Как видно из табл. 2, полученные для исследованных образцов донных отложений соотношения фенантрен—антрацен и флуорантен—пирен характерны для ПАУ антропогенного происхождения. Высокие концентрации канцерогенных ПАУ, составляющие более половины от суммарной концентрации ПАУ, также указывают на их техногенное происхождение.

Среди обнаруженных ПАУ в наиболее высо-

ких концентрациях присутствуют (мкг/кг): бенз(*a*)пирен (11 – 239), флуорантен (90 – 407), пирен (66 – 322) и хризен (59 – 228). В Украине в настоящее время не регламентированы ПДК полиаренов в морских донных отложениях. Но согласно нормам, принятым в Евросоюзе (Нидерланды), ПДК в донных отложениях для бенз(*a*)пирена составляет 25, хризена — 20, флуорантена — 15 мкг/кг. Результаты наших исследований указывают на значительную антропогенную нагрузку на исследованную акваторию Черного моря в результате сброса промышленных и коммунальных стоков, хозяйственной деятельности при дампинге грунтов из портовых территорий.

РЕЗЮМЕ. Проведена ідентифікація та кількісне визначення 16 пріоритетних поліциклічних ароматичних вуглеводнів методом хромато-мас-спектрометрії в морських донних відкладеннях з району Одеської затоки. Для визначення ПАУ була використана вдосконалена методика Українського наукового центру екології моря. Встановлено, що сумарний вміст ПАУ у донних відкладеннях знаходиться в інтервалі концентрацій від 1 до 407 мкг/кг. У всіх пробах донних відкладень відзначено переважання ПАУ з кількістю циклів 4, 5.

Украинский научный центр экологии моря, Одесса
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

SUMMARY. In marine sediments from Odessa bay were determined 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons. PAHs in marine sediments were determined following improved method of the Ukrainian scientific center of ecology sea. PAHs in the marine sediments deposits in the interval of concentrations from 1 to 407 g/kg and in all samples four- and five-ring compounds prevailed.

1. Гурчыс Я., Цабан-Пабиан Б. // Химия и технология воды. -2003. -25, № 24. -С. 350—357.
2. Janjszka B., Bukowski W., Bodzek D. // Ochrona Srodowiska. -1994. -№ 1/4. -S. 39—44.
3. Girczys J., Caban-Pabian B. // Wiadomosci Gornicze. -1999. -№ 4. -S. 180—185.
4. Filipkowska A., Lubecki L., Kowalewska G. // Anal. Chim. Acta. -2005. -257. -P. 243—254.
5. Law R., Klungsoyr J., Freriks I. // Mar. Pollut. Bul. -1997. -№ 35. -P. 64—71.
6. Soclo H., Carrigues P., Ewald M. // Ibid. -2000. -№ 40. -P. 387—395.
7. Gimeno R., Altelaar A., Merce R., Borrul F. // J. Chromatogr. A. -2002. -958. -P. 141—152.
8. U.S. EPA Method 610 40 CFR part 136, Appl. A-National environmental methods, 2004.
9. Smedes F. // Trends in anal. chem. -1997. -16, № 9. -P. 503—517.
10. Traven L., Zaja R., Loncar J. et al. // Toxicology in vitro. -2008. -28, № 6. -P. 1648—1656.

Поступила 11.12.2008

УДК 678.8 : 547.4 : 66.09

В.В. Клепко, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча,
В.В. Осташко, С.В. Лаптії, О.А. Василькевич, В.І. Слісенко

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ У РОЗЧИНАХ ЦИКЛОДЕКСТРИНІВ

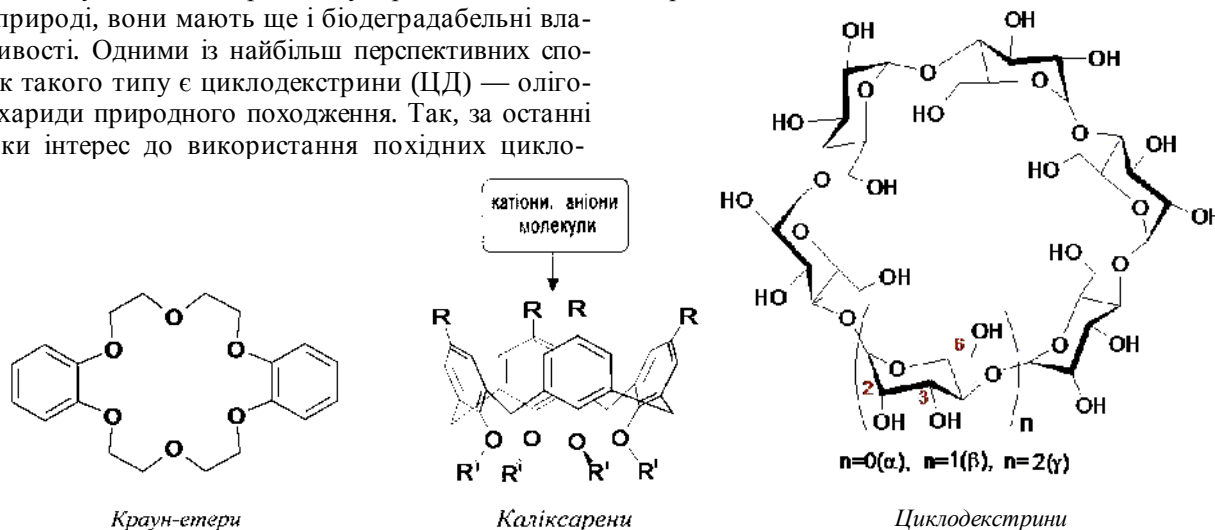
За допомогою методу квазіпружного розсіяння нейтронів проведено дослідження динаміки і процесів самодифузії в розчинах модифікованого циклодекстрину в ДМФА. Встановлено, що додавання солей важких металів у дані розчини приводить до зменшення коефіцієнта самодифузії, збільшення часу “осілого життя” та коефіцієнта колективної дифузії, що свідчить про утворення комплексів у таких системах. Показано перспективність використання модифікованих циклодекстринів як комплексоутворювачів для йонів важких металів.

Одним із основних методів очищення води від різних шкідливих і токсичних речовин є використання (на першому етапі очистки) різного типу флокулянтів та комплексантів. Як правило, вони мають синтетичну природу і завдяки їх накопиченню у навколишньому середовищі виникають значні проблеми стосовно їх подальшої утилізації. Цікаві також у цьому плані макроциклічні синтетичні сполуки — каліксарени та краун-етери, типові структурні формули яких представлено нижче, що селективно діють на той чи інший йон металу, але у зв'язку зі значною вартістю їх застосування поки обмежене.

Останнім часом велика увага приділяється системам природного походження, які здатні виконувати функції селективної дії на молекули різного типу та йони, і при цьому, крім відновлення у природі, вони мають ще і біодеградабельні властивості. Одними із найбільш перспективних сполук такого типу є циклодекстрини (ЦД) — олігосахариди природного походження. Так, за останні роки інтерес до використання похідних цикло-

декстринів як можливих комплексантів для солей важких металів істотно виріс [1]. Циклодекстрини — це циклічні, α -1,4-зв'язані олігомери *D*-глюкопіранози. Найпоширенішими представниками цього класу сполук є циклодекстрини із шістьма (α -ЦД), сімома (β -ЦД) і вісьмома (γ -ЦД) фрагментами глюкози. Структурна формула ЦД представлена нижче.

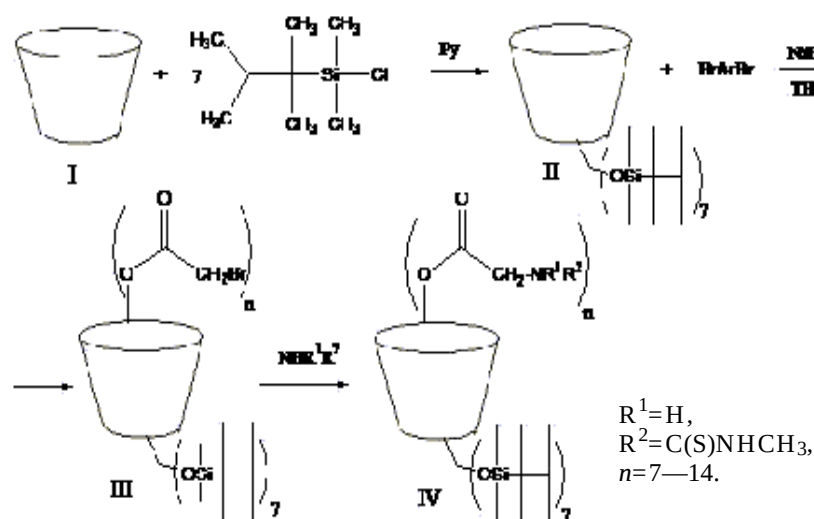
ЦД утворюються при дії на крохмаль ензиму *Bacillus macerans* амілази і, на відміну від синтетичних макроциклів — каліксаренів і краун-етерів, відносяться до природних макроциклів [2]. Молекулу циклодекстрину звичайно зображують у вигляді усіченого конуса: первинні гідроксильні групи (6-OH) розташовані на вузькому вінці, тоді як вторинні гідроксильні групи (2,3-OH) — вздовж його широкого вінця [3].



Найбільш характерною особливістю циклодекстринів є наявність внутрішньої гідрофобної порожнини [4, 5], що надає їм здатності утворювати комплекси включення типу “гість–господар” з полярними й аполярними молекулами, що визначає їхнє різноманітне застосування [6]. Крім того, наявність асиметричних атомів вуглецю і хіральної порожнини дозволяє застосовувати циклодекстрини як хіральні рецептори, наприклад, для хроматографічного аналізу.

Модифікація циклодекстринів певними функціональними групами приводить до надання їм властивостей штучних ферментів і хіральних селективів та робить ці молекули також здатними до комплексоутворення з йонами різних металів [7–9], що значно розширює області їхнього застосування. Можливість поліпшення комплексоутворюючих характеристик циклодекстринів шляхом їх хімічної модифікації обумовило інтенсифікацію досліджень у цій області, що відбилося на появі значної кількості публікацій, присвячених комплексам металів з модифікованими циклодекстринами [10]. Однак проблемою залишається селективне зв'язування йонів важких металів, які перебувають у відходах багатьох промислових виробництв, а також у радіоактивних відходах технологічних вод атомної енергетики. Тому метою даної роботи було дослідження комплексоутворюючої здатності модифікованих циклодекстринів до йонів різних металів, у тому числі важких, таких як йони ртуті, кадмію та свинцю.

Синтез модифікованого β -циклодекстрину здійснювали у кілька стадій відповідно до наведеної нижче схеми:



Спочатку із вихідного β -циклодекстрину (I) був синтезований кремнійвмісний β -циклодекстрин (II), який на другій стадії обробляли бромоацетилбромідом з одержанням сполуки III. На заключній стадії внаслідок реакції III з метилтіомочевиною було одержано модифікований і по верхньому вінцю β -циклодекстрин (ЦД-IV).

Хімічну будову проміжних сполук та отриманого продукту (ЦД-IV) підтверджували даними елементного аналізу, хромато-мас-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії. Доказом того, що пройшла реакція між OH-групами β -ЦД (I) і кремнійвмісною сполукою (диметил-(2,2'-диметилізобутил)хлорсиланом) була поява сильних смуг поглинання в спектрі модифікованого β -ЦД (II). Симетричні деформаційні коливання груп Si-CH₃ характеризуються сильною смугою поглинання з $\nu = 1260$ см⁻¹, асиметричні — смугою поглинання з $\nu = 1470$ см⁻¹. Збільшення інтенсивності смуги поглинання $\nu = 1090$ см⁻¹, яка була присутня і у спектрі β -ЦД, можна зв'язати з накладанням на цю смугу поглинання смуги, що відноситься до валентного коливання Si-O-груп. Спостерігалось також сильне поглинання в області 750–900 см⁻¹, що пов'язано з валентними коливаннями груп Si-CH₃, C-(CH₃)₂. Дуплет із частотами 1360 і 1370 см⁻¹ характеризував деформаційні коливання групи CH₃ фрагментів C-CH-(CH₃)₂. У результаті обробки β -ЦД із кремнійвмісними фрагментами (II) бромоацетилбромідом у спектрі з'являлись додаткові смуги поглинання, які характеризують коливання етерних груп фрагмента O-CO-CH₂Br ($\nu_{C=O} = 1770$ см⁻¹). Відомо, що для сполук, у яких є група CH₂-галоген, в області 1150–1300 см⁻¹ спостерігається

сильна смуга поглинання, що характеризує веєрні коливання CH₂-груп. У нашому випадку — це смуга поглинання з $\nu = 1290$ см⁻¹, $\nu_{C-Br} = 550$ см⁻¹.

При заміні частини OH-груп β -циклодекстрину (у положенні 6) кремнійвмісними фрагментами смуга з $\nu_{OH} = 3400$ см⁻¹ звукується і зміщується в низькочастотну область до $\nu = 3340$ см⁻¹. Це можна пояснити тим, що в β -циклодекстрині, в основному, залишаються незаміщені групи OH (у положеннях 2 і 3), які утворюють внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки. Наступна обробка кремнійвмісного

β -ЦД метилтіомочевиною руйнує ці водневі зв'язки і приводить до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків різного типу, в тому числі зв'язків типу $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}$. Порівняння спектрів показали такі зміни: зменшення інтенсивності смуги поглинання з $\nu=1290 \text{ см}^{-1}$, зсув $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ від 1770 до 1740 см^{-1} , який можна пов'язати зі зникненням $\text{CH}_2\text{-Br}$ -груп і появою фрагмента $\beta\text{-ЦД-COCH}_2\text{NH-R}$; смуга поглинання з $\nu=1640 \text{ см}^{-1}$ допускає можливість утворення фрагмента із $\text{C}=\text{N}$ -групами або ж ця смуга поглинання може бути віднесена до деформаційних коливань солі вторинних амінів.

Для вивчення комплексоутворюючих властивостей модифікованого β -ЦД використовували розчини у диметилформаміді (ДМФА) солей важких металів з однаковим аніоном: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, а також для порівняння соль міді (CuSO_4). Для порівняння комплексоутворюючої здатності використовували також немодифікований циклодекстрин з допоміжним комплексантом — амінопіридином.

Для приготування розчинів застосовували β -циклодекстрин фірми Fluka, який перед проведенням експерименту перекристалізовували з води; комплексоутворювач — 2-амінопіридин (мол. маса 94.12) фірми Merck; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ х.ч. фірми Merck. 2-Амінопіридин (АП) використовували з метою встановлення механізму комплексоутворення у водних розчинах β -циклодекстрину з йонами свинцю, тому що цей гетероароматичний амін здатний, з одного боку, підвищувати рН водних розчинів, а, з іншого боку, цілком імовірно, давати комплекси типу гість-господар з β -циклодекстрином, тим самим втягуючи йони металу в порожнину β -циклодекстрину. рН водного розчину 2-амінопіридину становила 8.54, а система β -циклодекстрин—2-амінопіридин у мольному співвідношенні 1:1 мала рН, рівне 8.60.

Дослідження самодифузії проводили за допомогою методу квазіпружного розсіювання нейтронів [11]. Виміри квазіпружного розсіювання повільних нейтронів проводили з використанням багатодетекторного спектрометра за часом прольоту NURMEN на атомному реакторі ВВР-М ІЯД НАН України, Київ. В експерименті використовувався монохроматичний пучок нейтронів з енергією $E_0=12.97 \text{ меВ}$, при цьому довжина хвилі λ дорівнювала $2.512 \text{ \AA}$. Спектри нейтронів реєстрували в діапазоні кутів розсіювання $\theta=9.5\text{—}101.3^\circ$ й аналізували за допомогою багатоканального часового аналізатора АІ 4096. Невелика

($\sim 1 \text{ мм}$) товщина зразків у кюветі дозволяла нехтувати поправками на багаторазове розсіювання, тому що частка розсіяних на досліджуваному зразку нейтронів не перевищувала 20 % від інтенсивності падаючого нейтронного пучка. Всі виміри були проведені при температурі $\sim 18^\circ\text{C}$. Детальний опис методу квазіпружного розсіювання нейтронів представлено в роботі [11].

Слід зазначити, що одержані експериментальні спектри нейтронного розсіювання представляють собою суму вкладів квазіпружного та непружного розсіювання. Оскільки відомо, що наявність у системі низькоенергетичних дифузійних рухів приводить до уширення квазіпружного піка теплових нейтронів ΔE , то при подальшому аналізі нейтронних спектрів нами використовувалась тільки квазіпружна частина нейтронного спектру. В результаті аналізу квазіпружних спектрів були розраховані значення енергетичного уширення квазіпружних піків для всіх досліджених зразків. Залежності ΔE від квадрата переданого імпульсу Q^2 , де $Q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, λ — довжина хвилі нейтронів, θ — кут розсіювання, представлені на рис. 1.

Для інтерпретації залежностей $\Delta E(Q^2)$ використали підхід, що базується на принципі ієрархії часових масштабів дифузійного руху молекул [11—13]. Оскільки результатом взаємодії нейтронів з ядрами часток, що дифундують, є енергетичне

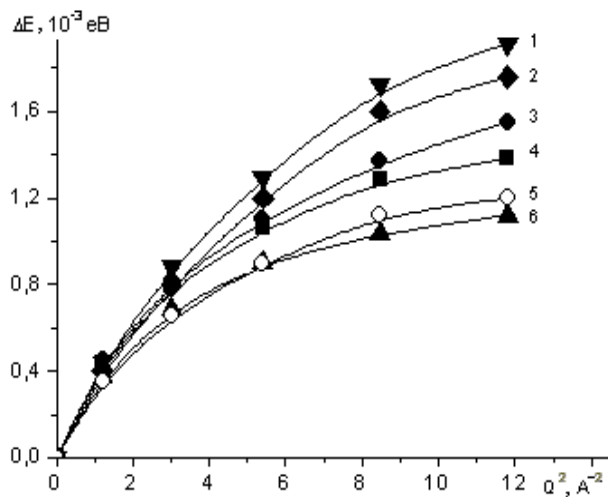


Рис. 1. Залежність енергетичного розширення від квадрата переданого імпульсу для розчинів модифікованого ЦД-IV у ДМФА в присутності солей металів: 1 — ДМФА-ЦД-IV; 2 — ДМФА; 3 — ДМФА-ЦД-IV— $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; 4 — ДМФА-ЦД-IV— $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 5 — ДМФА-ЦД-IV— $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 6 — ДМФА-ЦД-IV— CuSO_4 .

уширення монохроматичної лінії падаючих нейтронів і при розсіюванні змінюється їхній імпульс ($\Delta p = h|Q|$), то зі співвідношення невизначеності впливає необхідність того, щоб область, яка зондує нейтрон, характеризувалася розміром $\Delta x \approx h/\Delta p = 1/|Q|$. Очевидно, якщо підібрати певним чином умови експерименту, то можна спостерігати за дифузійними рухами молекул як на малих, так і на більших відстанях, відповідно до наведеного вище співвідношення.

Вважаючи, що зміщення молекули δx за проміжок часу t^* задається стохастичною формулою Ейнштейна $\langle \delta x^2 \rangle = 6Dt$, а також ототожнюючи Δx і δx , одержуємо: $t^* = 1/6DQ^2$. Змінна (DQ^2) в останньому співвідношенні відповідає часу, що необхідний нейтрону, щоб “відчути” дифузію частки на відстані Δx . Таким чином, для більших значень квадрата переданого імпульсу Q^2 час спостереження за молекулою в КУРН малий і відмічаються головним чином коливальні рухи молекул рідини в складі кластерів (комплексів) або сольватних оболонках макромолекул. При зменшенні Q час спостереження за молекулами збільшується і нейтрони “відчують” як асимптотичну дифузійну поведінку, так і рухи молекул, пов’язані з їх перескоками з одного положення рівноваги в інше.

Таким чином, відповідно до концепції про ієрархії тимчасових масштабів енергетичне розширення квазіпружного піка може бути представлене у вигляді суми $\Delta E = \Delta E_F + \Delta E_L$, де ΔE_F і ΔE_L — відповідно одночастковий (“френкелівський”) і колективний (“лагранжевий”) внески в енергетичне розширення квазіпружного піка. При малих значеннях Q^2 ($Q^2 \rightarrow 0$) можна визначити загальний коефіцієнт самодифузії D ($D = D_{singl} + D_{coll}$) як $\Delta E(q^2) \approx h(D_{singl} + D_{coll})q^2 = hDq^2$, а при великих значеннях Q^2 можна обрахувати колективний внесок у загальний коефіцієнт самодифузії D_{coll} як $\Delta E(q^2) \approx h/\tau_0 + hD_{coll}q^2$.

Отримані значення коефіцієнтів самодифузії молекул ДМФА в розчинах функціоналізованого β -циклодекстину (ЦД-IV), що містять різні солі, приведено в табл. 1 та на рис. 2, з яких видно, що коефіцієнт самодифузії ДМФА в безсольовому розчині ЦД-IV дещо більший, ніж в об’ємі, що є свідченням “негативної сольватації” молекул

Т а б л и ц я 1

Дифузійні параметри для розчинів ЦД-IV, що містять різні солі металів

Тип зразка	D	D_{coll}	D_{singl}	D_{coll}/D ,	τ_0 ,
	$10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$			%	10^{-12} с
ДМФА	2.42	0.37	2.05	15.3	1.42
ДМФА—ЦД-IV	2.72	0.49	2.24	18.0	1.5
ДМФА—ЦД-IV—CuSO ₄	1.98	0.41	1.57	20.7	1.86
ДМФА—ЦД-IV—Cd(NO ₃) ₂	2.25	0.865	1.385	38.4	1.6
ДМФА—ЦД-IV—Hg(NO ₃) ₂	2.14	0.69	1.45	32.2	1.6
ДМФА—ЦД-IV—Pb(NO ₃) ₂	1.97	0.05	1.92	2.5	1.2

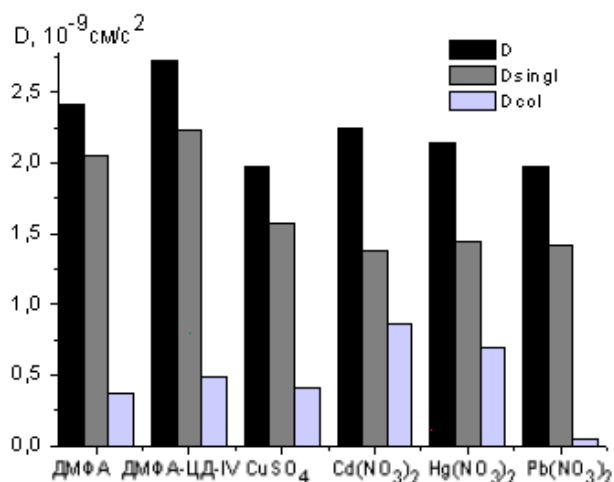


Рис. 2. Коефіцієнт самодифузії ДМФА, колективний та одночастковий вклади в коефіцієнт самодифузії в розчинах ЦД-IV у присутності солей металів.

розчинника в присутності цієї сполуки. Введення ж солей важких металів приводить до різкого зменшення коефіцієнта самодифузії ДМФА у розчинах (позитивна сольватація молекул ДМФА), причому для солей з однаковим аніоном більше зменшення спостерігається для “важчого” катіона. Разом з тим, для іонів Cd^{2+} і Hg^{2+} можна відмітити також різке збільшення (більш ніж у 2 рази, рис. 3) колективного вкладу в коефіцієнт самодифузії, що є прямим свідченням значної комплексоутворюючої здатності ЦД-IV до даних іонів. Протилежна картина спостерігається для іонів Pb^{2+} , що, можливо, свідчить про неефективність досліджуваного ЦД-IV щодо селективної взаємодії з йонами свинцю.

Для порівняння селективної здатності цикло-

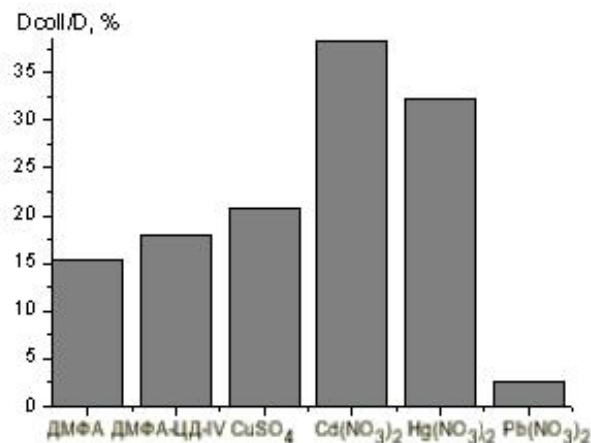


Рис. 3. Вклад колективної складової в коефіцієнт самодифузії ДМФА в розчинах ЦД-IV у присутності солей металів.

декстринів різних типів (вихідного β -ЦД та функціоналізованого ЦД-IV) були розраховані також значення коефіцієнтів самодифузії розчинів $Pb(NO_3)_2$ у водному розчині β -ЦД [14]. Оскільки вихідний β -ЦД має слабку комплексоутворюючу здатність, нами використовувався додатковий комплексант — 2-амінопіридин (АП). Отримані значення коефіцієнтів самодифузії молекул води в розчинах β -циклодекстрину приведено в табл. 2. Як видно з даної таблиці, а також з рис. 4, у присутності додаткового комплексанта нативний ЦД проявляє добрі комплексоутвірні властивості до катіонів Pb^{2+} на відміну від модифікованого ЦД. Однак у даному випадку, як показує аналіз, комплексоутворююча здатність до йонів Pb^{2+} збільшується за рахунок введення додаткового компонента — амінопіридина.

Подальший аналіз результатів процесів самодифузії показав, що використання іншого аніону — SO_4^{2-} (сіль $CuSO_4$) теж може суттєво впливати на динаміку молекул у розчинах ЦД, а отже, і на

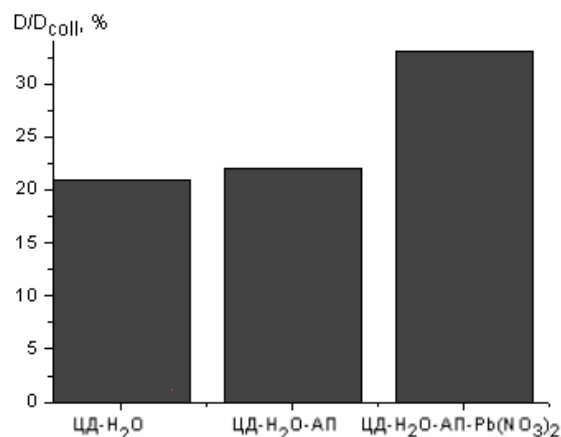


Рис. 4. Вклад колективної складової в коефіцієнт самодифузії води у водних розчинах вихідного ЦД.

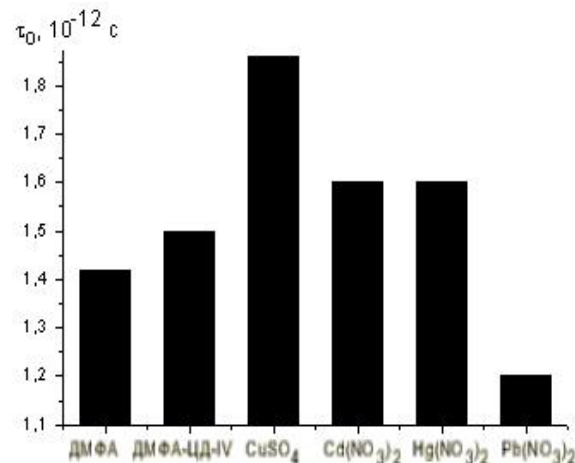


Рис. 5. Час "осілого життя" для розчинів ЦД-IV в ДМФА у присутності солей металів.

Т а б л и ц я 2

Дифузійні параметри для водних розчинів вихідного ЦД

Зразок	D	D_L	D_F	D_L/D_F ,	τ_0 ,	L , Å
	$10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$			%	10^{-12} с	
ЦД—H ₂ O	1.52	0.31	1.21	21	2.8	1.6
ЦД—H ₂ O—АП	1.95	0.42	1.53	22	2.6	1.8
ЦД—H ₂ O—АП—Pb(NO ₃) ₂	1.65	0.53	1.12	33	3.2	1.8

селективну здатність до комплексоутворення модифікованих ЦД. Як видно з табл. 1 та рис. 2, коефіцієнт самодифузії ДМФА в розчинах ЦД з $CuSO_4$ різко зменшується, що є свідченням позитивної гідратації йонів Cu^{2+} та SO_4^{2-} у розчинах ДМФА, що підтверджують представлені на рис. 5 результати для часу „осілого життя” молекул, що приймають участь у процесі самодифузії. Разом з тим, як видно із рис. 3, вклад колективної складової у коефіцієнт самодифузії в даному випадку незначний, що є свідченням малої комплексоутворюючої здатності модифікованих ЦД до йонів Cu^{2+} .

Таким чином, проведені дослід-

ження динаміки молекул циклодекстринів у розчинах ДМФА показали, що модифіковані ЦД при певних умовах можуть бути ефективними комплексоутворюючими агентами щодо ряду йонів металів. Встановлено, що хімічна модифікація вихідних ЦД дозволяє регулювати їх селективну здатність до взаємодії з йонами важких металів. Показано, що за рахунок введення різного типу допоміжних компонентів, наприклад амінопіридину, можна суттєво змінювати властивості розчинів циклодекстринів і таким чином регулювати їх комплексотвірні характеристики до йонів різного типу.

Автори В.В. Клепко, С.В. Рябов, Ю.Ю. Керча висловлюють подяку УНТЦ (проект № 3643) за підтримку цієї роботи.

РЕЗЮМЕ. С помощью метода квазиупругого рассеяния нейтронов проведены исследования динамики и процессов самодиффузии в растворах модифицированного циклодекстрина в ДМФА. Установлено, что добавление солей тяжелых металлов в данные растворы приводит к уменьшению коэффициента самодиффузии, увеличению времени „оседлой жизни” молекул и коэффициента коллективной диффузии, что свидетельствует о комплексообразовании в таких системах. Показана перспективность использования модифицированных циклодекстринов в качестве комплексообразователей для ионов тяжелых металлов.

SUMMARY. Dynamics properties and self-diffusion of the solution of the modified cyclodextrin in DMFA were studied using quasi-elastic neutron scattering. The

data analysis was shown that the addition of heavy metal salts to the solutions results in decrease of self-diffusion coefficient and increase of residence time collective part in self-diffusion coefficients that can denote on complexes forming in such systems. The results obtained showed the potential ability of modified cyclodextrins as chelating agents for the heavy metal ions.

1. Atwood L., Davies J.E., MacNicol D.D., Vogtle F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. -Pergamon: Oxford, 1996. -Vol. 3.
2. Rizzarelli E., Vecchio F. // *Coordination Chem. Rev.* -1999. -**188**. -P. 343—347.
3. Maccarrone G., Rizzarelli E., Vecchio G. // *Polyhedron*. -2002. -**21**. -P. 1531—1538.
4. Wenz G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* -1994. -**33**. -P. 803—821.
5. Szejtli J. // *J. Mater. Chem.* -1997. -**7**. -P. 575—583.
6. Corradini R., Dossena A., Galaverna G. et al. // *J. Org. Chem.* -1997. -**62**. -P. 6283—6288.
7. Rezas M., Breslow R. // *Tetrahedron Lett.* -1997. -**38**. -P. 5763—5767.
8. Heck R., Marsura A. // *Ibid.* -2003. -**44**. -P. 1533—1536.
9. Cucinotta V., D'Alessandro F., Impllizzeri G. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* -1996. -**2**. -P. 1785—1789.
10. Matsumoto K., Noguchi Y., Yoshida N. // *Inorg. Chim. Acta.* -1998. -**272**. -P. 162—167.
11. Булавін Л.А., Кармазіна Т.В., Клепко В.В., Слісєнко В.І. Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ. -Київ: Академперіодика, 2005.
12. Булавін Д.Ф., Василькевич Ф.Ф., Дорош А.К. и др. // *Укр. физ. журн.* -1986. -**31**, № 11. -С. 1703—1707.
13. Булавін Л.А., Клепко В.В., Стрельченко М.Б. // *Доп. НАН України*. -1997. -№ 10. -С. 94—98.
14. Klepko V., Ryabov S., Kercha Yu. et al. // *J. Mol. Liquid.* -2005. -**120**. -P. 67—69.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ
Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Надійшла 03.12.2008

УДК 678.7-13:620.168:546.57

О.В. Гресь, Є.В. Лебедєв, Д.О. Климчук, В.Ф. Матюшов, С.В. Головань

КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ АКРИЛАТНИХ КОПОЛІМЕРІВ І ЧАСТИНОК СРІБЛА

Отримано композити на основі кополімерів, де одним із комономерів є акрилатний мономер, і частинок срібла різних форм та розмірів. Досліджено процес формування частинок срібла в бінарних системах, де одним із компонентів є система аргентум метакрилат—N,N-диметиламіноетилметакрилат у мольному співвідношенні 1:1; іншим компонентом виступає олігоуретанакрилат або ціаноетилметакрилат, або N-вінілпіролідон з різними масовими співвідношеннями складових бінарної системи. Показано, що кополімери характеризуються вузьким температурним інтервалом склування ΔT_{c1} та ΔT_{c2} ; введення до системи еластомера (олі-

© О.В. Гресь, Є.В. Лебедєв, Д.О. Климчук, В.Ф. Матюшов, С.В. Головань, 2009

гоуретанакрилату) приводить до зменшення температурного інтервалу. Досліджено механічні характеристики кополімерів без наповнювача і наповнених сріблом. Електронною мікроскопією встановлено утворення колоїдного срібла, наносрібла сферичної форми, мікрОВОЛОКОН срібла в плівкових композиційних матеріалах у залежності від полярності мономерів протягом різного часу проходження реакції відновлення між органічною сіллю та третинним аміном.

Композиційні матеріали на основі срібла досить інтенсивно вивчаються. Проте існує проблема в розробці раціональних методів створення срібловмісних полімерних композитів з мономерів і відповідних прекурсорів [1, 2]. Проведено невелику кількість досліджень срібловмісних композитів у залежності від умов, способу одержання, властивостей одержаного композиційного матеріалу. Розширення області дослідження таких об'єктів пов'язане із можливістю використання композитів на основі мікро-, нано- та колоїдного срібла в медицині як антибактеріальних, антисептичних матеріалів. У роботі [3] описано метод одержання композитів на основі акрилонітрилу та колоїдного срібла, що володіють антибактеріальними властивостями. Описано також метод одержання антимікробних шарових матеріалів з поліакрилонітрилу [4], що містить біоцидний шар з частинок срібла розміром 5—100 нм. Знаходять своє застосування композиційні бактерицидні покриття товщиною < 10 мкм зі стійкістю до забруднення з наночастинками срібла [5].

Застосування акрилатних мономерів для одержання полімер-срібних композитів пов'язане, насамперед, із доступністю мономерів, перспективністю у використанні даних композитів; отримання технологічних матеріалів.

У даній роботі проводяться дослідження кополімерів з частинками срібла і без них, де одним із мономерів є акрилатний мономер.

Вихідні компоненти, які використовували без очистки, — олігоуретанакрилат, $M_r=7000$ на основі поліоксипропіленгліколю-2002 марки Rokopol D 2002, виробництво Польща (ОУА), толуюдиндізоціанату 80/20, бісомеру НЕМА 2-гідроксиетилметакрилату (2-HEMA) в мольному співвідношенні компонентів 3:4:2 відповідно; аргентум нітрат (ч.д.а., 99.9 % Aldrich), калій карбонат (ч.д.а.), 1-гідроксициклогексилфенілкетон (фотоініціатор марки Irgacure 184, виробництво фірми CIBA-GEIGY). Очищені перегонкою у вакуумі були: метакрилова кислота, N,N-диметиламіноетилметакрилат ($n_D^{20}=1.4405$), ціаноетилметакрилат (ЦЕМА); вінілпіролідон (ВП). Аргентум метакрилат одержували за методикою [6].

Об'єктами дослідження були: композит на ос-

нові аргентум метакрилату—N,N-диметиламіноетилметакрилату в мольному співвідношенні компонентів 1:1 (К-1); кополімери К-1 з ОУА в співвідношенні компонентів 80:20, 50:50, 20:80 % мас. відповідно (К-1/ОУА); кополімер К-1 з ЦЕМА в співвідношенні компонентів 50:50 % мас. (К-1/ЦЕМА); кополімер К-1 з ВП у співвідношенні компонентів 50:50 % мас. (К-1/ВП).

Отримували полімерний продукт і композит зі сріблом на його основі (К-1) реакцією відновлення солі срібла (аргентум метакрилату) третинним аміном (N,N-диметиламіноетилметакрилатом) у мольному співвідношенні 1:1 в темряві. Одержану реакційну суміш перемішували 5 хв і витримували без перемішування в темряві обраний час: 5 хв, 30 хв, 1 год, 24 год. Завершеність реакції відновлення оцінювали хімічним аналізом за методикою [7]; встановили, що за 1 год реакція проходить на 95—97 %. При цьому реакційна суміш перетворювалась у дисперсію частинок металічного срібла в органічній фазі. Отриманий за певний проміжок часу осад срібла фільтрували, промивали етилацетатом, сушили до постійної маси. З фільтрату в вакуумі відганяли етилацетат і отримували ненасичений продукт. Кополімеризацію з ОУА, ЦЕМА та ВП отриманого продукту та дисперсії частинок срібла в органічній фазі проводили під дією ламп Philips TLK 40W105 для УФ-опромінення з інтенсивністю 1.66—1.3 мВт/см² у плоскостяній кюветі 1—1.5 год (фотоініціатор у кількості 2 % мас).

Теплофізичні властивості кополімерів досліджували методом ДСК на диференційному скануючому калориметрі ДСК-2М зі швидкістю нагріву 2 ± 0.5 град/хв з інтервалом температур $-80 \div +400$ °С, наважки зразків по 0.3 ± 0.03 , відносна похибка дослідження складала 2—3 %. Зважені для дослідження зразки поміщали у вимірювальні комірки, охолоджували калориметр рідким азотом; підключали систему лінійного нагріву і вимірювали залежність теплоємності від температури.

Деформаційні властивості (розривну міцність та відносне видовження) плівкових зразків кополімерів проводили на розривній машині 2166 Р-5 при швидкості деформації 20 мм/хв (ГОСТ 11262-80).

Мікрофотографії частинок срібла в кополімерах отримували на трансмісійному електронному мікроскопі (ТЕМ) JEOL JEM-1230 та скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) JEOL JSM 6060 LA (Токіо, Японія).

Властивості даних матеріалів визначаються їхньою будовою. Отримували крихкий полімерний матеріал на основі аргентум метакрилату та N,N-диметиламіноетилметакрилату, тому для покращення механічних властивостей поводити співполімеризацію з іншими мономерами.

Вплив вмісту еластомера (олігоуретанакрилату) на теплофізичні характеристики полімера К-1 з вмістом еластомера 20, 50, 80 % мас. досліджували методом ДСК.

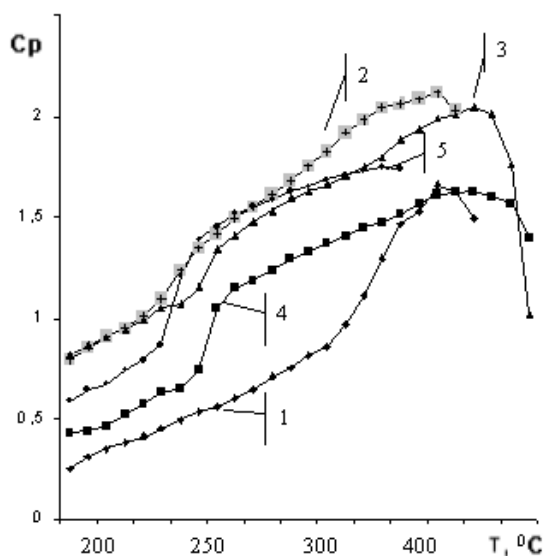


Рис. 1. ДСК-термограми зразків К-1 (1), кополімерів К-1 з олігоуретанакрилатом у масовому співвідношенні 80:20 (2), 50:50 (3), 20:80 (4) відповідно та олігоуретанакрилату (5).

На рис. 1 показані ДСК-термограми зразків — чистого еластомеру, полімеру К-1 і кополімерів з різним співвідношенням жорсткої і еластичної фази. З рисунку видно, що полімерні суміші з співвідношенням еластичної фази 20, 50, 80 % мас. характеризуються наявністю двох температур склування і є гетерогенними. В досліджуваних кополімерних зразках $T_{c1(поч)}$ лежить в області температур 200—217 °С. Температура склування $T_{c2(поч)}$ змінюється скачкоподібно: для концентрацій еластичної фази 20 та 80 % мас. $T_{c2(поч)}$ становить 324 та 314 °С. При концентрації компонентів жорсткої та еластичної фази 50:50 % мас. $T_{c2(поч)}$ зменшується до 273 °С. Кополімери характеризуються вузьким температурним інтервалом склування ΔT_{c1} та ΔT_{c2} . Тому введення до системи аргентум метакрилат—N,N-диметиламіноетилметакрилат (мольне співвідношення 1:1) еластомера приводить до зменшення температурного інтервалу склування.

Розглядаючи механічні характеристики кополімерів, слід зазначити, що фізико-механічні властивості полімерів залежать від їхньої молекулярної будови, а також від присутніх надмолекулярних утворень [8].

Результати дослідження механічних властивостей кополімерів без наповнювача і наповнених сріблом представлені в таблиці.

Полімер К-1 та кополімер К-1/ВП (співвідношення компонентів 50:50 % мас.) — крихкі. Покращення механічних властивостей, зокрема підвищення розривної міцності пліткових кополімерів, зумовлене присутністю нано- та колоїдного срібла у вигляді наповнювача. Як видно із таблиці, найбільше значення розривної міцності досягається при співвідношенні компонентів 50:50 % мас. для кополімеру К-1/ОУА, наповненого на носріблом і становить 110.8 кг/см². Для цього ж

Механічні характеристики кополімерів без наповнювача і з ним

Кополімер	Співвідношення жорсткої та еластичної фази, % мас.	Міцність, σ , кг/см ²		$\epsilon_{відн}$, %		$\epsilon_{зал}$, %
		без наповнювача	з наповнювачем	без наповнювача	з наповнювачем	
К-1/ОУА	80:20	66.7	95.2	40	15	0
	50:50	45.0	110.8	0	95	0
	20:80	20.0	31.3	350	200	0
	0:100	20.0	—	180	—	10
К-1/ЦЕМА	50:50	25.0	40.0	35	15	0

кополімеру без наповнювача найбільше значення розривної міцності спостерігається при співвідношенні концентрацій компонентів 80:20 % мас., де еластична фаза становить 20 % мас. Із наведених даних залежність відносного видовження від вмісту еластомера носить лінійний характер лише в ділянці концентрації еластомера 20—80 % мас. для кополімера К-1/ОУА. Погіршення відносного видовження для кополімерів з наповнювачем пов'язане із присутніми наночастинками срібла в утвореному композиті. Кополімеризація даних мономерів дозволяє корегувати потрібні параметри для одержання матеріалів із заданими механічними характеристиками, використовуючи визначене співвідношення компонентів.

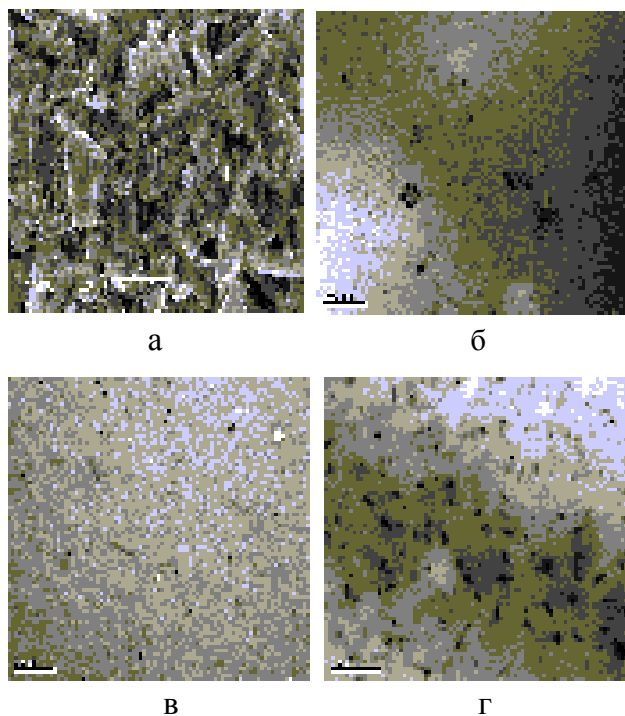


Рис. 2. Мікрофотографії СЕМ полімерного композиційного матеріалу К-1 (а) та ТЕМ кополімера К-1/ОУА з концентрацією компонентів 80:20 % мас. у різний час проходження реакції: 15 хв (б); 0.5 год (в); 1 год (г).

Дослідження будови та форми частинок срібла в одержаних матеріалах електронною мікроскопією показали, що в композиті К-1 частинки срібла у вигляді мікрОВОлокна рівномірно розподілені в матриці полімера. На рис. 2, а показано зображення СЕМ для частинок металічного сріб-

ла в композиті; середні розміри довжини та діаметра ВОлокна становлять 10.0 та 1.2 мкм відповідно.

Для кополімера К-1/ОУА при співвідношенні компонентів 80:20 % мас. спостерігається утворення сферичних частинок металічного срібла. На рис. 2 показані мікрофотографії для К-1/ОУА, отримані за різний час проходження реакції відновлення. Як видно із зображень ТЕМ, на стадії проходження реакції протягом 15 хв (рис. 2, б) відбувається утворення колоїдних частинок та невеликої кількості наночастинок сферичної форми діаметром менше 10 нм. З часом проходження реакції 0.5 год кількість сферичних наночастинок срібла зростає практично вдвічі і з'являються частинки ВОлокноної форми з середніми розмірами довжини ~ 0.1 — 0.2 мкм та діаметра ~ 20 нм (рис. 2, в). Після 1 год проходження реакції відновлення спостерігається суміш сферичних частинок діаметром 10—20 нм, короткого ВОлокна з середньою довжиною 0.3 мкм та діаметра 20—30 нм (рис. 2, г); після 24 год — не відбувається змін у морфології частинок, система стабілізується.

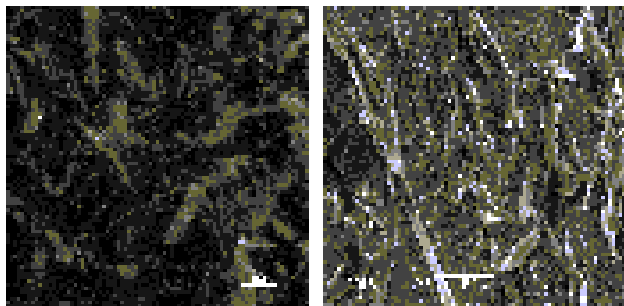
Тому можна зробити висновок, що час закінчення реакції становить 1 год, в результаті утворюється стабільна дисперсія суміші частинок колоїдного срібла, сферичних та ВОлокноних наночастинок срібла в органічній фазі.

При збільшенні концентрації олігоуретанакрилату в системі К-1/ОУА спостерігаються лише колоїдні частинки та наночастинки срібла сферичної форми.

З концентрацією олігоуретанакрилату 50 % мас. діаметр сферичних частинок лежить в межах 20—30 нм, деякі з цих частинок агломеруються, однак основна частина рівномірно розподілена в матриці кополімера. Зі зменшенням концентрації срібла в композиті спостерігаються дрібні сферичні частинки з діаметром 5—20 нм, рівномірно розподілені в матриці та значна кількість колоїдного срібла.

При проведенні реакції кополімеризації К-1 з такими комономерами, як ціаноетилметакрилат та N-вінілпіролідон у співвідношенні компонентів 50:50 % мас. в матриці кополімерів утворюються лише мікрОВОлокна. На рис. 3 показані мікрОВОлокна срібла, сформовані при кополімеризації К-1 з ЦЕМА та ВП.

При зміні полярності середовища у випадку кополімера К-1/ЦЕМА середні розміри довжини і діаметра мікрОВОлокна становлять 8.5 та 3.0 мкм відповідно, утворюються товсті, короткі ВОлок-



а б

Рис. 3. Мікрофотографії СЕМ кополімерів К-1/ЦЕМА (а), К-1/ВП (б).

на (рис. 3, а). При виборі N-вінілпіролідону як мономеру при реакції кополімеризації відбувається формування тонких мікрОВОЛОКОН з середніми розмірами довжини та діаметра 30 та 2—5 мкм відповідно (рис. 3, б).

Одержано кополімерні композиційні матеріали з частинками срібла різних форм та розмірів. Досліджено процес формування частинок срібла в бінарних системах у залежності від полярності середовища та часу проходження реакції відновлення між органічною сіллю та третинним аміном; механічні характеристики полімерних продуктів. Методом електронної мікроскопії встановлено утворення колоїдного, наносрібла сферичної форми та мікрОВОЛОКОН срібла (при виборі полярного мономерного середовища) в різний час перебігу реакції відновлення.

РЕЗЮМЕ. Получены композиты на основе сополимеров, где одним из сомономеров выступает акрилатный мономер, и частиц серебра различных форм и размеров. Исследован процесс формирования частиц серебра в бинарных системах, где один из компонентов — система метакрилат серебра—N,N-диметиламиноэтилметакрилат в мольном соотношении 1:1; другой — олигоуретанаакрилат или цианоэтилметакрилат или N-винилпирролидон с разными массовыми соотношениями составляющих бинарной системы. Показано, что сополи-

меры характеризуются узким температурным интервалом стеклования ΔT_{c1} и ΔT_{c2} ; введение в систему эластомера (олигоуретанаакрилата) приводит к уменьшению температурного интервала. Исследованы механические характеристики сополимеров без наполнителя и наполненных серебром. Электронной микроскопией определено образование коллоидного, наносеребра сферической формы, микроволокон серебра в пленочных композиционных материалах в зависимости от полярности мономеров на протяжении разного времени прохождения реакции восстановления между органической солью и третичным амином.

SUMMARY. The composites on a basis of copolymers, where by one of comonomers acts acrylic monomer and particles of silver of the various forms and sizes, is received. The process forming particles of silver in binary systems is investigated, where one of components is system of silver methacrylate—N,N-dimethylaminoethylmethacrylate; by another — oligouretanaacrylic either cyanoethylmethacrylate or N-vinylpyrrolidone with different ratio mass making binary system. Is shown, what copolymers characterize by a narrow temperature interval of vitrification ΔT_{c1} and ΔT_{c2} ; the introduction in system oligouretanaacrylic is results to decrease of a temperature interval. The mechanical characteristics of copolymers without filler and filled by silver are investigated. By the method of electronic microscopy the formation of colloid, nanosilver of the spherical form, microfibrils of silver in film composite materials is determined depending on polarity of monomers during different time of passage of reaction of restoration between organic salt and tertiary amine.

1. Ramos J., Millan A., Palacio F. // Polymer. -2004. -**41**. -P. 8461.
2. Zhongping Zang, Lide Zang, Shixing Wang et al. // Ibid. -2004. -**42**. -P. 8315—8318.
3. Kim Jin-Woong, Lee Jung-eun, Kim Su-Jin et al. // Ibid. -2004. -**45**. -P. 4741—4747.
4. Заявка 103537562, Германия. -Опубл. 30.06.2005.
5. Заявка 10341445.2, Германия. -Опубл. 07.04.2005.
6. Синтезы органических препаратов / Под. ред. Б.А. Казанского. Сб. 4. -М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
7. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. - М.: Химия, 1975.
8. Nielsen L.E. // J. Appl. Polymer Sci. -1996. -**10**, J. Sfe 1. -P. 97—103.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 02.12.2008

УДК 678.664/665+678.84:544.022

В.Г. Серов, В.И. Литвяков, Л.П. Робота, Ю.В. Савельев

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕЖУЗЛОВОЙ ЦЕПИ НА СИСТЕМУ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ МОЧЕВИННЫЕ И УРЕТАНОВЫЕ ГРУППЫ

Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием исследовано влияние химического состава межузлового фрагмента на систему водородных связей в уретан(мочевинных) органо-неорганических гибридах. Путем математической обработки их ИК-спектров программой Fituk (с) количественно оценен вклад различных типов ассоциатов в комплексные максимумы поглощения структурных групп, участвующих в образовании водородных связей. Обнаружена взаимосвязь между температурами начала термоокислительной деструкции исследованных полимеров и степенью ассоциации уретановых фрагментов.

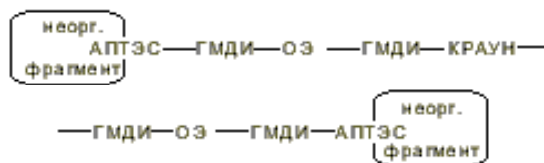
Высокая реакционная способность изоцианатов [1] предопределяет их активное использование при создании полимерных материалов. Исследование органических полимеров блочного типа уретановой, мочевиной и уретан-мочевинной природы [2] показали, что сегрегация “мягкого” и “жесткого” сегментов в обособленные области посредством формирования сетки водородных связей [3] является фактором, определяющим свойства получаемых материалов.

Донором протонов при образовании водородных связей полиуретанов, полимочевин и полиуретанмочевин является N–H-группа уретанового (–NHCOO–) или мочевиного (–NHCONH–) фрагментов, а в роли акцептора могут быть: карбонильный кислород уретановых или мочевиновых фрагментов, карбонильные группы сложноэфирных фрагментов или атомы кислорода простой эфирной связи (–C–O–C–). В полиуретанмочевинах водородные связи, образованные мочевиными группами по сравнению с их уретановыми аналогами, являются более прочными, а увеличение молекулярной массы олигоэфирного фрагмента приводит к уменьшению степени самоассоциации уретановых групп [3].

Гибридные органо-неорганические полимеры (ГОНП), обладающие комплексом ценных свойств (повышенная термостойкость [6], устойчивость к действию растворителей [7], высокая оптическая прозрачность [8] и т.д.) могут быть получены с применением реакций уретано- и мочевинообразования [4, 5]. Применение метода ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR) при исследовании таких ГОНП дает возможность оценить влияние водородных связей на особенности их структуры [9].

Цель работы заключалась в исследовании особенностей образования водородных связей сетчатыми ГОНП уретанмочевинной природы методом ИК-спектроскопии.

ГОНП с краунсодержащим органическим фрагментом, находящимся между узлами трехмерной силоксановой сетки, получали золь–гель методом на основе предварительно синтезированных прекурсоров [5]:



где КРАУН — краунэфирный фрагмент; ГМДИ — остаток гексаметилендиизоцианата; ОЭ — олигоэфирный фрагмент; АПТЭС — остаток аминокпропилтриэтоксисилана, формирующий узлы сетки.

Элементарное звено полученных ГОНП содержит в органической составляющей в окружении алифатических фрагментов четыре уретановые и две мочевиновые группы с алифатическими заместителями, а также две мочевиновые группы, каждая из которых окружена с одной стороны алифатическим, с другой — ароматическим фрагментом. Краунэфирная составляющая представлена фрагментом 4,4'(5')-диаминодибензо-18-крауна-6. Исследуемые образцы отличаются составом олигоэфирных фрагментов (ОЭ), определяемым использованными диолами различной молекулярной массы — полиэтиленгликолями (ПЭГ) с ММ = 300, 600, 1000 и политетраметилгликолями (ПФ) с ММ = 1000.

Для исследования влияния олигоэфирной составляющей на степень водородного связывания в полиуретанмочевинных ГОНП синтезирован об-

разец сравнения — ГОНП-М, не содержащий в своем составе олигоэфирных фрагментов. Его органический фрагмент содержит две мочевиные группы в окружении алифатических фрагментов и две мочевиные группы в смешанном (алифатически-ароматическом) окружении.

Образцы готовили в виде тонких пленок толщиной ~ 10 мк посредством реакционного формирования на поверхности тефлона из раствора прекурсора в диметилформамиде при комнатной температуре ($18 (\pm 1) ^\circ\text{C}$). FTIR-спектры поглощения полученных ГОНМ (16 сканов) регистрировали на спектрометре Tensor FTIR (Bruker) с разрешением 4 см^{-1} в области $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ при той же температуре: $18 (\pm 1) ^\circ\text{C}$. Для расчетов суммарных интенсивностей и количеств ассоциатов использовано соотношение коэффициентов экстинкции (ϵ) для ассоциированных и неассоциированных колебаний Амид 1 $\epsilon_{\text{ассоц}}/\epsilon_{\text{неассоц}}=1.7$ [9]. Стойкость образцов к термоокислительной деградации определяли методом термогравиметрического (ТГ) анализа на дериватографе системы Паулик–Паулик–Ердеи Q-1000 при скорости нагрева $10 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур $T_{\text{комн}}\text{--}800 ^\circ\text{C}$.

На рис. 1 представлен спектр ГОНП-ПЭГ600, который демонстрирует сложный контур полос колебаний полосы Амид 1, обусловленный наложением характеристических полос колебаний различных типов ассоциатов. Определение вклада отдельных типов ассоциатов в суммарное поглощение возможно путем компьютерной обработки полученных спектров посредством учета “базовой” линии и разложения сложного контура полос на составляющие — функции Лоренца [9, 10] с привлечением программного пакета свободного доступа Fityk (с) [11]. В качестве “базовой” линии выбрана линия, соединяющая локальные минимумы ν_1 и ν_2 (рис. 1).

Известно [12], что при количественном анали-

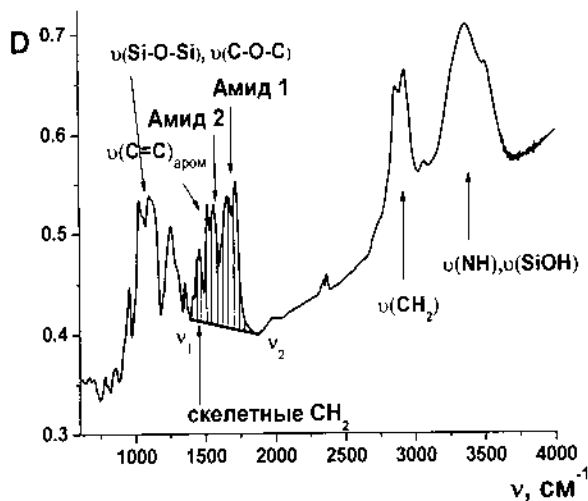


Рис. 1. ИК-спектр ГОНП-ПЭГ600.

зе ИК-спектров необходимо соблюдение закона Ламберта–Бэра ($D=\epsilon cd$, где D — экспериментальная оптическая плотность, ϵ — экстинкция, c — концентрация фрагментов, d — толщина образца).

При исследовании полимерных пленок с целью упрощения методики и устранения необходимости определения d производится нормирование интенсивности по полосе фрагментов известной концентрации. В качестве такой полосы была выбрана полоса колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{аром}}$ (с максимумом $\sim 1510 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1). Проверкой корректности выбранных условий анализа ГОНП является идентичность суммарных интенсивностей уретановых и мочевиных групп (при синтезе в идеальных условиях). Данные табл. 1 свидетельствуют о не абсолютном соблюдении этого условия. Однако соотношение сумм интенсивностей уретановых и мочевиных групп для исследованных образцов сходно по величине, что позволяет рассматривать соотношение различных форм ассоциатов как близкое к реальному (табл. 1). Образец ГОНП-ПЭГ-1000 (тонкая пленка) имел соотношение сумм ин-

Т а б л и ц а 1

Суммарные интенсивности уретановых и мочевиных групп ГОНП

Группы	ГОНП-ПЭГ300	ГОНП-ПЭГ600	ГОНП-ПФ1000	ГОНП-ПЭГ1000	ГОНП-М
Мочевинные	3.218	2.425	2.236	1.930	1.590
Уретановые	2.510	1.604	1.416	1.460	0
Мочевинные/уретановые	1.282	1.512	1.579	1.322	—

тенсивностей, равное 2.36226, что, вероятно, является следствием ориентации фрагментов цепей полимера, поэтому исследование этого образца проводили с дополнительной рандомизацией посредством криогенного измельчения с КВг и последующего прессования в таблетку.

При отнесении характеристических полос колебаний ГОНП использованы результаты спектроскопических исследований ассоциирования карбонильных групп в модельных соединениях [13] для которых исследовано положение максимумов поглощения карбонильной группы в различных условиях. Так, в разбавленном растворе CCl_4 и в растворе тетрагидрофурана карбонильная группа не ассоциирована (для BuNHCOOBu — 1728 и 1726 см^{-1} соответственно; BuNHCONHBu — 1692 и 1695 см^{-1} ; PhNHCONHBu — 1710, 1692 (два пика) и 1710 см^{-1} соответственно). Положение максимума поглощения указанной группы в концентрированном растворе CCl_4 или расплаве соответствует различным ассоциатам с участием карбонильной группы (для BuNHCOOBu как в растворе, так и в расплаве — это характеристические полосы 1712 и 1695 см^{-1} ; для BuNHCONHBu — 1629 и 1640 см^{-1} соответственно; PhNHCONHBu — в CCl_4 не растворяется, 1665 и 1650 см^{-1} — в расплаве).

Т а б л и ц а 2

Интегральные интенсивности характеристических полос поглощения ИК-спектров в области $1590\text{—}1800\text{ см}^{-1}$

Характеристические полосы	ГОНП-ПЭГ300	ГОНП-ПЭГ600	ГОНП-ПФ1000	ГОНП-ПЭГ1000	ГОНП-М
A_{Mac1}	2.334	1.942	2.231	1.359	1.090
A_{Mac2}	1.663	1.633	0.774	1.000	0.684
$A_{\text{Мэф}}$	0.867	0.322	0.468	0.542	0.546
$A_{\text{уac1}}$	0.060	0.022	0.065	0.024	0
$A_{\text{уac2}}$	0.263	1.222	1.235	1.641	0
$A_{\text{уэф}}$	2.320	0.872	0.651	0.481	0
$\chi^2 \cdot 10^3$	0.55187	1.75816	2.01875	0.875273	14.9311

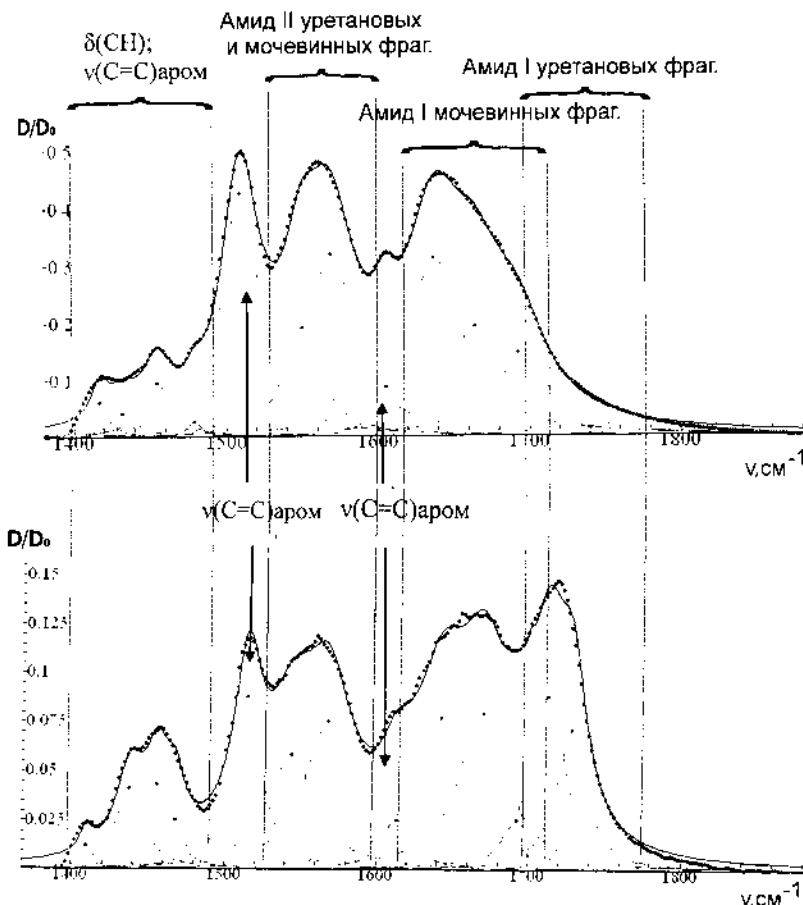
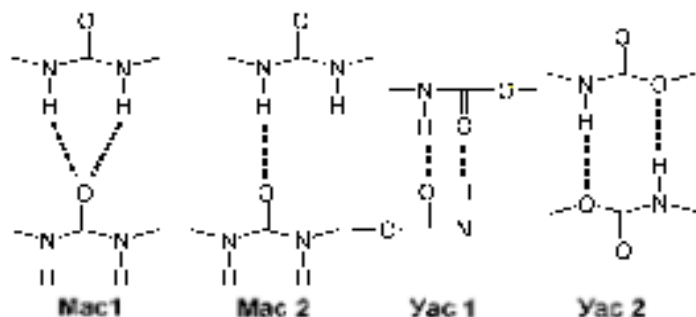


Рис. 2. ИК-спектр комплексных максимумов поглощения и их характеристических составляющих ГОНП-М (а) и ГОНП-ПЭГ600 (б) в области полосы поглощения Амидом 1.

На рис. 2 представлены рассчитанные для ГОНП-М и ГОНП-ПЭГ600 контуры полос колебаний и их составляющие — характеристические полосы ассоциатов карбонильных групп, по которым определены их интегральные интенсивности (A) как площади под пиками, которые описываются функцией Лоренца (табл. 2). Контуры довольно полно описывают экспериментальный спектр, что видно по значению среднеквадратичного отклонения (χ^2 , табл. 2). Наличие нескольких полос поглощения, обусловленных колебаниями ассоциированных карбонильных групп, является результатом образования ассоциатов типов [3, 14, 15], представленных на схеме ниже.

Ассоциация мочевиновых фрагментов описывается как упорядоченная или разупорядоченная, о чем свидетельствует положение характеристической полосы мочевинового карбонила ($1637\text{—}1644$



см^{-1} — упорядоченная (Mac1) и $1664\text{—}1673\text{ см}^{-1}$ — разупорядоченная (Mac2)). Для уретановых самоассоциатов предложены [3] структуры двух типов, их наличие наблюдалось в серии образцов ($1699\text{—}1703\text{ см}^{-1}$ (Yac1) и $1712\text{—}1716\text{ см}^{-1}$ (Yac2)). Сдвиг максимума поглощения полосы Амид 1 ($\nu(\text{C}=\text{O})$ при $1712\text{—}1716\text{ см}^{-1}$) может быть результатом вклада $\delta(\text{NH})$ [3]. Полосы свободных карбониллов ($\nu(\text{C}=\text{O})$ с максимумами при 1692 см^{-1} для мочевиновых (Мэф) и при 1728 см^{-1} для уретановых (Уэф) карбониллов) в ГОНС могут свидетельствовать о слабой ассоциации указанных групп, которые, вероятно, находятся в окружении гибко-сегментной матрицы (в переходных областях).

Анализ ИК-спектров поглощения в области $3400\text{—}3450\text{ см}^{-1}$, где обычно наблюдаются валентные колебания неассоциированных NH -групп [13], свидетельствует об отсутствии таковых в исследованных ГОНП.

Характерной чертой соотношения различных форм ассоциации исследованного ряда ГОНП является рост “свободных” уретановых карбониллов (табл. 3) при уменьшении молекулярной массы ОЭ фрагмента ГОНП. Такие карбонилы, как описано

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные значения количества карбонильных ассоциатов разных типов (в %)

Тип ассоциатов	ГОНП-ПЭГ300	ГОНП-ПЭГ600	ГОНП-ПФ1000	ГОНП-ПЭГ1000	ГОНП-М
Mac1	42.7	47.1	58.7	41.4	40.3
Mac2	30.4	39.6	20.4	30.5	25.4
Yac1	1.40	0.80	2.70	1.00	—
Yac2	6.20	44.8	51.3	66.1	—
Мэф	26.9	13.3	20.9	28.1	34.3
Уэф	92.4	54.4	46.0	32.9	—

выше, должны входить в состав уретанового фрагмента, ассоциированного с эфирным кислородом. При этом большая часть уретановых самоассоциатов относится к ассоциатам типа Yac2. Аналогичной зависимости в области мочевиновых ассоциатов не наблюдается. Однако зависимость количества “свободных” мочевиновых карбониллов (по природе ассоциации подобных “свободным” уретановым карбонилам) от молекулярной массы ОЭ фрагмента ГОНП может быть представлена в виде пика с минимумом (ГОНП-ПЭГ600). При этом существенное количество самоассоциатов представлено типом Mac1.

В целом, в исследованном ряде ГОНП с ростом молекулярной массы ОЭ при уменьшении количества “свободных” уретановых карбониллов происходит сначала уменьшение количества “свободных” мочевиновых карбониллов, а затем их рост (ГОНП-ПЭГ1000). Такие процессы объясняются влиянием узлов сетчатого полимера, поскольку в полимерах указанной природы свобода расположения межузловых цепочек ограничена трехмерной сеткой, что приводит к уменьшению количества уретановых самоассоциатов в более густой сетке (при снижении молекулярной массы ОЭ), что сопровождается взаимным влиянием ассоциатов разных типов.

Известно, что определяющим фактором термоокислительной устойчивости полимерных материалов является уровень межмолекулярных взаимодействий макроцепей [16]. Сравнение экспериментальных результатов количества типов карбонильных ассоциатов исследованной серии образцов с температурами начала их термодеструкции на воздухе свидетельствует о зависимости исследуемого параметра от степени самоассоциации уретановых фрагментов. Уменьшение количества свободных карбонильных групп уретановых фрагментов до 46 и 32.9 % в ГОНП-ПФ1000 и ГОНП-ПЭГ1000 соответственно сопровождается существенным ростом температуры потери 5 % массы исследованных полимеров: так, ГОНП-ПФ1000 теряет указанную массу при $311\text{ }^{\circ}\text{C}$, ГОНП-ПЭГ1000 — при $327\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как в ГОНП-ПЭГ300 и ГОНП-ПЭГ600 указанные процессы происходят при 141 и $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Анализ структуры исследованных ГОНС показал, что ассоциацию в таких полимерах можно рассматривать по аналогии с линейными полиуретанами с учетом сетчатого строения ГОНП. Уро-

вень ассоциации межузловых цепей ГОНП определяет их стойкость к термоокислительной деструкции. Варьированием состава межузловых цепей достигается регулирование степени их взаимодействия, что сопровождается направленным изменением их структуры (а следовательно, и свойств, в том числе и устойчивости к термоокислительной деструкции).

РЕЗЮМЕ. Методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням досліджено вплив хімічного складу міжвузлового фрагменту на систему водневих зв'язків в уретан-(сечовинних) органо-неорганічних гібридах. Шляхом комп'ютерної обробки їх ІЧ-спектрів та програми Fityk (с) кількісно оцінено вклад різних типів асоціатив у комплексні максимуми поглинання окремих груп, які приймають участь в утворенні водневих зв'язків. Знайдено взаємозв'язок між температурами початку термоокислювальної деструкції досліджених полімерів та ступенем асоціації уретанових фрагментів.

SUMMARY. The influence of chemical composition of internodal fragment on system of hydrogen bonds in urethane(urea) organo-inorganic hybrids has been studied by FTIR-spectroscopy. Using the Fityk program of FTIR data-processing operation, the contribution of different type associates into complex absorption maxima of structural groups participating in hydrogen bonds formation has been evaluated. Correlation between start temperatures of thermooxidative destruction and degree of association of urethane fragments has been shown.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

1. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. -М.: Химия, 1968.
2. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1979.
3. Ватулев В.Н., Лантний С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1985.
4. Vlasoula Bekiari, Panagiotis Lianos // J. Hazardous Materials. -2007. -**147**, № 1–2. -P. 184–187.
5. Серов В.Г., Литвяков В.И., Перехрест А.И. и др. // Доп. НАН України. -2008. -№ 8. -С. 134–138.
6. Помогайло А.Д. // Успехи химии. -2000. -**69**, № 1. -С. 60–89.
7. Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. // Prog. Polym. Sci. -2007. -**32**, № 3. -P. 352–418.
8. Yuanjing Cui, Minquan Wang, Lujian Chen, Guodong Qian // Dyes and Pigments. -2004. -**62**, № 1. -P. 43–47.
9. Rekondo A., Fernandez-Berridi M.J., Irusta L. // Europ. Polymer J. -2006. -**42**, № 9. -P. 2069–2080.
10. Kumari S., Mishra A.K., Krishna A.V.R., Raju K.V.S.N. // Progress in Organic Coatings. -2007. -**60**, № 1. -P. 54–62.
11. <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>
12. Инфракрасная спектроскопия полимеров. -М.: Химия, 1976.
13. Козлова Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Владимир, 1977.
14. James T. Garrett, Ruijian Xu, Jaedong Cho, James Runt // Polymer. -2003. -**44**, № 9. -P. 2711–2719.
15. Marcos-Fernandez A., Lozano A.E., Gonzalez L., Rodriguez A. // Macromolecules. -1997. -**30**, № 12. -P. 3584–3592.
16. Берлин А.А. // Успехи химии. -1975. -**44**, № 3. -С. 502–530.

Поступила 06.01.2009

Євген Гладішевський і Львівська кристалохімічна школа

(з нагоди 85-річчя від дня народження)



Львівська наукова школа „Кристалохімія інтерметалічних сполук” з часу її заснування нерозривно пов’язана з ім’ям Є.І. Гладішевського — відомого вченого в галузі кристалохімії неорганічних речовин, ініціатора і багаторічного голову школи, яка стала фундаментом для

становлення Комітету кристалографів України.

Євген Іванович Гладішевський народився 14 квітня 1924 року в селі Реклинець Жовківського (тепер Сокальського) району Львівської області в родині вчителів. У 1942 році одержав атестат зрілості як випускник Першої державної гімназії у Львові. У 1947 році закінчив з відзнакою хімічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка, де і був залишений на роботі.

На кафедрі неорганічної хімії у перші повоєнні роки проводилися дослідження у галузі фізико-хімічного аналізу, властивостей інтерметалічних сполук, розпочаті представником школи М.С. Курнакова доцентом Є.Є. Черкашиним (з 1968 р. — професор). За його ініціативи молоді випускники університету, серед яких був і Є.І. Гладішевський, досліджували хімічну взаємодію між металами та металів з напівметалічними елементами в подвійних і потрійних системах — тоді ще мало вивченого розділу неорганічної хімії. У 1953 році Є. Гладішевський захистив кандидатську дисертацію “Тверді розчини на основі інтерметалічних сполук”, у якій дослідив розчинність третього компонента в бінарних сполуках, а також їхню взаємну розчинність; встановив загальні закономірності утворення твердих розчинів. Дослідження Черкашина, Гладішевського та інших колег у ті роки були значною мірою новаторськими і, можна сказати, заклали основи сучасної кристалохімії інтерметалічних сполук. Разом із науковою роботою Євген Іванович набував досвіду у педагогічній і викладацькій дія-

льності: спочатку був асистентом, а після одержання звання доцента читав лекційні курси із загальної, неорганічної хімії, основ кристалохімії та кристалографії для студентів різних факультетів університету. У 1967 році його було обрано деканом хімічного факультету.

Кристалохімія інтерметалічних сполук стала головним напрямом у науковій роботі Є.І. Гладішевського. Він вивчає фазові рівноваги і кристалічні сполуки у подвійних і потрійних системах з вуглецем, кремнієм, германієм та іншими елементами, досліджує фактори, які впливають на виникнення сполуки у системі, на склад і тип кристалічної структури. Більшість з одержаних результатів того періоду узагальнена у докторській дисертації „Дослідження з кристалохімії силіцидів і германідів”, захищеної у 1967 році в Московському державному університеті ім. М.В. Ломоносова, та у монографії „Кристалохімія силіцидів і германідів” (1971 р.). Це перш за все результати рентгено- та мікроструктурного аналізу сплавів 39 подвійних систем метал—силіцидів та метал—германій, де встановлено існування 110 раніше невідомих сполук (57 силіцидів і 53 германіда); для 96 сполук визначено кристалічну структуру. Вивчені фазові рівноваги при одній або декількох температурах і побудовані відповідні діаграми стану в повному концентраційному інтервалі 27 потрійних систем: Ti—V(Fe,Co,Ni)—Si, Zr—Ni—Si, V—Nb(Mo,W, Mn,Fe)—Si, Nb—Mo(W,Co,Ni)—Si, Cr—Fe(Co, Ni)—Si, Mo—Re(Fe,Co)—Si, W—Re(Fe,Ni)—Si, Mn—Co(Ni)—Si, Re—Co—Si та Fe—Ni—Si. Окрім того, на предмет утворення тернарних сполук вибірково досліджені сплави 76 інших потрійних систем, які містили Si або Ge. Із вперше синтезованих 249 тернарних сполук (190 силіцидів і 59 германідів) визначено кристалічну структуру для 195 сполук.

Спираючись на літературні відомості про розчинність Si та Ge у металах і результати власних досліджень їхньої розчинності в Al, V, Mn, Fe, Co, а також у подвійних твердих розчинах Fe(V), Fe(Cr), Fe(Ni), Co(Cr), Co(Mn), Ni(Cr) та Ni(Mn), Є.І. Гладішевський знайшов залежність ефективних радіусів атомів Si та Ge від природи металу-розчинника; встановив фактори, які впливають на

протяжність та ширину областей гомогенності твердих розчинів Si та Ge у металах; визначив критерії взаємозаміщення атомів у сполуках, важливими з яких є розміри атомів, які заміщаються, та будова їхніх електронних оболонок, а також кристалічні структури та тип хімічного зв'язку у сполуках. Детально описуючи у наукових працях структурні типи силіцидів і германідів (97 типів), розділяючи їх на 11 класів за координацією атомів, подаючи координаційні характеристики деяких структурних типів вперше, Євген Іванович довів, що найчастіше утворюються сполуки, у кристалічних структурах яких для атомів Si та Ge характерні координаційні числа 12, 8 та 6. Він також зробив ряд важливих висновків про електронний стан атомів у силіцидах та германідах.

Вивчення взаємодії між металами, складу, структури і властивостей інтерметалідів проводилися з метою скерованого синтезу та пошуків нових сполук, перспективних для створення на їхній основі матеріалів з необхідними властивостями. Завдяки залученню у сферу досліджень нових елементів Періодичної системи у науковців, які працювали під керівництвом Є.І. Гладішевського, з'явилась можливість відкриття нових фізичних явищ. Наприклад, синтез на кафедрі неорганічної хімії у 1966 році сполуки CeCu_2Si_2 зробив революцію у фізиці твердого тіла: була знайдена надпровідність у важко-ферміонних системах.

У 1968 році Є. Гладішевському присуджено вчене звання професора, і з цього ж року до 1989 він обіймав посаду завідувача кафедри неорганічної хімії, а наступних 10 років — професора кафедри. Одночасно у 1971 році був призначений проректором з наукової роботи університету та перебував на цій посаді протягом 20 років. Багато зусиль приклав для удосконалення наукової роботи Львівського університету. З 1999 року до виходу на пенсію (2001) працював головним науковим співробітником науково-дослідної частини Львівського національного університету імені Івана Франка.

Багаторічні дослідження Є.І. Гладішевського вирізняються багатогранністю тематики, поєднанням аналізу та синтезу, пошуком кристалохімічних закономірностей і встановленням взаємозв'язків між структурними типами. Він є автором або співавтором понад 550 наукових праць, 20 авторських свідоцтв та патентів, трьох монографій та восьми оглядових статей. Вперше встановив

утворення і визначив кристалічну структуру близько 850 сполук, і серед них 75 нових структурних типів; дослідив взаємодію компонентів у 700 потрійних системах.

Професор Є.І. Гладішевський — відомий вчений у галузі кристалохімії неорганічних сполук. Його обрання членом Міжнародної спілки кристалографів засвідчило визнання видатної ролі і вагомого внеску українських вчених у розвиток світової хімічної науки. У Комітеті кристалографів України він головував більше десяти років (1993—2004), був організатором і учасником багатьох наукових конференцій. Євген Іванович і досі має безліч суспільних обов'язків — є членом редколегії журналу *Journal of Phase Equilibria*, дійсним членом Наукового товариства ім. Т. Шевченка, відзначений державними нагородами і почесними грамотами за досягнуті успіхи в області хімічної науки та вищої освіти.

Є.І. Гладішевський — один із засновників і керівник львівської наукової школи “Кристалохімія інтерметалічних сполук”, науковим доробком якої є 34 монографії і 46 підручників, понад 4700 статей і тез доповідей на конференціях, 90 авторських свідоцтв та патентів. Численні фундаментальні праці добре відомі не тільки хімікам України, але і науковцям багатьох провідних зарубіжних наукових і навчальних закладів. Школа підготувала 25 докторів наук і 135 кандидатів наук, з них 30 кандидатських дисертацій виконано під керівництвом професора Є.І. Гладішевського, а 10 кандидатів наук згодом захистили докторські дисертації. Львівські науковці відкрили ряд кристалохімічних закономірностей. Серед учнів і послідовників Євгена Івановича особливо треба відмітити його сина — доктора хімічних наук, професора Романа Євгеновича Гладішевського, який продовжує науковий шлях батька і династію українських кристалографів. Сьогодні він керує кафедрою неорганічної хімії ЛНУ, є членом Міжнародної спілки кристалографів і головою Комітету кристалографів України.

Про високу кваліфікацію спеціалістів, яких готує Львівська кристалохімічна школа, свідчать багаточисельні міжнародні наукові стипендії, отримані аспірантами, докторантами, викладачами та науковими співробітниками. Науковці школи підтримують тісні наукові контакти із зарубіжними науковими центрами, зокрема Московським державним університетом ім. М.В. Ломоносова (Росія); багатьма університетами Польщі,

Австрії, Словенії, Італії, Німеччини, Франції, Швейцарії; Інститутом низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятівського ПАН; Лабораторією кристалографії та магнетизму Національного центру наукових досліджень, Франція; фірмою “Матеріали Фази Дані Система”, Швейцарія; Амес лабораторією, штат Айова, США; Міжнародним центром дифракційних даних, США; Університетом Альберти, м. Едмонтон, Канада.

Сьогодні науковці кафедри проводять дослідження, розпочаті Є.І. Гладішевським на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка в галузі кристалохімії неорганічних сполук, не лише інтерметалідів, але й гідридів, оксидів, металоорганічних

сполук. У 2007 році професора М.Г. Миськіва в складі колективу авторів відзначено Державною премією України в галузі науки і техніки за роботу “Супрамолекулярні координаційні сполуки”. У 2008 році за цикл праць “Інтерметаліди, гідриди та оксиди як основа нових енергоощадних матеріалів” присуджено Державну премію України в галузі науки і техніки професорам Р.Є. Гладішевському, Я.М. Каличаку, Б.Я. Котуру, В.В. Павлюку, доценту В.І. Зарембі, провідному науковому співробітникові Ю.В. Стаднику.

Професор Є. Гладішевський не зупиняється на досягнутому; все своє життя він присвятив науці і продовжує щедро ділитися науковими ідеями зі своїми учнями, колегами, співробітниками.

Б. Белан, Л. Коваль