

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 75
ноябрь
2009

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- КОЗИН Л.Х., ВОЛКОВ С.В., ГОНЧАРЕНКО С.Г., ТКАЧ С.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.І. Кінетика та механізм корозійного розчинення у воді активованого вісмутом алюмінію 3
- КОВАЛЬЧУК С.П., РЕШЕТНЯК О.В., ПЕРЕВІЗНИК О.Б. Хімічна взаємодія солей арендіазонію з металами 10
- БУРЯК М.І. Синтез, будова сольватокмплесів Pd (II) та їх низькотемпературне відновлення до наночастинок 18
- НЕВІНСЬКИЙ В.О., ГРЕБЕННИКОВ В.М., ПОГОРІЛА Л.М., МАНОРИК П.А., ШУЛЬЖЕНКО О.В. Дослідження будови та сорбційних властивостей комплексів Cu (II) з хітозаном методом п'єзокварцевого мікрозважування 23
- СТАВИЦЬКА С.С., СТРЕЛКО В.В., НІКІПЕЛОВА О.М., ВІКАРЧУК В.М., ЦИБА М.М., ПЕТРЕНКО Т.П., АЛЕКСЕЄНКО Н.О. Синтез та дослідження нових комбінованих матеріалів на основі модифікованого вугілля та природних оксидів 29
- БОЙЧУК Т.М., СТРУЖКО В.Л., ОРЛИК С.М. Вплив складу та кислотності поверхні Fe-, Co-вмісних каталізаторів на основі цеолітів та ZrO₂ на розклад і відновлення оксиду азоту (I) 35
- ДЮК В.Є., ЗАДЕРКО О.М., ГРИЩЕНКО Л.М., ЧЕРНЯВСЬКА Т.В., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К. Каталізатори дегідратації ізопропілового спирту на основі хлорованого активованого вугілля 43

Електрохімія

- КОЗИН Л.Х., МАШКОВА Н.В. Кінетика і механізм виділення водню на нікелевому катоді, модифікованому сплавом нікель—молібден, у лужному розчині 48
- СТАДНИК О.О., ІВАНОВА Н.Д., БОЛДИРСЬ Є.І., ЖЕЛІЗНОВА Л.І. Склад електрохімічно синтезованих оксидних сполук молібдену 55

Хімія високомолекулярних сполук

- РЯБОВ С.В., БОЙКО В.В., БОРТНИЦЬКИЙ В.І., ДМИТРИЄВА Т.В., КОБРИНА Л.В., КЕРЧА Ю.Ю. Мас-спектрометричне дослідження одержаних у водному середовищі комплексів включення сілілірованого похідного β-циклодекстрину з органічними сполуками 58
- МАЛИШЕВА Т.Л., ГОЛОВАНЬ С.В. Структуроутворення в сумішах полівінілхлорид—поліуретановий еластомер 63

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- КОЗИН Л.Ф., ВОЛКОВ С.В., ГОНЧАРЕНКО С.Г., ТКАЧ С.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.И. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом алюминия 3
- КОВАЛЬЧУК Е.П., РЕШЕТНЯК О.В., ПЕРЕВОЗНИК О.Б. Химическое взаимодействие солей арендиазония с металлами 10

БУРЯК Н.И. Синтез, строение сольваток комплексов Pd (II) и их низкотемпературное восстановление до наночастиц	18
НЕВИНСКИЙ В.А., ГРЕБЕННИКОВ В.Н., ПОГОРЕЛАЯ Л.М., МАНОРИК П.А., ШУЛЬЖЕНКО А.В. Исследование строения и сорбционных свойств комплексов Cu (II) с хитозаном методом пьезокварцевого микровзвешивания	23
СТАВИЦКАЯ С.С., СТРЕЛКО В.В., НИКИПЕЛОВА Е.М., ВИКАРЧУК В.М., ЦЫБА Н.Н., ПЕТРЕНКО Т.П., АЛЕКСЕЕНКО Н.А. Синтез и исследование новых комбинированных материалов на основе модифицированного угля и природных оксидов	29
БОЙЧУК Т.М., СТРУЖКО В.Л., ОРЛИК С.Н. Влияние состава и кислотности поверхности Fe-,Co-содержащих катализаторов на основе цеолитов и ZrO ₂ на разложение и восстановление оксида азота (I)	35
ДИЮК В.Е., ЗАДЕРКО О.Н., ГРИЩЕНКО Л.Н., ЧЕРНЯВСКАЯ Т.В., ЯЦИМИРСКИЙ В.К. Катализаторы дегидратации изопропилового спирта на основе хлорированного активированного угля	43
Электрохимия	
КОЗИН Л.Ф., МАШКОВА Н.В. Кинетика и механизм выделения водорода на никелевом катоде, модифицированном сплавом никель—молибден, в щелочном растворе	48
СТАДНИК О.А., ИВАНОВА Н.Д., БОЛДЫРЕВ Е.И., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И. Состав электрохимически синтезированных оксидных соединений молибдена	55
Химия высокомолекулярных соединений	
РЯБОВ С.В., БОЙКО В.В., БОРТНИЦКИЙ В.И., ДМИТРИЕВА Т.В., КОБРИНА Л.В., КЕРЧА Ю.Ю. Масс-спектрометрическое исследование полученных в водной среде комплексов включения силилированного производного β-циклодекстрина с органическими соединениями	58
МАЛЫШЕВА Т.Л., ГОЛОВАНЬ С.В. Структурообразование в смесях поливинилхлорид—полиуретановый эластомер	63

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

KOZIN L.F., VOLKOV S.V., GONCHARENKO S.G., TRACH S.V., DANILTSEV B.I. Kinetics and mechanism of corrosion dissolution in water activated aluminium by bismuth	3
KOVALCHUK Ye.P., RESHETNYAK O.V., PEREVOZNIK O.B. Chemical interaction between arene diazonium salts and metals	10
BURYAK N.I. Synthesis and structure of Pd (II) solvate complexes and their low-temperature reduction to nanoparticles	18
NEVINSKY V.A., GREBENNIKOV V.N., POGORELAJA L.M., MANORIK P.A., SHULZHENKO A.V. Sorption properties examination of complexes of copper (II) with chitosan under the method of piezoquartz microweighting	23
STAVITSKAYA S.S., STRELKO V.V., NIKIPELOVA Ye.M., VIKARCHUK V.M., PETRENKO T.P., ALEKSEENKO N.A. Synthesis and investigation of new combined materials prepared from natural modified carbon and oxides	29
BOICHUK T.M., STRUZHKO V.L., ORLYK S.M. Influence of composition and surface acidity of Fe-, Co-containing zeolite- and zirconia-based catalysts on decomposition and reduction of nitrogen (I) oxide	35
DIYUK V.Y., ZADERKO O.N., GRISCHENKO L.N., CHERNYAVSKAYA T.V., YATSIMIRSKY V.K. Catalysts for isopropanol dehydration on a basis of the chlorinated activated carbon	43

Electrochemistry

KOZIN L.F., MASHKOVA N.V. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution at nickel cathode, modified by nickel—molybdenum alloy, in alkaline solution	48
STADNYK O.A., IVANOVA N.D., BOLDYREV Ye.I., ZHELEZNOVA L.I. Composition of electrochemical synthesized molybdenum oxide compounds	55

Chemistry of High-Molecular Compounds

RIABOV S.V., BOYKO V.V., BORTNITSKII V.I., DMITRIEVA T.V., KOBRINA L.V., KERCHA Yu.Yu. Mass-spectrometry investigation of the inclusion complexes obtained in aquatic environment between β-cyclodextrin silyl-derivative with organic compounds	58
MALYSHEVA T.L., GOLOVAN S.V. Processes structurization in a polyvinylchloride—polyurethane elastomers blends	63

УДК 669.71.871

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

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КОРРОЗИОННОГО РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ АКТИВИРОВАННОГО ВИСМУТОМ АЛЮМИНИЯ

Определены кинетические параметры: константы скорости, энергии активации коррозионного растворения алюминия, активированного висмутом в воде, в интервале температур 250—325 °С. Предложен механизм растворения активированного алюминия в воде с выделением водорода. Исследована микроструктура свежего излома алюминия, активированного висмутом, снятая с помощью электронно-сканирующего микроскопа марки ZEISS EVO 50XVP, установлено присутствие наноразмерных частиц висмута и глобул сплава висмут—алюминий в алюминий-висмутовой матрице.

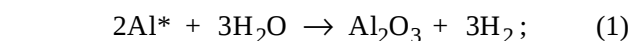
Алюминий и его сплавы находят все большее применение для получения водорода из воды [1—5]. Для придания алюминию реакционной способности к воде его активируют введением добавок металлов, которые образуют с алюминием расслаивающиеся системы, ограниченные твердые растворы или эвтектики [1, 2, 6, 7]. Такие сплавы электроотрицательных металлов с добавками металлов-активаторов предложено называть энергоаккумулирующими веществами (ЭАВ) [1, 2]. Металлы-добавки по своему физико-химическому воздействию на реакционную способность алюминия к воде разделяют на два типа [1, 2, 6—8] — химический (галлий, литий, магний, редкоземельные металлы) и структурный (индий, таллий, олово, свинец, кадмий, цинк, ртуть ферросилиций и др.).

Структура алюминиевых сплавов зависит от температурного режима получения сплавов, строения диаграммы состояния Al-M_i и скорости охлаждения сплавов [2, 5, 6]. Установлено, что при высоких скоростях охлаждения алюминиевых сплавов образуется мелкокристаллическая структура алюминия и других металлов вплоть до получения наноструктур [9, 10]. Причем реакционная способность активированного добавками металлов алюминия к воде тем выше, чем мелкокристалличеснее структура образовавшегося сплава [6—9]. Можно полагать, что максимальную реакционную способность к воде и протеканию реакций

жны проявлять алюминиевые сплавы с наноструктурированной поверхностью и нанообъемной структурой образующегося ЭАВ. Поэтому важнейшей задачей при получении водорода в больших объемах с использованием ЭАВ из воды (пресной и морской) является установление закономерностей влияния кристаллической структуры ЭАВ на кинетику выделения водорода при контакте с водой.

В связи с интенсивно развивающимся мировым энергетическим кризисом и ростом цен на органические теплоносители, а также с ограниченностью их запасов, в США [11], Германии [12], Франции [1, 2], России [13] и других странах развиваются технологии получения водорода с использованием в качестве энергоносителей металлов, которые выполняют функции ЭАВ. Так, установлено [1—10], что растворение активированного алюминия, содержащего добавки металлов-активаторов и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлено интенсивно развивающейся в воде межкристаллитной коррозией объемно неоднородных алюминий-галлиевых, алюминий-галлий-индиевых и других сплавов [1—5], поверхностные границы элементарных ячеек которых обогащены металлами-активаторами. Такое распределение металлов вытекает из расчета коэффициента распределения *K* для висмута, галлия и других металлов в алюминии [14].

Поэтому различие в концентрации добавок металлов-активаторов в ячейках кристаллической структуры активированного алюминия, как следует из данных [1, 2, 5—7], достигает больших величин. В связи с этим роль анода в образующихся



сопровождающихся выделением водорода, дол-

микрогальванических элементах выполняет алюминий, а катода — поверхности раздела зерен кристаллитов, обогащенных металлами-активаторами [2—16], особенно обладающими малым перенапряжением выделения водорода с высокими скоростями.

Цель данной работы — изучение кинетики и механизма взаимодействия алюминия, активированного висмутом, с водой, сопровождающегося выделением водорода [15].

Взаимодействие активированного алюминия с водой исследовали в реакторе высокого давления, снабженного датчиком ДТ-200Г, устройством для регистрации давления в виде кинетических кривых P_{H_2} — τ с высокой точностью ($\pm 0.8\%$) и регулировки температуры реактора с точностью до $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Рабочий объем реактора 100 мл. Исследуемый образец алюминия с точно измеренными поверхностью и весом помещали в стеклянную ампулу, наполненную аргоном при $P=1$ ат, ампулу запаивали и закрепляли в специальном устройстве-держателе в реакторе. В реактор заливали 70 мл бидистиллированной воды. После достижения заданной температуры ампулу разрушали за доли секунд с помощью специального устройства, обеспечивая мгновенный контакт воды с образцом активированного алюминия. Скорость выделения водорода и его количество определяли из данных термографических кривых, регистрируемых с помощью потенциометра КСП-4, который отградуировали по реперным точкам давления водяного пара при заданной температуре с помощью датчика ДТ-200Г, приведенного к нормальным условиям.

Активированный алюминий получали в специальном реакторе в атмосфере аргона сплавлением при 1000°C с определенным точно заданным количеством висмута и алюминия. Сплавления алюминия и висмута в алундовом тигле, теплоизолированным с помощью асбестового шнура и картона, в течение 20 мин, затем сплавы ЭАВ в течение 1–2 с разливали в графитовые изложницы с цилиндрическими отверстиями диаметром 9 мм. Для получения сплавов использовали алюминий марки А-99.5 и висмут Ви-0000 (99.9999 % мас. Ви). Методика эксперимента де-

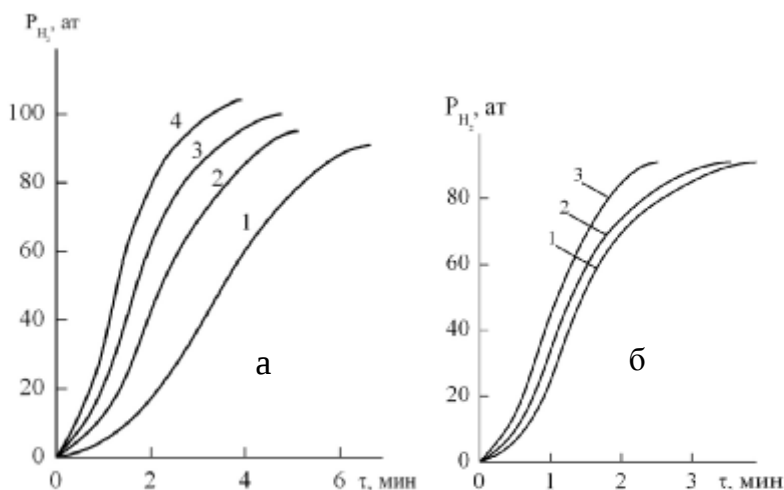
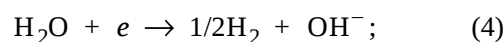


Рис. 1. Типичные кинетические кривые взаимодействия алюминия, активированного висмутом (5.0 % мас.), с водой при температурах, $^\circ\text{C}$: 1 — 250; 2 — 275; 3 — 300; 4 — 325 (а) и при температуре 325°C и разном содержании добавок висмута (б): 1 — 1.0; 2 — 3.0; 3 — 5.0 % мас.

тально описана в работах [15, 16].

Кинетические кривые коррозионного растворения алюминия, активированного висмутом, в воде при температурах 250 – 325°C приведены на рис. 1, а. На рис. 1, б представлены кинетические кривые при различных добавках висмута (1.0, 3.0 и 5.0 % мас.). Кривые имеют нечетко выраженный сигмовидный ход, указывающий на то, что алюминий-висмутовые сплавы не гомогенные из-за присутствия в алюминий-висмутовой системе эффекта расслаивания на $\text{Al}_\text{ж}$ и $\text{Bi}_\text{ж}$ [17, 18]. Сигмовидный ход характерен для топохимических реакций, протекающих с образованием и ростом зародышей фазы твердого продукта реакции, например, бемита, образующихся по реакции (2). При контакте активированного алюминия с водой происходит экзотермическая реакция коррозионного растворения с выделением водорода по следующим уравнениям:



с суммарной реакцией



где Q — тепловой эффект реакции коррозионного растворения активированного алюминия (Al^*) в воде с образованием бемита. Стандартная энталь-

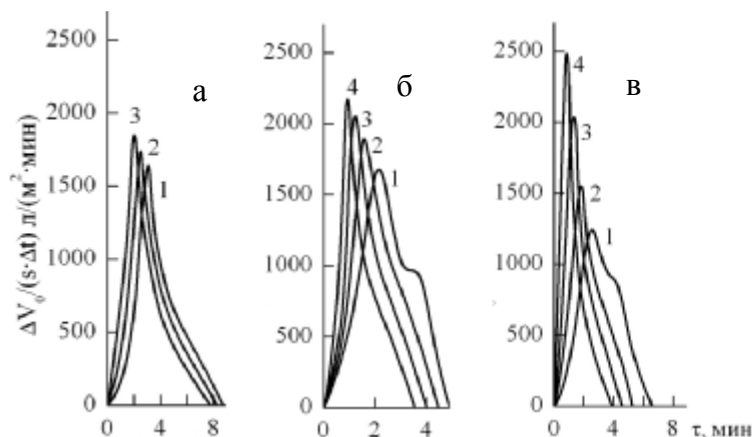


Рис. 2. Зависимость скорости выделения водорода от времени при взаимодействии алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а), 3.0 (б), 5.0 (в) при температурах: 1 — 250; 2 — 275; 3 — 300; 4 — 325 °С.

пия образования бемита равна $\Delta H_{\text{обр AlOON}}^0 = -985$ кДж/моль, что свидетельствует об экзотермическом тепловом эффекте, сопровождающем коррозионное растворение алюминия. Из кинетических кривых (рис. 1) рассчитывали скорость выделения водорода в процессе взаимодействия активированного висмутом алюминия с водой из соотношения:

$$V_{\text{H}_2} = \Delta V_0 / S \cdot \Delta t, \quad (7)$$

где ΔV_0 — приведенный к нормальным условиям объем выделившегося водорода (в л) за время Δt (мин); S — поверхность исследуемого образца (м^2).

Полученные кинетические кривые $\Delta V/(S \cdot \Delta t)$ — τ приведены на рис. 2. Как видно, они имеют сигмовидную форму и на ходе кривых проявляются индукционные периоды [15, 16]. В целом скорость взаимодействия активированного алюминия с водой зависит от температуры и содержания в сплаве висмута. Чем выше температура и больше содержание висмута в сплаве, тем за более короткий отрезок времени достигается максимальная скорость выделения водорода и растворения активированного алюминия.

При низкой концентрации добавок висмута и низких температурах протекает процесс равномерного растворения торцов ячеек микрокристаллов на поверхности алюминия с образованием пленки бемита AlOON по реакциям (3)—(6), затрудняющий доступ

воды и отвод газообразного продукта реакции — водорода от реакционной поверхности (рис. 1, а, кривая 1, реакции (2)—(6)), что в итоге приводит к проявлению индукционного периода и снижению скорости реакции выделения водорода. Для определения периода индукции и констант скоростей реакции коррозионного растворения (k_{Al^*}) в воде рассчитывали степень превращения активированного алюминия (α_{Al^*}) из отношения фактически выделившегося водорода в текущий момент к конечному значению. Период индукции реакции определяли путем построения кривых в координатах α_{Al^*} — τ и проведения касательной в точке перегиба сигмовидной кривой. Полученные зависимости α_i от τ

приведены на рис. 3. Видно, что степень превращения α_i является функцией температуры и концентрации висмута (C_{Bi}). Причем степень превращения достигает единицы тем быстрее, чем выше температура и концентрация висмута в сплаве. Из зависимости степени превращения α_i от времени τ_i был определен период индукции процесса коррозионного растворения алюминия в воде. Так, период индукции для сплава алюминия с 3.0 % висмута при 250, 275, 300 и 325 °С составлял 1.6, 0.9, 0.8 и 0.6 мин соответственно (табл. 1).

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

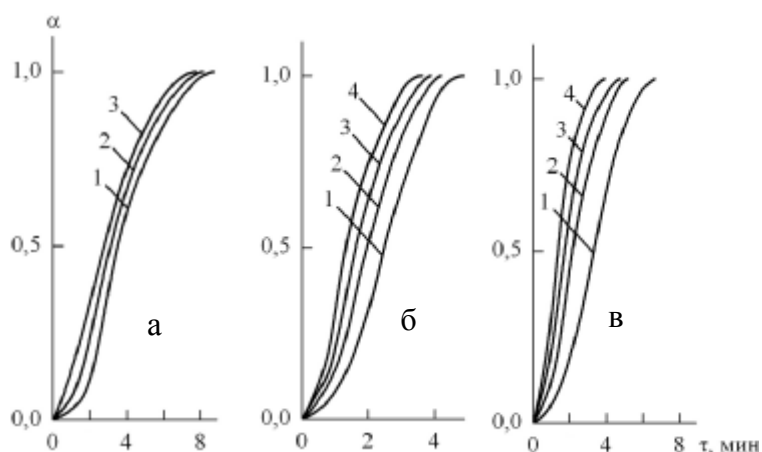


Рис. 3. Зависимость степени превращения α_i от времени при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а), 3.0 (б), 5.0 (в), при температурах: 1 — 250; 2 — 275; 3 — 300; 4 — 325 °С.

Т а б л и ц а 1

Зависимость максимальных скоростей выделения водорода ($v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$), времени их достижения ($\tau_{\text{макс}}$), эффективных констант скорости (k^3 , мин^{-1}), индукционного периода (τ_i) от температуры и значения энергии активации (кДж/моль) коррозионного растворения Al^* в воде

Кинетические параметры	$T, ^\circ\text{C}$				$E_a,$ кДж/моль
	250	275	300	325	
Al 99.0 %—Bi 1.0 %					
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}, \text{ л/м}^2\cdot\text{мин}$	СНА ¹	348	1474	1870	6.3
$\tau_{\text{макс}}, \text{ мин}$	СНА	3.0	2.5	2.0	
$k^3, \text{ мин}^{-1}$	СНА	0.1929	0.206	0.2163	
$\tau_i, \text{ мин}$	СНА	1.9	1.6	1.4	
Al 97.0 %—Bi 3.0 %					
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}, \text{ л/м}^2\cdot\text{мин}$	1678	1898	2061	2188	6.9
$\tau_{\text{макс}}, \text{ мин}$	1.9	1.4	1.0	0.9	
$k^3, \text{ мин}^{-1}$	0.351	0.382	0.403	0.429	
$\tau_i, \text{ мин}$	1.6	0.9	0.8	0.7	
Al 95.0 %—Bi 5.0 %					
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}, \text{ л/м}^2\cdot\text{мин}$	1256	1579	2083	2504	24.7
$\tau_{\text{макс}}, \text{ мин}$	2.5	1.7	0.9	1.0	
$k^3, \text{ мин}^{-1}$	0.248	0.306	0.404	0.498	
$\tau_i, \text{ мин}$	2.1	1.1	0.8	0.6	

¹ СНА — сплав не активен.

$$\ln[1/(1-\alpha)] = k^3\tau - c, \quad (8)$$

где k^3 — эффективная константа скорости гетерогенной реакции коррозионного растворения Al^* в воде; τ — время, мин; c — постоянная интегрирования.

Полученные зависимости $\lg[1/(1-\alpha)]$ — τ в области температур 250—325 °С приведены на рис. 4, а, а величины константы скорости — в табл. 1, из которой видно, что значения констант скорости коррозионного растворения Al^* в воде имеют большие значения, в сотни раз превышающие скорость растворения алюминия в воде, соответствующую 8—24 г/(м²·сут) [19, 20].

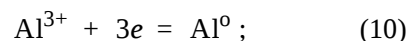
Как следует из табл. 1, величины констант скорости зависят как от концентрации висмута (C_{Bi}) в ЭАВ на основе алюминия, так и от температуры. Из температурной зависимости эффективных констант скорости ($\ln k^3$ — $1/T$) рассчитывали эффектив-

ные энергии активации по уравнению:

$$E_a = \text{tg } \alpha \cdot R \cdot 4.184 \cdot 10^3, \text{ кДж/моль}, \quad (9)$$

где $\text{tg } \alpha = f(\ln k^3, 1/T)$; R — газовая постоянная, равная 2.987 кал/моль; 4.184 — коэффициент пересчета кал/моль в Дж/моль.

Приведенные в табл. 1 значения E_a свидетельствуют о том, что скорость коррозионного растворения алюминия в воде лимитируется диффузионными ограничениями. При взаимодействии Al^* с водой протекает растворение двух типов: равномерное растворение поверхности активированного алюминия и межкристаллитное по границам раздела зерен. Важнейшую роль при растворении активированного алюминия играют гальванические микроэлементы в системе $\text{Al}|\text{вода}|\text{Bi}$. Стандартные электродные потенциалы реакций



соответственно равны: $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0} = -1.662$ В и $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0} = 0.200$ В [21]. Поэтому электрическое напряжение гальванического элемента $\text{Bi}|\text{электролит}|\text{Al}$, называемое электродвижущей силой (ЭДС), будет составлять $U = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0} = 0.200 - (-1.662) = 1.862$ В. Полученное значение U свиде-

тельствует о высокой величине ЭДС, что и обуславливает значительную скорость коррозионно-

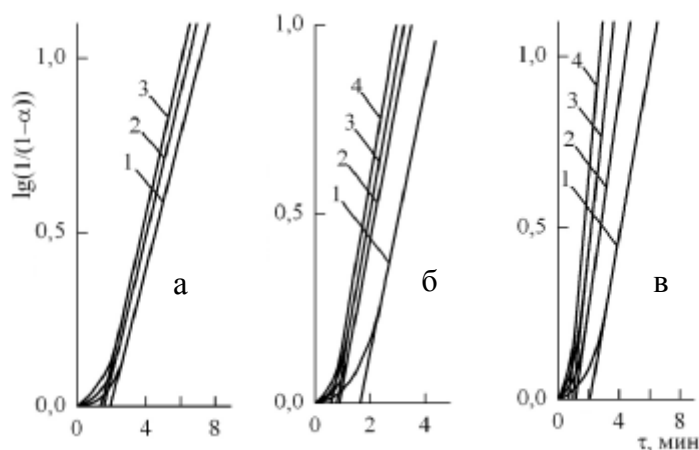


Рис. 4. Зависимость $\ln[1/(1-\alpha)]$ от времени взаимодействия с водой алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а); 3.0 (б); 5.0 (в) при температурах: 1 — 250; 2 — 275; 3 — 300; 4 — 325 °С.

го растворения активированного висмутом алюминия в воде. Как видно из табл. 1, максимальная скорость растворения алюминия и выделения водорода по реакциям (3)—(6) составляет при 325 °С 1870 (1.0 % Bi), 2188 (3.0 % Bi) и 2504 (5.0 % Bi) л/(м²·мин) и достигает этих значений соответственно за 2.0, 0.7 и 0.6 мин. Следовательно, коррозионное растворение алюминия в воде протекает с высокой скоростью.

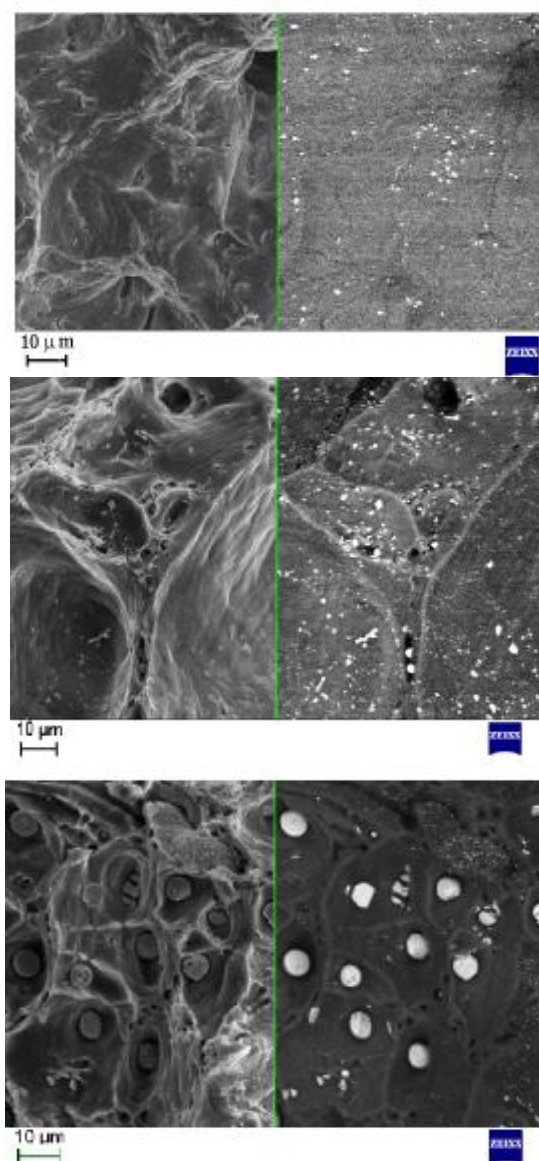


Рис. 5. Микроструктура свежего излома алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а); 3.0 (б); 5.0 (в) во вторичных (SEI) и отраженных (BEI) электронах при увеличении в 1000 крат (с разрешением 10 мкм).

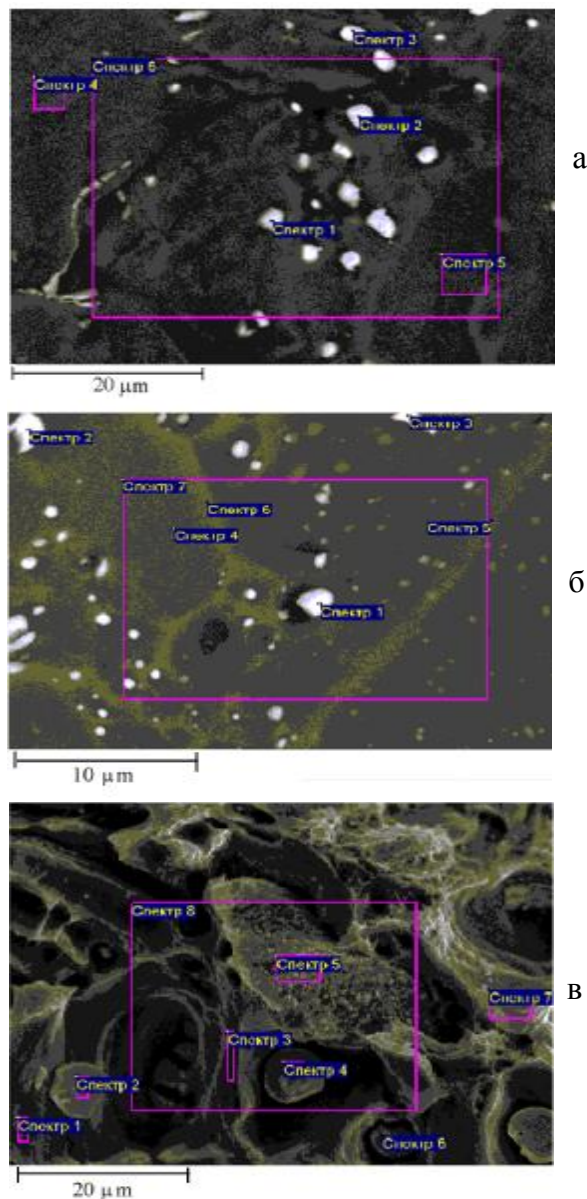


Рис. 6. Точки на поверхности свежего излома алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а); 3.0 (б); 5.0 (в), для которых выполнен элементный анализ методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа при увеличении в 500 (а,в) и 1000 крат (б) (с разрешением 20 (а,в) и 10 (б) мкм).

На рис. 5 и 6 приведена микроструктура свежего излома ЭАВ на основе алюминия, активированного висмутом, снятая на электронно-сканирующем микроскопе марки ZEISS EVO 50XVP, с использованием низкоэнергетических (НЭ) SEI и высокоэнергетических (БЕС) электронов. На них

отчетливо виден серый фон, представляющий собой вкрапления наноразмерных частиц висмута (50—100 нм) в матрице алюминия и нанокластеров, состоящих из 4—10 наночастиц висмута, содержащего алюминий. На этих рисунках хорошо видны белые пятна размером 1.2—1.5 мкм, отвечающие глобулам висмута, обогащенным алюминием. Количественный состав глобул, выявленных на поверхности свежего излома Al—Bi-сплава, анализировали методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа при увеличении до 5000—1000 крат (с разрешением 2—10 мкм).

Данные количественного анализа глобул и тонкодисперсных наноразмерных частиц приведены в табл. 2. Глобулы на поверхности излома сплава, отмеченные в виде точек 1, 2 и 3 на рис. 6, а, для которых проведен количественный анализ, содержат соответственно 59.40, 82.94 и 83.49 % мас. висмута и только 40.60, 17.07 и 16.51 % мас. алюминия. Следовательно, система Al—Bi, хотя и закристаллизованная с высокой скоростью, является неравновесной и неоднородной. Об этом также свидетельствуют данные рис. 6, б, в и табл. 2 для сплавов, содержащих 3.0 и 5.0 % мас. висмута. Растворимость висмута в жидком алюминии при 657 °С составляет 0.55 % ат. [14], что отвечает 0.007 % мас. Атомный диаметр висмута равен (3.26—3.40) Å. Поверхностное натяжение высокочистого алюминия (99.99 % Al) составляет при 700—750 °С 884 мН/м, а висмута — 375 мН/м [22]. В жидкой системе Al—Bi обнаружена высокая поверхностная активность висмута. При введении в 99.99 %-й алюминий 1.0, 3.0 и 5.0 % мас. висмута поверхностное натяжение, в соответствии с уравнением (12) [23]

$$\sigma_{\text{Al-Bi}} = 851 - 86.2 \ln(70.4C_{\text{Bi}} + 1), \quad (12)$$

где C_{Bi} — содержание Bi, % мас., уменьшается с 851 мН/м до 483.07, 389.18 и 345.31 мН/м, то есть на 43.2, 54.3 и 59.4 %. Такое значительное снижение поверхностного натяжения жидкого алюминий-висмутового сплава, очевидно, обусловлено межатомным взаимодействием с образованием растворимых Al_xBi_y -кластеров и нанокластеров Al_nBi . Атомный радиус алюминия равен 0.143 нм ($d_{\text{Al}} = 0.286$ нм), а висмута — 0.170 нм ($d_{\text{Bi}} = 0.340$ нм). Радиусы компонентов различаются на 15.88 % [24]. Электроотрицательность алюминия по Полингу составляет 1.61, а висмута — 2.02 эВ (различие в величинах электроотрицательности — 20.3 %) [24].

Т а б л и ц а 2

Элементный состав, полученный методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа, для точек на поверхности свежего излома алюминия, активированного добавками 1.0, 3.0 и 5.0 % мас. висмута

Спектр	Al	Bi	Сумма
Al 99.0 %—Bi 1.0 % (точки, указанные на рис. 6, а)			
1	40.60	59.40	100.00
2	17.07	82.94	100.00
3	16.51	83.94	100.00
4	100.00	0.00	100.00
Al 97.0 %—Bi 3.0 % (точки, указанные на рис. 6, б)			
1	23.42	76.59	100.00
2	29.12	70.88	100.00
3	78.95	21.05	100.00
5	89.90	10.11	100.00
Al 95.0 %—Bi 5.0 % (точки, указанные на рис. 6, в)			
1	90.63	9.37	100.00
2	7.57	92.44	100.00
3	96.05	3.95	100.00
5	63.36	36.64	100.00

Поэтому в системе Al—Bi не образуются ни интерметаллиды, ни твердые растворы, а лишь расслаивающиеся системы, требующие для полного смешения компонентов необычно высоких температур (1100 °С). Вследствие значительных различий физико-химических свойств висмут и алюминий образуют расслаивающуюся систему с ограниченной растворимостью компонентов как в твердом, так и в жидком состоянии. Гетерогенность бинарной системы Al—Bi обуславливает высокую реакционную способность к воде алюминия, активированного висмутом [25].

Таким образом, методом высокотемпературной волюмометрии изучена кинетика и механизм взаимодействия активированного висмутом алюминия с водой в интервале температур 250—325 °С. Рассчитаны кинетические параметры реакций и предложен механизм выделения водорода из воды активированным алюминием. Рассчитаны константы скорости, энергии активации и степени превращения активированного висмутом алюминия в бемит по реакции коррозионного растворения в воде с образованием водорода со скоростью 1700, 2200 и 2500 л/(м²·мин), при содержании металла-активатора 1.0, 3.0 и

5.0 % мас. висмута. С помощью электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP обнаружено, что при высокоскоростной кристаллизации алюминий-висмутового сплава в его матрице висмут выделяется в виде глобул и вторых фаз наночастиц и нанокластеров, которые выполняют функции катодов в гальванических элементах с малым перенапряжением выделения водорода, обеспечивающих высокие скорости выделения водорода из воды.

РЕЗЮМЕ. Визначено кінетичні параметри: константи швидкості, енергії активації корозійного розчинення алюмінію, активованого вісмутом у воді, в інтервалі температур 250—325 °С. Запропоновано механізм розчинення активованого алюмінію у воді з виділенням водню. Досліджено мікроструктуру свіжого розрізу алюмінію, активованого вісмутом, зняту за допомогою електронно-скануючого мікроскопу марки ZEISS EVO 50XVP, встановлено присутність нанорозмірних частинок висмуту і глобул сплаву висмут—алюміній в алюміній-вісмутовій матриці.

SUMMARY. Kinetic parameters: rate constants and activation energies of corrosive dissolution of bismuth-activated aluminium in water in a temperature range of 250—325 °C have been determined. A mechanism of dissolution of proposed. The microstructure of bismuth-activated aluminium has been determined with the aid of a ZEISS EVO 50XVP scanning electron microscope; the presence of bismuth nanoparticles and bismuth-aluminium alloy globules in the aluminium-bismuth matrix has been established.

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
3. А.с. 618920 СССР, МКИ4 С 01 В 1/07. -Опубл. 14.03.1978; Бюл. изобрет. № 29.
4. А.с. 618921 СССР, МКИ4 С 01 В 1/07. -Опубл. 14.03.1978; Бюл. изобрет. № 29.
5. А.с. 535364 СССР, МКИ2 С 22 С 21/00. -Опубл.

15.11.1976; Бюл. изобрет. № 42.

6. Kozin L.F., Volkov S.V. Production of high-parameters hydrogen with application of energy-accumulating substances, European Hydrogen Energy conf., 2–5 Sept., 2003. -Alpexpo, Grenoble, France, Res.: С 01/20.
7. Kozin L.F. // VI Int. conf. "Hydrogen materials science and chemistry of metals hydrides", Katsiveli, Yalta, Ukraine, Sept. 2–8, 1999. -Киев: ИПМ НАН Украины, 1999. -Р. 284—285.
8. Kozin L.F. Berezhny Ye.O. Danil'tsev B.I. // VI Int. conf. "Hydrogen materials science and chemistry of metals hydrides", Katsiveli, Yalta, Ukraine, Sept. 2–8, 1999. -Киев: ИПМ НАН Украины, 1999. -Р. 334—335.
9. А.с. 1512159 СССР, МКИ2 С 22 С 21/00. -Опубл. 01.06.1989; Бюл. изобрет. № 36. -С. 258.
10. Косторнов А.Г. Материаловедение дисперсных и пористых систем. В 2-х т. -Киев: Наук. думка, 2002.
11. Pat. 668714 США В2. -Prior. 27.01.2004.
12. Пат. 10258072 Германия. -Опубл. 11.12.2003.
13. Пат. 2260880 Россия С2. -Опубл. 20.09.2005.
14. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2003. -Т. 2.
15. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. // Укр. хим. журн. -1984. -50, вып. 2. -С. 161—169.
16. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. -1990. -26, вып. 3. -С. 542—551.
17. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 2-х т. -М.: Мир, 1996.
18. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. -М. Металлургия, 1973.
19. Шрайера Л.Л. Коррозия. Справочник -М.: Металлургия, 1981.
20. Синявский В.С., Вальков В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. -М.: Металлургия, 1974.
21. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard Electrode Potentials. -New York; Toronto: John Wiley and Sons, 1979.
22. Нижненко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. -М.: Металлургия, 1981.
23. Lang C. // Aluminium. -1973. -49, № 3. -S. 231—238.
24. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1990.
25. Пат. 35192 Украина (19) UA (51), МПК C01B 3/02 (2008). -Опубл. 10.09.2008.

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

Поступила 28.05.2009

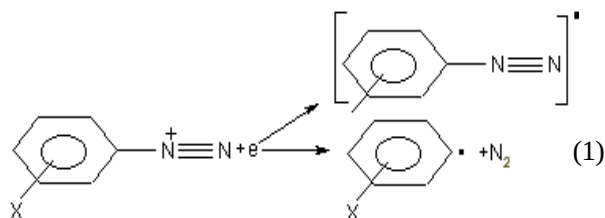
УДК 541.49

Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, О.Б. Перевізник

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ СОЛЕЙ АРЕНДІАЗОНІЇ З МЕТАЛАМИ

Досліджено хімічну взаємодію металів і склографіту з бензендіазоній тетрафторборатом (ДАС) в апротонному середовищі. Виявлено, що при контакті металічних зразків Pt, Au, Ag, Pd, V, склографіту з розчинами ДАС помітних змін у розчині чи на поверхні металічної фази не спостерігається, тоді як у випадку Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Li, Na, Zn має місце інтенсивне виділення N_2 , зміна кольору від світло-жовтого до червоного із різними відтінками і зменшення маси металічного зразка. Взаємодія міді з ДАС контролювалась абсорбційною спектроскопією в УФ і видимій області, гравітаметрично по зменшенню маси міді та волюмометрично за зміною об'єму N_2 , що виділявся. На підставі одержаних кінетичних даних, ІЧ-спектроскопії та Х-променевої спектроскопії запропоновано механізм розчинення.

В останні 10 років для цілей модифікації поверхні вуглецю, металів і напівпровідників широко використовується хімія діазоз'єднань. Генерування реакційно здатних інтермедіатів із арилдіазонієвих солей можливе шляхом електрохімічного відновлення, термолізу, фотолізу чи радіолізу, дії хімічних відновлювачів. Електрохімічне відновлення солей бензендіазонію проходить через стадію утворення бензенієвих вільно радикальних частинок або дедіазотуванням з утворенням фенільних радикалів [1]:



Вільнорадикальні частинки легко взаємодіють з компонентами розчину, між собою, а також з матеріалом електрода. Нітренієві та фенільні радикали при їх взаємодії з вихідними йонами, а також пряма і перехресна рекомбінація їх може привести до утворення дифінілу, оліго- і полімерних аддуктів [2, 3]. Модифікацію поверхні металів, вуглецю, напівпровідників можна здійснити без електрохімічного індукування відновлення солей арендіазонію. Відновлюючі властивості притаманні дрібнодисперсним частинкам сажі [4], очищеній поверхні Si, GaAs, Pd [5], Ni, Fe, Zn [6], Fe, Zn, Cu, Ni і склографіту [7], заліза у кислому і нейтральному водному розчинах діазонієвих солей $^+N_2\text{ArBF}_4^-$, де Ar = C_6H_5 , C_6H_4Br , $C_6H_4(CH_2)_2CH_3$ і C_6H_4COOH [8], міді та алюмінієвим сплавам [9], катодно активованій поверх-

ні платини [10], графітізованому вуглецю [11]. Більше того, як вперше виявили Белянжер зі співробітниками, модифікація поверхні вуглецевої сажі та міді можлива *in situ* під час синтезу солей діазонію без їх виділення [12, 13]. Маючи сильно виражені окиснювальні властивості, ДАС активно взаємодіють з перехідними металами, що може привести до безпосереднього зв'язування органічних молекул з поверхнею металу внаслідок утворення зв'язку C–Me [14].

Особливе місце серед перехідних металів належить міді, яка, як відомо, каталізує багато реакцій з участю ДАС. Реакції заміщення діазогрупи на галоген (реакція Зандмеєра (Sandmeyer reaction) [15], галоген-алкілювання ненасичених сполук (реакція Мерсвейна) (Meerwein reaction) [16] каталізуються сполуками Cu (I). Більше того, як вперше виявив Людвіг Гатерман (Ludwig Gattermann), утворення хлорбензену з бензендіазоній хлориду каталізується свіже приготуваним порошком металічної міді [1].

Не дивлячись на велике число досліджень з модифікації поверхні проміжними продуктами відновлення солей арендіазонію, багато проблем залишились не з'ясованими. Природа середовища, що є важливим фактором редокс-процесу, досліджена недостатньо з наголошенням лише на відмінностях водного і апротонного середовищ. Концентраційні межі взятої для модифікації ДАС обмежуються мілімолями.

Мета даної роботи — з'ясування проблеми модифікації металів продуктами хімічного відновлення бензендіазоній тетрафторбориду.

Досліджувались наступні метали: Ag, Al, Au, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Na, Ni, Pd, Pt, а також склографіт. Використовували ацетонітрил і

Т а б л и ц я 1

Вплив металічної фази на зміну кольору розчину 0.1 М $C_6H_5N_2BF_4$ в ацетонітрилі (час контакту розчину з металічними пластинками ($S=2\text{ см}^2$) 4 год)

Металічна фаза	Колір розчину	Металічна фаза	Колір розчину
Fe	Інтенсивний червоний	Ga	Зелений
V	Світло-жовтий	Mg	Оранжевий
Pd	Темно-жовтий	K	Жовто-зелений
Pt	Світло-жовтий	Na	Темно-червоний (інтенсивне виділення газу)
Ni	Рожевий	Li	Зелений (інтенсивне виділення газу)
Ag	Світло-жовтий	Ca	Червоний
Au	Світло-жовтий	Cu	Інтенсивний темно-червоний
Cr	Салатовий		
In	Світло-жовтий		

N-метил-2-піролідінон марки Aldrich. Диметилсульфоксид марки х.ч. очищали перекристалізацією при 10°C , диметилформамід — перегонкою з дефлегматором з 10 теоретичними тарілками і відбирали фракцію, що кипіла в межах $149\text{—}151^\circ\text{C}$. Чистота металів була не нижчою за 99.99 %. Синтез і очистку бензендіазоній тетрафторбориду (БДБ) здійснювали за методикою, описаною в роботі [17].

Кінетику взаємодії БДБ з металами вивчали спектрофотометрично за зміною інтенсивності смуги поглинання розчину БДБ при λ_{max} 260 і 420 нм у залежності від часу контакту розчину з металічною фазою. Спектри реєструвалися спектрофотометром Spescord 40. Швидкість розчинення металів також визначали за зменшенням маси металічної пластинки, яка контактувала з розчином БДБ. Структуру монокристала одного з кінцевих продуктів взаємодії БДБ з міддю попередньо вивчали фотометодом, а для її розшифрування використовували дифракційний масив, отриманий на монокристалічному дифрактометрі ДАРЧ-1. ІЧ-спектри зразків у вигляді таблеток з KBr одержували на спектрофотометрі Bruker IFDFTIR instrument у межах від 5000 до 400 см^{-1} .

Відновленню арендіазонієвих катіонів передує адсорбція на поверхні металу чи графіту. Енергія взаємодії в адсорбційному комплексі залежить від природи і стану поверхні адсорбента, типу і позиції замісника у фінальному кільці солі ДАС, природи середовища, температури, а в еле-

ктрохімічному відновленні — від величини електродного потенціалу. Якщо енергія зв'язку C—Me в адсорбційному комплексі співрозмірна з енергією кристалічної ґратки металу, то можливе пряме перенесення електрона до частинок адсорбату з розчиненням-йонізацією металічної фази. У протилежному випадку перенесення електрону можливе лише при накладанні потенціалу від зовнішнього джерела. У цьому контексті адсорбенти можна розділити на "інертні" — Pt, Au, Ag, Pd, V, склографіт і "активні" — Cu, Al, Zn, Fe, Mg, In, Ga, лужні і лужно-земельні елементи.

Феномен розчинення-йонізації металів при їх контакті з розчинами ДАС нами досліджувався детально. Зовнішнім індикатором розчинності металу була зміна кольору розчину, що контактував з металічною фазою. Незмінюваність світло-жовтого кольору вихідної солі ДАС свідчить про відсутність взаємодії у досліджуваній системі.

Вплив природи металічної фази на зміну кольору розчину ДАС в ацетонітрилі представлено в табл. 1. Оскільки початковий розчин $C_6H_5N_2BF_4$ був світло-жовтого кольору, то можна констатувати, що металічні V, Pt, Ni, Ag і Zn є неактивними у відновленні ДАС. Якісні досліди по впливу природи розчинника проводили з мідною пластинкою площею 2 см^2 (табл. 2). Як видно з таблиці, у водних, бутилакрилатних та змішаних водно-етанольних (1:1) розчинах колір розчину ДАС при

Т а б л и ц я 2

Вплив природи розчинника на зміну кольору 0.1 М розчину $C_6H_5N_2BF_4$ при контакті з мідною пластинкою ($S=2\text{ см}^2$) на протязі 4 год

Розчинник	Колір розчину
Вода	Безбарвний
Ацетонітрил	Темно-червоний
N-метилпіролідінон	Бурий
Диметилформамід	Темно-червоний
Диметилсульфоксид	Темно-червоний
Ацетон	Червоний
Діоксан	Сіль не розчинилася
Вода—етанол (1:1)	Рожевий
Бутилакрилат	Світло-рожевий

контакти його з мідною пластинкою не змінюється, а, отже, і розчинення Cu не відбувається.

З метою одержання кількісних даних про перетворення в системі розчин ДАС—металічна фаза проводились досліді по зміні маси металічної пластинки в залежності від тривалості її контакту з розчином ДАС. Зменшення маси мідної пластинки тим більше, чим вища концентрація ДАС у вихідному розчині. На рис. 1 приведені дані по розчиненню мідної пластинки в розчинах ДАС різної концентрації в ацетонітрилі. Розраховані по нахилу кривих швидкості розчинення металічної міді показують, що збільшення концентрації ДАС у 5 разів приводить до збільшення швидкості розчинення у 37 разів.

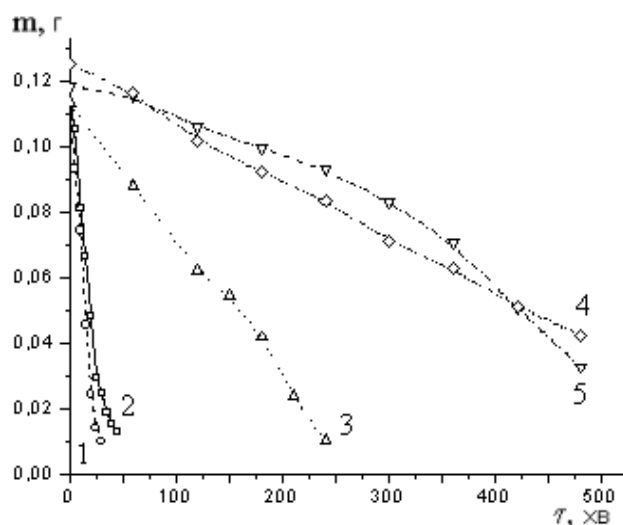


Рис. 1. Залежність зміни маси мідної пластинки від часу в розчині ацетонітрилу: 1 — 0.25; 2 — 0.2; 3 — 0.15; 4 — 0.1; 5 — 0.05 М ДАС.

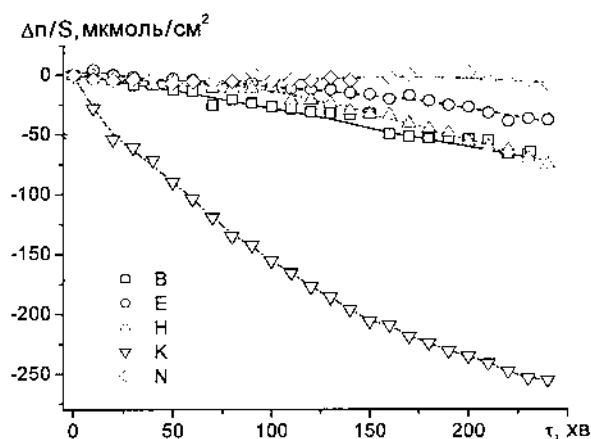


Рис. 2. Залежність швидкості зміни маси мідної пластинки від природи розчинника при концентрації ДАС 0.1 М.

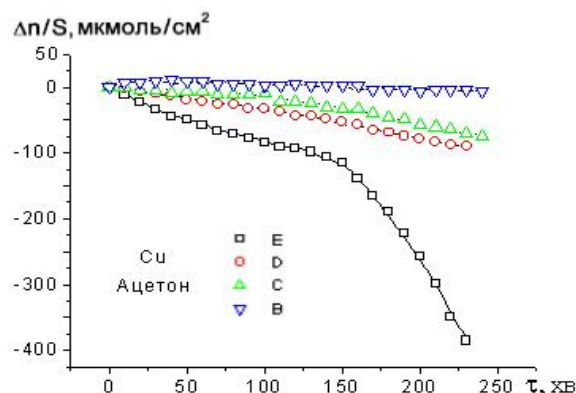


Рис. 3. Залежність швидкості зміни маси мідної пластинки в розчинах ДАС різної концентрації в ацетоні.

Досліджувався також вплив природи розчинника на швидкість розчинення міді. Виявилось, що найбільша швидкість розчинення має місце в ацетонітрилі, а найменша — в N-метилпіролідоні (рис. 2). Однак при концентраціях ДАС 0.2 М найвища швидкість втрати маси мідної пластинки спостерігається для ацетонових розчинів (рис. 3). Процес розчинення металів окисленням ДАС досліджувався нами за допомогою абсорбційної електронної спектроскопії. Досліді були організовані таким чином, що металічна пластинка із заданою площею поверхні поміщалась у розчин ДАС в кварцевій кюветі. Розчин вихідної солі ДАС характеризується максимумом поглинання при 260 нм в ацетонітрилі і 262 нм в етанолі (рис. 4, а, б). При контакті з металічною міддю інтенсивність смуг поглинання закономірно зменшується з часом. Контактуювання розчину ДАС із металічними Zn і Fe, навпаки, приводить до збільшення інтенсивності смуг поглинання із максимумом при 260 нм (рис. 5) із часом. Зменшення інтенсивності поглинання у випадку мідної пластинки легко пояснюється зменшенням концентрації вихідної солі арендіазонію внаслідок взаємодії її з металічною міддю. Зростання ж інтенсивності смуги поглинання ($\lambda=260$ нм) у випадку Zn і Fe, можливо, зумовлене продуктами взаємодії, які поглинають світло у тій самій області, що і вихідна сіль ДАС. Одночасно з цим появляється нова смуга поглинання в області 420—432 нм, яка, очевидно, може бути віднесена до продуктів взаємодії металу з ДАС. Оптична густина в області максимуму зменшується при зниженні концентрації ДАС у вихідному розчині (рис. 6). При цьому спостерігається тенденція до зміщення максимуму поглинання в короткохвильову область (гіпсохром-

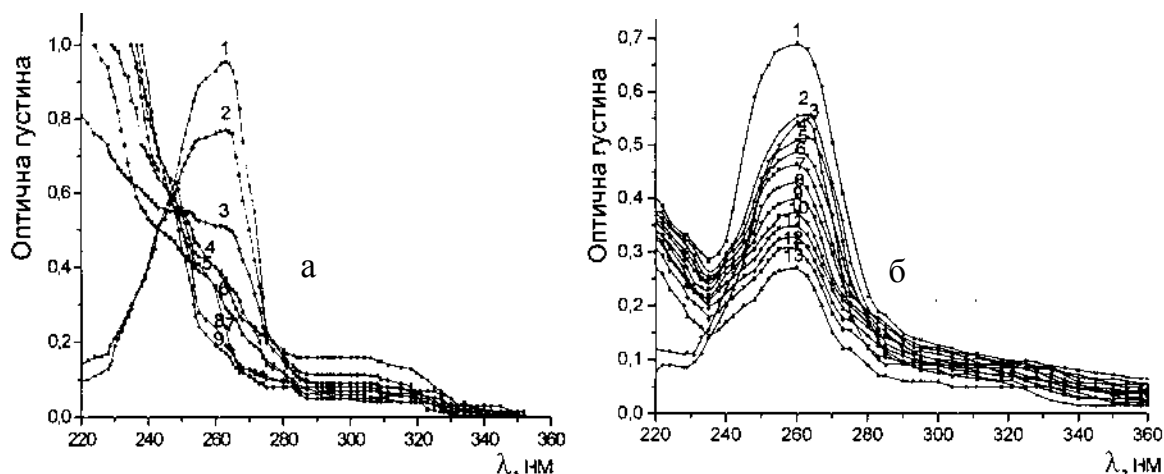


Рис. 4. Зміна оптичної густини з часом при контакті з металічною міддю розчинів ДАС в ацетонітрилі (а) і в етанолі (б). Час реакції (хв) після змішування компонентів: а — 1 — 0 (перед змішуванням); 2 — 1.0; 3 — 5.5; 4 — 9.1; 5 — 14.0; 6 — 20.5; 7 — 26.15; 8 — 31.5; 9 — 55.15; 10 — 32.15; б — 1 — 4.15; 2 — 8.0; 3 — 0.35; 4 — 0 (перед змішуванням); 5 — 13.0; 6 — 17.0; 7 — 20.4; 8 — 24.15; 9 — 28.25; 10 — 32.15; 11 — 36.0; 12 — 40.15; 13 — 45.0. Концентрація розчину $C_6H_5N_2BF_4$ в обох випадках $5 \cdot 10^{-4}$ М.

ний зсув) при зменшенні концентрації ДАС у вихідному розчині. Смуга поглинання при 420—432 нм відповідає комплексу міді у нижчих ступенях окиснення на зразок комплексу $Cu(I)$ з *o*-фенантраліном [18].

Феномен розчинення-йонізації металів під впливом ДАС в ацетонітрильних розчинниках зумовлений високим окиснювальним потенціалом ДАС. Діазогрупа, з'єднана з ароматичним кільцем $[ArN \equiv N]^+$, являє собою унікальне утворення із специфічним розподілом електронів, яке зумовлює високу реакційну здатність арендіазонієвих солей у різноманітних хімічних реакціях, включно із взаємодією з металами. Швидкість гетерогенної реакції відновлення ДАС залежить від величини площі контакту металічної фази з розчином. Тому збільшення площі поверхні шляхом заміни монолітної фази — мідної пластинки — на дрібнодисперсний порошок має своїм наслідком різке збільшення швидкості реакції. Якщо повне розчинення мідної пластинки досягається за 8—10 год, то при використанні мідного порошка при таких же масових співвідношеннях компонентів реакція закінчується за 10 хв. Реакція супроводжується інтенсивним газовиділенням. Бурхливе виділення газу спостерігається зразу ж після додавання розчину ДАС до порошка, яке з часом сповільнюється повністю і закінчується через 8—10 хв. Кількість міді, яка провзаємодіяла з ДАС, становила 70 % від взятої до реакції при мольному співвідношенні $Cu : DAS$, рівному 0.7:1, то-

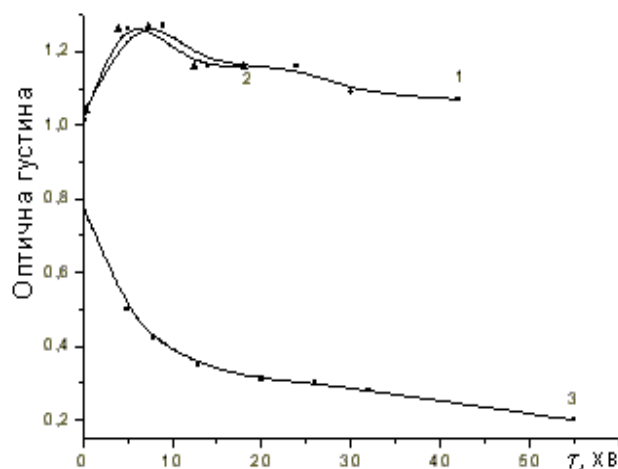
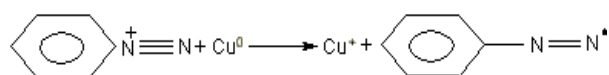


Рис. 5. Зміна оптичної густини розчинів ДАС при контакті з Zn (1), Fe (2) та Cu (3).

бто при надлишку ДАС. Характерно, що кількість бензендіазоній тетрафторборату, яка провзаємодіяла з міддю, визначена за величиною об'єму виділеного азоту (68.7 %). Непрореагована мідь просто залишилась, тоді як ДАС витратилась повністю, бо помітних кількостей вихідної ДАС у розчині не виявлено. З цього можна заключити, що тільки приблизно 70 % від взятої кількості ДАС дедіазотується при відновленні металічною міддю:



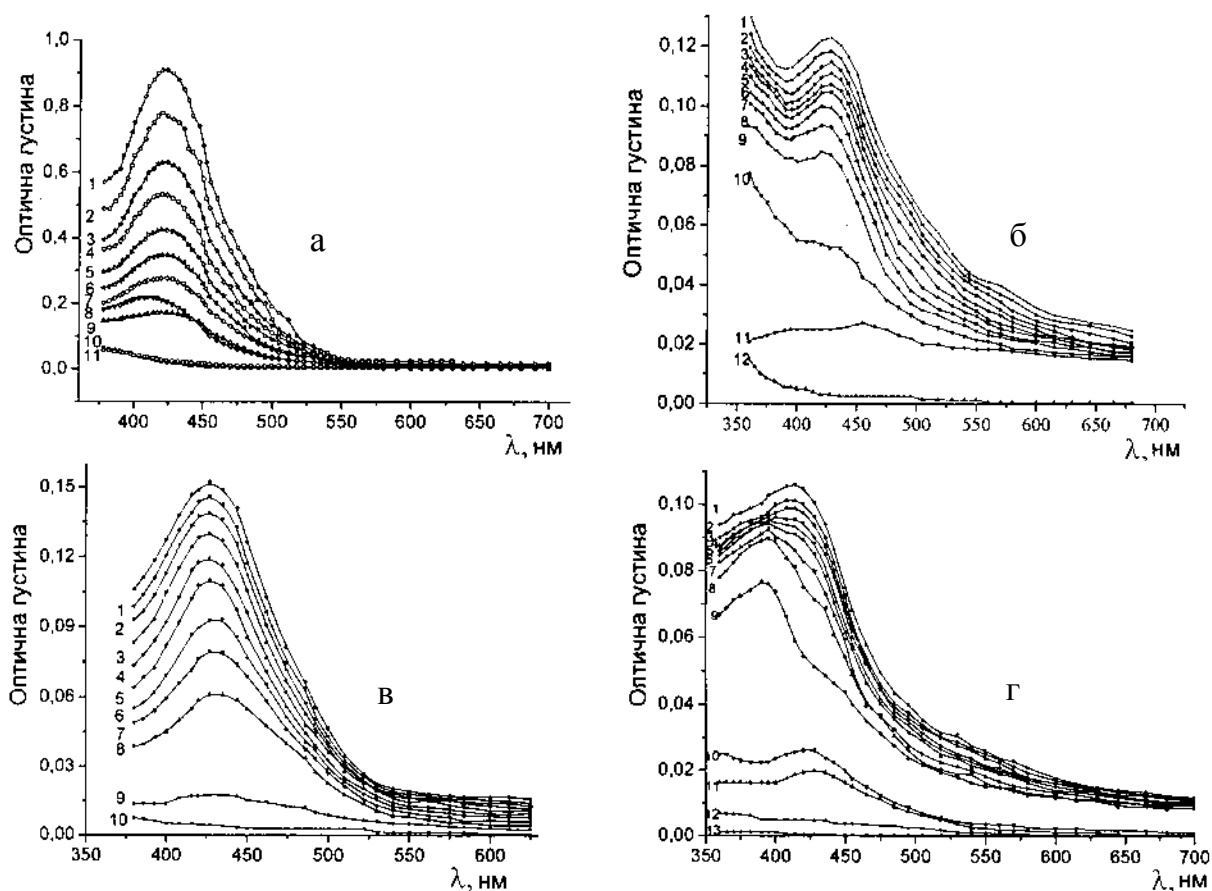
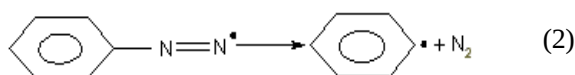


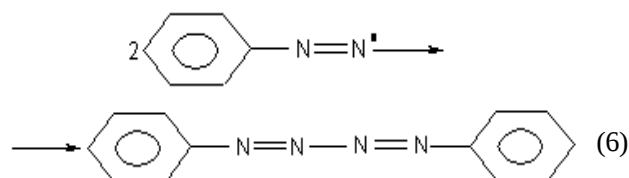
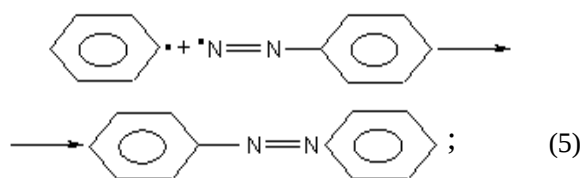
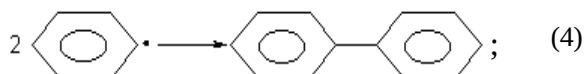
Рис. 6. Зміна оптичної густини розчину в часі при різних початкових концентраціях ДАС у вихідному розчині: 0.1 (а), 0.02 (б), 0.01 (в) і 0.005 М (г). Час реакції (хв) після змішування компонентів: а — 1 — 49.0; 2 — 43.2; 3 — 36.5; 4 — 30.4; 5 — 26.0; 6 — 21.2; 7 — 17.5; 8 — 12.1; 9 — 8.2; 10 — 4.4; 11 — 0 (перед змішуванням); б — 1 — 36.07; 2 — 32.26; 3 — 26.0; 4 — 22.0; 5 — 19.28; 6 — 16.25; 7 — 13.06; 8 — 10; 9 — 6.5; 10 — 3.36; 11 — 0.15; 12 — 0 (перед змішуванням); в — 1 — 28.3; 2 — 22.25; 3 — 18.0; 4 — 14.2; 5 — 12.05; 6 — 9.45; 7 — 7.2; 8 — 4.2; 9 — 0.15; 10 — 0 (перед змішуванням); г — 1 — 49.35; 2 — 43.1; 3 — 36.0; 4 — 30.0; 5 — 23.15; 6 — 19.4; 7 — 16.1; 8 — 13.0; 9 — 9.55; 10 — 6.05; 11 — 3.15; 12 — 0.15; 13 — 0 (перед змішуванням).



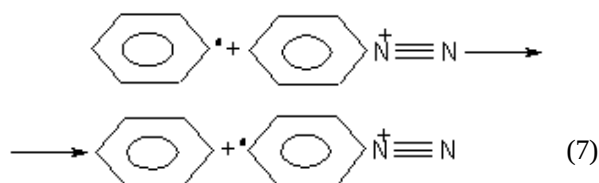
Фенільні радикали можуть рекомбінувати між собою з утворенням дифенілу:



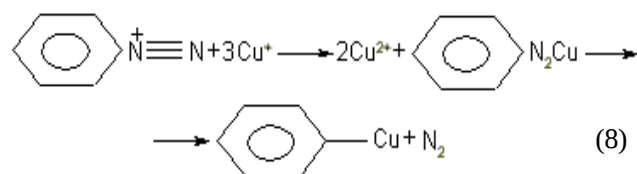
Діазонієві і фенільні радикали можуть прямо або перехресно рекомбінувати між собою, взаємодіяти з металічною міддю, розчинником або вихідною ДАС. Внаслідок прямої і перехресної рекомбінації може утворюватись біфеніл, азобензен, діазобензен:



Димерні продукти (5) і (6) були виявлені Когеном (Kohen) із співробітниками при відновленні 4-нітробензеназодій тетрафторборату перхлоратом тетракіс (ацетонітрил) мідь (I) $(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}^+\text{ClO}_4^-$ в ацетонітрилі [19]. Утворенням азо- і діазобензену і пояснюється спостережуваний нами факт неучасті в реакції дедіазотування 30 % ДАС. Фенільні радикали, будучи високо реакційноздатними, можуть відщеплювати водень від молекул розчинника з утворенням бензену. В середовищі ацетонітрилу ця реакція протікає з незначною швидкістю внаслідок малої рухливості атомів водню в метильній групі. Однак при заміні ацетонітрилу на тетрагідрофуран може утворюватись ArH з 30 %-м виходом [12]. Не виключена також реакція арильних радикалів з катіонами бензендіазонію. Наприклад, фенільні радикали можуть відщеплювати водень у пара-позиції катіону ДАС:



Реакції з участю арендіазонієвих радикалів катіонів, як нами було показано раніше, можуть привести до утворення полімеру [2]. Йони Cu (I), що утворились внаслідок взаємодії ДАС з металічною міддю (реакція (4)), можуть далі відновлювати вихідну ДАС з утворенням арилміді:



Як вважають автори [19], високі концентрації йонів Cu (I) сприяють утворенню азобензену, тоді як при високих концентраціях ДАС переважно утворюється дифеніл. Утворенню дифенілу сприяють також високі концентрації фенілдіазокатіонів. З іншого боку, йони міді (I) легко утворюють комплекси з різними лігандами. Так були синтезовані і встановлена кристалічна структура комплексів Cu (I) з ацетиленом [20] і пропаргіловим спиртом [21], 4,5-диметил-2-фенілфосфаріном [22], стиреном [23], біядерні комплекси з 1,2,4-трифосфолілом [24], азофеніном [25]. Факт комплексоутворення через це треба враховувати в реакціях з участю йонів Cu (I). Лігандами у комплексах мо-

жуть бути азотовмісні компоненти: молекули розчинника (ацетонітрил), неведіазотовані продукти відновлення діазосолі — азо- і діазобензени.

З метою з'ясування механізму розчинення-йонізації міді окисленням ДАС досліджувались продукти реакції. Не дивлячись на видимі зміни, які відбуваються в системі при контакті розчину ДАС із металічною міддю, ІЧ-спектри вихідної солі і утвореного продукту відрізняються не так вже і суттєво (рис. 7). Валентні коливання діазогрупи у вихідній ДАС характеризуються смугою поглинання, яка центрується при 2290 cm^{-1} . При віднов-

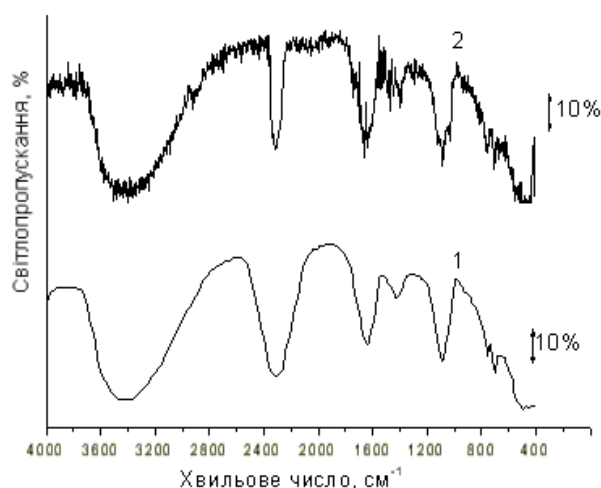


Рис. 7. ІЧ-спектри: 1 — бенздіазоній тетрафторборату; 2 — продукту розпаду бенздіазоній тетрафторборату в ацетонітрильному розчині на поверхні металічної міді.

ленні ДАС діазогрупа зазнає трансформацій з вивільненням азоту або утворенням азо-угруповання. Іншими словами, в продуктах реакції вона не повинна проявлятися. Однак, як видно з рис. 7 (2), ця смуга дещо звужена, наявна у спектрі нерозчинного продукту реакції. Це можна пояснити тим, що ця смуга не індивідуальна. В цій області поглинають нітрили ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$), ізоціанати [26]. До складу продуктів реакції входить також йон BF_4^- , про що можна судити із смуги поглинання при 1050 cm^{-1} , яка ідентична вихідній ДАС. Наявна смуга в області $1610\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ може бути віднесена до коливань азогрупи ($\nu_{\text{N}=\text{N}}$), але знову ж таки в цю область попадають коливання групи $\text{C}=\text{N}$. З цього можна заключити, що до складу продуктів входять молекули ацетонітрилу, що використовувався як розчинник, та йони BF_4^- . Характерно, що продукт відновлення ДАС металічним лігієм в ІЧ-спектрі не містить смуги поглинання при 2290

см^{-1} , що вказує на відсутність у ньому невідновлених діазогруп і до його складу не входять молекули ацетонітрилу.

Реакційна суміш після закінчення реакції розчинення міді протягом приблизно 24 год залишалась однорідною, а після цього розшаровувалась. При повільному випаровуванні розчинника із розчину випадали прозорі кристали невідомої речовини і утворювалась суспензія, дисперсна фаза якої була червоного кольору. Утворені монокристали старанно очищались від нальоту аморфної фази і досліджувались ІЧ-спектроскопічно та рентгенівською дифрактоскопією. Виділити окремо дисперс-

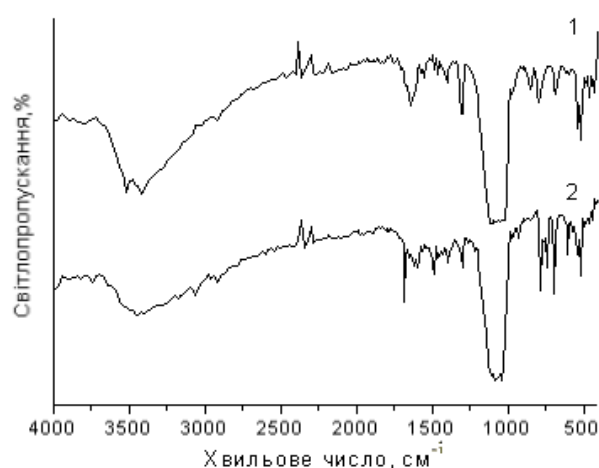
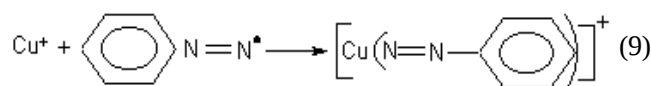


Рис. 8. ІЧ-спектри кристалічної (1) і аморфної (2) фази.

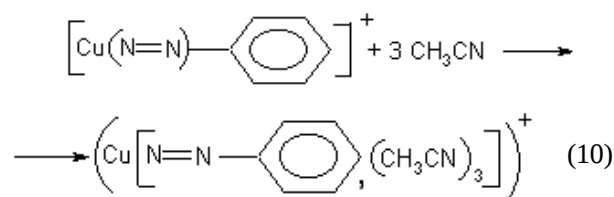
ну фазу, на жаль, не вдалось оскільки при повному випаровуванні розчинника аморфна фаза завжди містила дрібні кристалики кристалічної фази. Через це ІЧ-спектри кристалічної і аморфної фаз мало відрізнялись між собою (рис. 8). Основні відмінності у спектрах спостерігаються в позиції смуг і їх інтенсивності в області $680\text{—}850$ і $1300\text{—}1625\text{ см}^{-1}$. Смуга поглинання при 1600 см^{-1} аморфної фази може бути віднесена до коливальної моди азогрупи $\text{N}=\text{N}$, а смуги при 1300 і 1390 , які наявні у спектрах обох фаз, — до деформаційних коливань $\delta_{\text{C-N}}$. Смуги при 690 , 740 і 780 см^{-1} аморфної фази можуть відповідати асиметричним коливанням групи N-H в ароматичних амінах [27].

Добре оформлений кристал, що мав розмір $5 \times 2 \times 1$ мм, був вибраний для рентгеноструктурних досліджень. Одержаний масив чітких рефлексів дозволив встановити хімічний склад, тип кристалічної ґратки (просторову симетрію) і параметри кристалічної ґратки (дані не наводяться). Вияви-

лось, що структурними підодинамиами кристалу є комплекси $\text{Cu}(\text{NCCCH}_3)_4 \cdot \text{BF}_4$. Це добре узгоджується з ІЧ-спектроскопічними даними, де за смугами поглинання були ідентифіковані ацетонітрил і тетрафторборидний аніон. Факт утворення чотирикоординованого комплексу міді (І) вимагає додаткового коментаря. Досліджуючи процес електрохімічного розчинення міді в моноетаноламіні, автори [28, 29] показали, що тетраедрична координація лігандів властива для йонів Cu (ІІ), де утворюється комплекс $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MEA})_4^{2+}$ (MEA — молекула моноетаноламіну). Для йонів Cu (І) був виявлений комплекс з координаційним числом 2 — $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MEA})_2]^+$. Координаційне число 2 також має місце у комплексі Cu^{I} з 2,9-диметил-1,10-фенантроліном [30]. Не дивлячись на цю тенденцію, існують і добре вивчені комплекси Cu (І) з тетраедричною координацією лігандів. Наприклад, з ацетонітрильним лігандом Cu (І) утворює комплекс $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ [31]. Комплекс $\text{Cu}(\text{NCCCH}_3)_4 \cdot \text{BF}_4$ є основним кінцевим продуктом розчинення міді при окисленні ДАС. На перших порах, як ми вважаємо, утворюється мішаний комплекс Cu (І), до координаційної сфери якого входять, крім молекул ацетонітрилу, азофенільні радикали. Його утворення можна уявити як результат протікання перетворень:



Оскільки ця реакція відбувається в ацетонітрильному середовищі, то молекули ацетонітрилу взаємодіють з азофенілміддю, яку можна розглядати як комплексну сполуку, доповнюючи координаційну сферу азофенілміді до 4:



Утворення мішаних комплексів Cu^{I} спостерігали Парсоне зі співробітниками, які виділили і ідентифікували комплекс $\text{CH}_3(\text{dprrh})_2(\text{CH}_3\text{CN})_{117} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.3} \cdot \text{ClO}_4$, де dprrh являє собою 6-дифенілфосфіно-2-гідрокси-піридин [32]. Цей комплекс нестійкий і з часом розкладається на кристалічний $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4)$ і аморфний, який, імовірно, є сумішшю димерних і олігомерних азото-

вмісних органічних сполук. Механізм розчинення міді через проміжну стадію утвореного мішаного азофеніл-ацетонітрильного комплексу Cu (I) узгоджується із встановленим нами фактом неповного (70 %) дедіазотування ДАС у процесі її взаємодії із металічною міддю.

РЕЗЮМЕ. Исследовано химическое взаимодействие металлов и стеклографита с бензеназодоний тетрафторборатом (ДАС) в среде апротонного растворителя. Обнаружено, что контакт металлических образцов (Pt, Au, Ag, Pd, V) и стеклографита с концентрированным раствором ДАС ($C \geq 0.05$ М) не сопровождается изменением цвета раствора, тогда как в случае Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Li, Na, Zn происходит быстрое изменение цвета раствора, интенсивное выделение N_2 и уменьшение массы металлического образца. Растворение-ионизация металлов детально изучена на примере меди абсорбционной спектроскопией в УФ- и видимой частях спектра, гравитаметрически и волюмометрически. На основании данных кинетики растворения, ИК-спектроскопии и рентгенографии предложен механизм этого процесса.

SUMMARY. The chemical interaction of glassy carbon and metals with benzenediazonium tetrafluoroborate (BDFB) in aprotic medium has been studied. It was found that during contact of metallic samples (Pt, Au, Ag, Pd, V) and glassy carbon with the concentrated ($C \geq 0.05$ M) DAS solution no change of color was observed, while in the case of Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Li, Na, Zn process accompanied by rapid change of the color of the solution, an intensive N_2 release and the decrease of metal specimen weight. The process of metal dissolution-ionization was studied in detail for the copper by ultraviolet and visible absorption spectroscopy, gravimetrically by copper weight loss and volumetrically by the volume of evolved N_2 . A mechanism of process is proposed based on kinetic, IR and X-ray diffraction data.

1. Galli C. // Chem. Rev. -1988. -**88**. -P. 765—792.
2. Kovalchuk E.P., Kosłowska Z.E., Łozwiak L., Blazejowski J. // Polish J. Chem. -2000. -**74**. -P. 67—78.
3. Eloffson R.M., Godollah F.F., Schultz K.F., Laidler J.K. // Can. J. Chem. -1984. -**62**. -P. 1772—1774.
4. Pat. US N 6494946. -Publ. 17.12.2002.
5. Liu G., Bocking T., Gooding J.J. // J. Electroanal. Chem. -2007. -**600**. -P. 335—344.
6. Adenier A., Barre N., Cabet-Deliry E. et al. // Surface Sci. -2006. -**600**. -P. 4801—4812.

7. Adenier A., Cabet-Deliry E., Chausse A. et al. // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 491—501.
8. Combelloas C., Delamar M., Kanoufi F. et al. // Ibid. -2005. -**17**. -P. 3968—3975.
9. Hurley B.L., McCreery R.L. // J. Electrochem. Soc. -2004. -**151**. -B252—B259.
10. Ghilane J., Delamar M., Guilloux-Viry M. et al. // Langmuir. -2005. -**21**. -P. 6422—6429.
11. Barriere F., Downard A.I. // J. Solid Stat. Electrochem. -2008. -**12**. -P. 1231—1244.
12. Toupin M., Belanger D. // J. Phys. Chem. -2007. -**111**. -P. 5394—5401.
13. Chamoulaud G., Belanger D. // Ibid. -2007. -**111**. -P. 7501—7507.
14. Zollinger H. Diazo Chemistry I; -Weinheim VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994. -Vol. 273.
15. Galli C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. -1981. -P. 1459—1461.
16. Grishchuk B.D., Gorbovoi P.M., Ganushchak N.I., Dombrovski A.V. // Успехи химии. -1994. -**63**. -P. 269—279.
17. Dombrovskiy A.V., Najdan V.M. Organic Chemistry. -Киев: Вышш. шк., 1992. -P. 426.
18. Szczepaniak W. Instrumental methods in chemical analysis. -Warszawa: PWN, 1997.
19. Cohen T., Lewarchik R.J., Tarino J.Z. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -**96**. -P. 7753—7760.
20. Michalichko B.M., Glovjak T., Miskiv M.G. // J. Inorg. Chem. -1995. -**40**. -P. 757—762.
21. Michalichko B.M., Miskiv M.G., Goreschnik E.A. // Coord. Chem. -1999. -**25**. -P. 65—69.
22. Shiatsuka M., Tanamachi T., Urakawa T. et al. // J. Supramol. Chem. -2002. -**2**. -P. 211—217.
23. Harmata M., Ghosh S.K., Barnes Ch.L. // J. Supramol. Chem. -2002. -**2**. -P. 349—351.
24. Al-Kfofoni M.M., Hitchcock P.B., Nixon J.F. // J. Organomet. Chem. -2003. -**665**. -P. 101—106.
25. Frautz S., Rall J., Hartenbach I. et al. // Chem. Eur. J. -2004. -**10**. -P. 149—154.
26. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
27. Alpert N.L., Keiser E.E., Szymanski H.A. Infrared spectroscopy. Theory and practice. -Warszawa: PWN, 1974.
28. Shin C-W., Wang Y-Y., Wan C-C. // J. Appl. Electrochem. -2002. -**32**. -P. 987—992.
29. Shin C-W., Wang Y-Y., Wan C-C. // Ibid. -2008. -**33**, № 5. -P. 403—410.
30. McCall J., Bruce D., Warkman S. et al. // Anal. Chem. -2001. -**73**. -P. 4617—4620.
31. Csoregh I., Kirkegaard P., Norrestam N. // Acta Crystallogr. -1975. -**B31**. -P. 314—317.
32. Parsous S., Pikramenou Z., Solan G.A., Winpenny R.E.P. // J. Cluster Sci. -2000. -**11**. -P. 227—232.

УДК 546.98:543.42

М.І. Буряк

СИНТЕЗ, БУДОВА СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСІВ Pd(II) ТА ЇХ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ДО НАНОЧАСТИНОК

Синтезовано сольваатокомплекси Pd (II) у спиртах при 20 °С, за спектроскопічними даними охарактеризовано їх склад і будову. Встановлено, що в етанолі, етиленгліколі та гліцерині утворюються сольваатокомплекси $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ плоскоквадратної будови симетрії D_{4h} . Показана можливість синтезу металевих наночастинок паладію в спиртах із сольваатокомплексів Pd (II) при їх деструкції за допомогою відновника.

Проведений аналіз синтезу наночастинок свідчить, що в даний час використовуються високо-температурні процеси атомізації сполук з наступною їх конденсацією до кластерів різних розмірів і форм, що мають вірогідний характер, зумовлений геометричними та конструкційними особливостями приладів [1, 3—6].

Фізико-хімічні методи синтезу наночастинок із різних комплексних сполук у рідкій фазі дозволяють контролювати процеси і завдяки цьому можуть забезпечити високопродуктивні технології створення нових наноматеріалів.

Особливу роль відіграють комплексні сполуки Pd (II) в неводних середовищах, оскільки такі системи можуть бути використані для одержання наночастинок паладію [1—7]. У зв'язку з цим отримання наночастинок паладію в органічних розчинниках при низькотемпературній деструкції утворених в них сольваатокомплексів паладію є перспективним. Важливе значення у вирішенні проблеми мають методи хімічного відновлення комплексних сполук металів [7]. Це дозволяє контролювати процеси синтезу наночастинок із комплексних сполук металів у рідкій фазі і завдяки цьому уможливити створення нових наноматеріалів.

У даній роботі проведено синтези по одержанню комплексних сполук йонів паладію в органічних розчинниках, ретельне дослідження їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів. Розроблено метод синтезу наночастинок та гетероструктурних нанокомпозитів паладію в рідкій фазі із комплексних сполук Pd (II), що дозволяє створювати реакційні середовища наносистем.

У дослідженнях застосовували наступні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопію (Specord M-

80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М) та про-свічуючу (JEOL-100) електронну мікроскопію. ЕСП утворених комплексів Pd (II) досліджували після введення солі $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ (0.001—0.01 моль/л) в етанол, етиленгліколь і гліцерин в області 40000—12000 cm^{-1} при температурі 20 °С. Виміри проводили в кварцевих комірках з товщиною поглинаючого шару 5 мм.

Оскільки PdCl_2 у досліджуваних розчинниках практично не розчиняється, ми провели пошук сполук Pd (II), які були б розчинні в неводних середовищах. Такою розчинною сполукою є $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$, що синтезована нами за методом [8].

В ЕСП при розчиненні $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$ в етанолі зафіксовані смуги поглинання 30000, 25800, 20000 cm^{-1} (рис. 1, крива 1). Характер спектрів і частоти поглинання, відповідно до даних [9, 10], характерні для комплексів Pd (II) з утворенням центрального вузла $[\text{PdO}_4]$ плоскоквадратної будови.

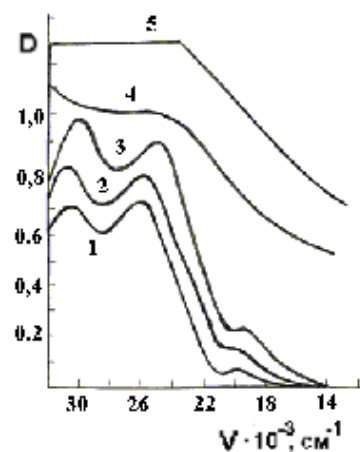


Рис. 1. ЕСП комплексів паладію (II) в етанолі (1), етиленгліколі (2) та гліцерині (3) при температурі 20 °С і введенні відновника NaH_2PO_2 (4, 5).

Це можливо при утворенні в етанолі сольватокомплексів $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$ плоскоквадратної будови. У відповідності до енергетичної схеми рівнів для d^8 -електронної конфігурації [10] три смуги поглинання для сольватокомплексів $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$ симетрії D_{4h} можуть бути віднесені до переходів: $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$; $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ відповідно.

ЕСП, отриманий при розчиненні $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$ в етиленгліколі, характеризується також трьома смугами — 30200, 25300, 20200 cm^{-1} (рис. 1, крива 2). Такий тип спектру та область смуг поглинання, відповідно до літературних даних [8, 9], характерні для комплексів Pd (II) з утворенням хромофорів $[\text{PdO}_4]$ плоскоквадратної будови, а смуги поглинання можуть бути віднесені до переходів: $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$; $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ відповідно. Можливість координації молекул етиленгліколю бідентатним чином [11] повинна приводити до утворення сольватокомплексів Pd (II) найбільш імовірного складу $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$ симетрії D_{4h} .

У гліцерині ЕСП хромофорів Pd (II) подібний із спектром в етиленгліколі і характеризується також трьома смугами поглинання — 30000, 24400, 19800 cm^{-1} (рис. 1, крива 3). В гліцерині, по аналогії з етиленгліколем, утворюються хромофори $[\text{PdO}_4]$ плоскоквадратної будови. Координація Pd (II) молекулами гліцерину відбувається, вірогідніше всього, бідентатним чином з утворенням сольватокомплексів $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ симетрії D_{4h} .

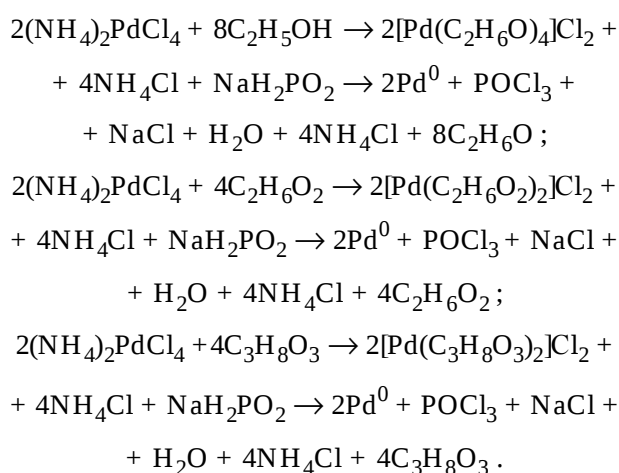
Отже, наявність хромофорів $[\text{PdO}_4]$ у спиртах обумовлена утворенням сольватокомплексів $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$ та $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ плоскоквадратної будови симетрії D_{4h} .

Про відсутність атомів хлора в координаційній сфері комплексів Pd (II) у досліджуваних розчинниках (етанолі, етиленгліколі та гліцерині) свідчать наступні факти. Введення солі NH_4Cl (аж до насичення) в досліджувані системи не привело до змін в ЕСП для сольватокомплексів Pd (II). А при додаванні AgNO_3 до систем, в яких присутні сольватокомплекси Pd (II), відбувалося утворення осаду AgCl , що свідчить про присутність йонів Cl^- у розчинниках та їх відсутність у координаційній сфері сольватокомплексів Pd (II).

Нами запропоновано низькотемпературне перетворення синтезованих сольватокомплексів Pd (II) у спиртах до наночастинок за допомогою відновника. Було проведено пошук відновників, які б розчинялися в спиртах і відновлювали досліджувані сольватокомплекси Pd (II) [7]. Виявле-

но, що найбільше підходить до даної системи відновлення сольватокомплексів Pd (II) у спиртах гіпофосфіт натрію — NaH_2PO_2 .

При кімнатній температурі (20 °C) для сольватокомплексів Pd (II) в етанолі, етиленгліколі, гліцерині при введенні відновника NaH_2PO_2 в ЕСП зникають характерні смуги сольватокомплексів Pd (II) у спиртах і фіксується лише цілковите поглинання (рис. 1, криві 4,5). Це обумовлене руйнуванням сольватокомплексів $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ та відновлення Pd (II) до Pd (0), що відбувається у спиртах за наступною схемою:



Підтвердженням запропонованих процесів відновлення Pd (II) до Pd (0) є продукти реакції, отримані нами при дії на сольватокомплекси Pd (II) у спиртах відновником NaH_2PO_2 .

Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених із досліджуваних систем, свідчить про утворення металічного паладію. Розмір кристалітів паладію, оцінених по фізичному уширенню піків [12], становить приблизно 3 нм, що відповідає утворенню наночастинок [1, 7]. За даними просвічуючої електронної мікроскопії підтверджено утворення в спиртах наночастинок паладію при відновленні сольватокомплексів Pd (II) відновником NaH_2PO_2 : в етанолі — 5–25 нм, етиленгліколі — 4–20 нм, гліцерині — 3–15 нм (рис. 2).

Виявлено також, що поряд з відновленням Pd (II) до Pd (0) відбувається окиснення P^{1+} до P^{5+} і утворення оксихлорид фосфору POCl_3 . Підтвердженням цьому є наявність в ІЧ-спектрах досліджуваних систем характерних смуг поглинання POCl_3 — $\nu_1(\text{PCl}_3)$ 486 cm^{-1} та $\nu_2(\text{PO})$ 1290 cm^{-1} . Крім того, з часом відбувається часткова взаємодія POCl_3

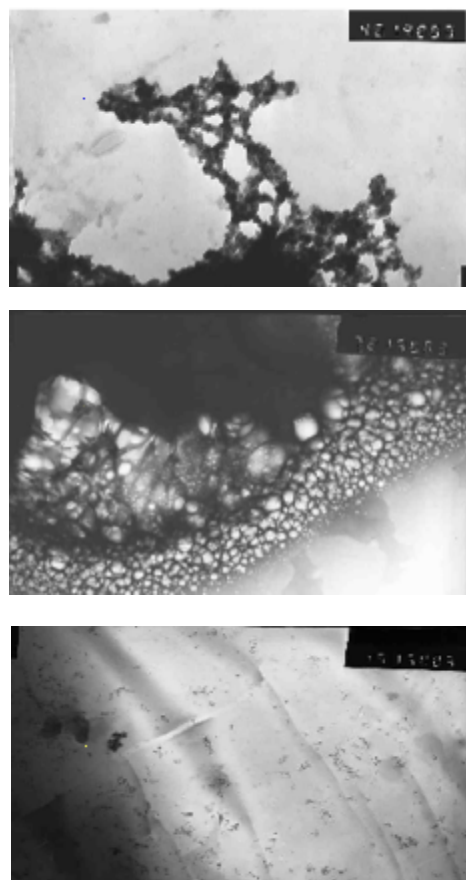
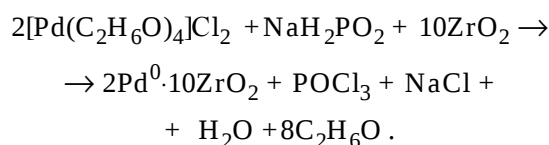
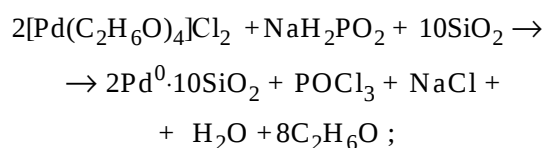


Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія металевих наночастинок паладію, отриманих відновленням NaH_2PO_2 сольватокмплесів: $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$ в етанолі — 5—25 нм (а); $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$ в етиленгліколі — 4—20 нм (б); $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ у гліцерині — 3—15 нм (в) при температурі 20°C .

і H_2O з утворенням ортофосфорної та хлорної кислот: $\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$. Це підтверджено наявністю в ІЧ-спектрах смуг поглинання H_3PO_4 — $\nu_3(\text{PO})$ 1065 cm^{-1} і $\nu_4(\text{OPO})$ 565 cm^{-1} , які співпадають з літературними даними [13]. Також зафіксовані в ІЧ-спектрах характерні смуги поглинання для вільного NH_4Cl (ν_3 — 3150 , ν_4 — 1400 cm^{-1}) [13]. Це означає, що NH_4Cl не бере участі в реакціях, які відбуваються.

Для запобігання агрегації та встановлення можливості стабілізації розміру наночастинок паладію використаний метод введення в систему дрібнодисперсних оксидів — SiO_2 та ZrO_2 для сорбції на них наночастинок паладію. Співвідношення між SiO_2 , ZrO_2 і наночастинками паладію складало 5:1 і було оптимальним.

Нанесення наночастинок паладію на оксиди SiO_2 та ZrO_2 відбувалося із систем, де утворюються сольватокмплеси $\text{Pd}(\text{II})$, — в етанолі, етиленгліколі, гліцерині. Відновлення утворених сольватокмплесів $\text{Pd}(\text{II})$ відбувалося за допомогою відновника NaH_2PO_2 в присутності оксидів SiO_2 та ZrO_2 . Покриття оксидів SiO_2 та ZrO_2 здійснюється за наступною схемою (як приклад взято схему в етанолі):



Підтвердженням запропонованої схеми процесу відновлення $\text{Pd}(\text{II})$ до $\text{Pd}(\text{0})$ і сорбції металевих наночастинок паладію на поверхні дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 у рідкій фазі є спектроскопічні дослідження таких систем. Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених після реакції і промивки, показав утворення металічного паладію на поверхні оксидів SiO_2 та ZrO_2 .

За даними просвічуючої електронної мікроскопії розмір отриманих наночастинок паладію, зв'язаних на поверхні SiO_2 та ZrO_2 , у досліджуваних системах становить 8—14 нм (рис. 3).

Підтвердження утворення металевого паладію та сорбції його на поверхні SiO_2 та ZrO_2 дав метод ЕСХА. Він був використаний нами для дослідження стану паладію і силіцію та цирконію після деструкції сольватокмплесів $\text{Pd}(\text{II})$ до $\text{Pd}(\text{0})$ на поверхні SiO_2 та ZrO_2 . Енергетичне розподілення фотоелектронів, вибитих рентгівівським опроміненням при взаємодії із зразком, дає пряму інформацію про електронний стан внутрішнього рівня або валентних орбіталей, з яких вивільнився електрон, і є дуже чутливим до змін, які проходять в процесі тих або інших взаємодій. За даними спектрів ЕСХА досліджуваних зразків, де паладій сорбовано на поверхні SiO_2 та ZrO_2 в етанолі, етиленгліколі та гліцерині, отримано електронний стан рівнів паладію $3d_{3/2}$ (M_{IV} -оболонка), $3d_{5/2}$ (M_{V} -оболонка) та силіцію $2p_{1/2}$ (L_{II} -оболонка) на поверхні SiO_2 і цирконію $3d_{3/2}$ (M_{IV} -оболонка) на поверхні ZrO_2 . Для M -оболонки паладію, адсорбованого на поверхні SiO_2 , відбува-

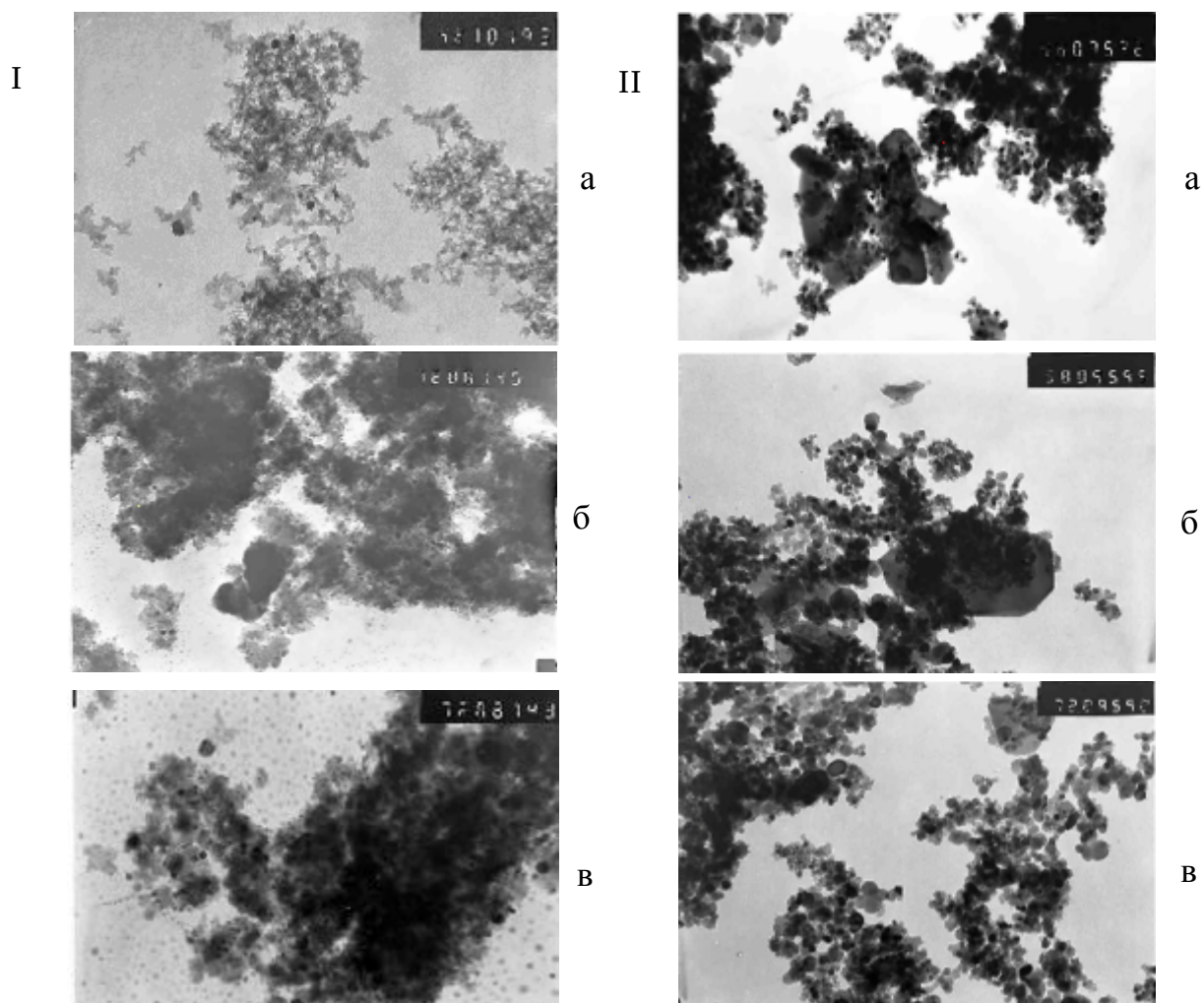


Рис. 3. Просвічуюча електронна мікроскопія металевих наночастинок паладію розміром 8—14 нм на поверхні SiO_2 (I) та 10—14 нм на поверхні ZrO_2 (II) в етанолі (а), етиленгліколі (б), гліцерині (в).

ється хімічний зсув ($M_{\text{IV}} — 339.8$, $M_{\text{V}} — 334.8$ eV) відносно вільного металевого паладію ($M_{\text{IV}} — 340$, $M_{\text{V}} — 335$ eV) [14]. Аналогічні зміни відбуваються для L_{II} -оболонки атомів силіцію в SiO_2 . Так, для атомів силіцію в SiO_2 значення L_{II} -оболонки складає 103 eV [15], тоді як при взаємодії з паладієм відбувається хімічний зсув оболонки L_{II} до 103.4 eV.

Із досліджуваних спектрів ЕСХА, де паладій сорбовано на поверхні ZrO_2 , отримано електронний стан рівнів для M -оболонки паладію, адсорбованого на поверхні ZrO_2 . Встановлено, що для паладію, адсорбованого на поверхні ZrO_2 , відбувається хімічний зсув M -оболонки ($M_{\text{IV}} — 341.3$, $M_{\text{V}} — 336.3$ eV) відносно вільного металевого па-

ладію ($M_{\text{IV}} — 340$, $M_{\text{V}} — 335$ eV). Також відбуваються і зміни для атомів цирконію в ZrO_2 , тоді як для атомів цирконію в ZrO_2 значення M_{IV} -оболонки складає 182.7 eV, а при взаємодії з паладієм відбувається хімічний зсув оболонки цирконію M_{IV} до 182.4 eV.

Зміни енергії зв'язку внутрішніх електронів для паладію і силіцію може бути пояснено перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок при утворенні хімічного зв'язку. Оскільки хімічний зсув для оболонок атомів паладію, силіцію і цирконію незначний, то зв'язок дуже слабкий і не приводить до змін валентного стану паладію та силіцію і цирконію від початкового.

Зміни, що спостерігаються, можна інтерпре-

тувати в рамках йонної взаємодії між паладієм та силіцієм у SiO_2 і цирконієм у ZrO_2 . При цьому валентні електрони паладію не проникають у середину атомних остовів, і тому хімічні зсуви для всіх внутрішніх електронів повинні бути однакові [14]. Така картина спостерігається в проведених експериментах для M -оболонки паладію, де відстань між M_{IV} та M_V -оболонками зберігається 5 еВ як для вільного металу, так і для сорбованого.

Розроблені методи синтезу металевих наночастинок Pd деструкцією з різних спиртових сольваток комплексів Pd (II) в етанолі, етиленгліколі, глицерині дозволяють контролювати процеси створення різних за величиною наночастинок паладію 4—30 нм. Показано можливість стабілізації розміру наночастинок Pd до 8—14 нм при введенні в досліджувані системи дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 , а також утворення гетероструктурних наноконкомпозитів.

Результати досліджень по синтезу металевих наночастинок та гетероструктурних наноконкомпозитів паладію можуть бути використані при створенні нових каталізаторів, селективних адсорбентів, медичних препаратів та інш.

Автори висловлюють подяку члену-кореспонденту НАН України В.І. Пехню за активну участь в обговоренні отриманих експериментальних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы сольваток комплексы Pd (II) в спиртах при 20 °C и по спектроскопическим данным охарактеризованы их состав и строение. Установлено, что в этаноле, этиленгликоле и глицерине образуются сольваток комплексы $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ плоскоквадратного строения симметрии D_{4h} . Показана возможность синтеза металлических наночастиц в спиртах из сольваток комплексов Pd (II) их деструкцией при помощи восстановителя.

SUMMARY. Pd (II) solvate complexes have been synthesized in alcohols at 20 °C, and their composition and structure have been characterized on the basis of spectroscopic data. It has been found that in ethanol, ethylene glycol and glycerol, solvate complexes $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ of square-planar structure of D_{4h} symmetry are formed. It has been shown that palladium nanoparticles can be synthesized in alcohols from Pd (II) solvate complexes by breaking them down with the aid of a reductant.

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
2. *Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S.* // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 20. -P. 6620—6625.
3. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Личин Г.В.* // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.
4. *Анисимов М.П.* // Там же. -2003. -**72**, № 7. -С. 664—705.
5. *Ролдугин В.И.* // Там же. -2000. -**69**, № 10. -С. 899—923.
6. *Андреевский Р.А.* // Там же. -2005. -**74**, № 12. -С. 1163—1175.
7. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
8. *Кукушкин Ю.Н., Власов Р.А., Пазухина Ю.Л.* // Журн. прикл. химии. -1968. -**44**, № 11. -С. 2381—2385.
9. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
10. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
11. *Knetch D., Groeneveld W.L.* // Inorg. Chem. Acta. -1973. -**7**, № 1. -P. 81—87.
12. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.
13. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
14. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др.* Электронная спектроскопия. -М.: Мир, 1971.
15. *Силинская Т.А., Буряк Н.И., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 9. -С. 8—12.

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

Надійшла 29.05.2009

В.О. Невінський, В.М. Гребенніков, Л.М. Погоріла, П.А. Манорик, О.В. Шульженко

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПЛЕКСІВ Cu(II) З ХІТОЗАНОМ МЕТОДОМ П'ЄЗОКВАРЦЕВОГО МІКРОЗВАЖУВАННЯ

Розроблено методику формування тонких полімерних плівок хітозану на поверхні електродів п'єзокварцевого резонатора. Проведено контрольований синтез тонких плівок комплексу Cu(II) з хітозаном у водному середовищі. Досліджено структуру одержаних тонких плівок комплексів хітозану з міддю та їх сорбційні властивості по відношенню до водяної пари методом п'єзокварцевого мікрозважування.

Неоднозначність наукової думки щодо механізмів сорбції та будови комплексів важких металів із хітозаном вимагає проведення подальших досліджень за допомогою нових, більш чутливих методів. До таких методів належить метод п'єзокварцевого мікрозважування. Даний метод відноситься до фізико-хімічних гравіметричних методів, теоретична чутливість якого сягає 10^{-12} г·см⁻²·Гц⁻¹. До недавнього часу його можливості були обмежені проведенням досліджень виключно на межі тверде тіло—газ і лише протягом останніх десятиліть з'явилась можливість дослідження хімічних процесів на межі тверде тіло—рідина, що дало змогу більш детально вивчати хімічні та фізико-хімічні процеси, особливо сорбційні [1—3].

Відомо чимало робіт [4—7], присвячених дослідженню сорбційних властивостей хітозану відносно йонів важких металів та встановленню будови їх комплексів з даним біополімером. Існують різні думки стосовно будови таких комплексів. Так, одні автори схиляються до думки про утворення комплексів 3d-металів з хітозаном [4, 5] за участю двох гідроксильних та двох аміногруп; інші — за участю однієї або двох аміногруп [6]. Існує також думка про координацію катіонів металів до однієї гідроксильної, однієї аміногрупи та двох молекул води [7]. Різноманіття думок щодо сорбційних властивостей та будови комплексів хітозану з важкими металами вимагає проведення подальших досліджень за допомогою нових, більш чутливих фізико-хімічних методів.

Оскільки сорбція йонів металів (хемосорбція) відбувається за рахунок комплексоутворення, спосіб координації донорних атомів полімеру до йона металу повинен впливати на сорбційні властивості полімеру або навіть сприяти появі нових сорбційних властивостей.

Як відомо з попередніх досліджень [8], серед

3d-металів з хітозаном найкраще сорбуються катіони Cu²⁺, тому об'єктом досліджень нами було обрано комплекси саме цього катіону з хітозаном.

Метою даної роботи було розробити методику контрольованого формування тонких полімерних плівок хітозану та його комплексів з Cu(II), дослідити їх будову та сорбційні властивості по відношенню до водяної пари методом п'єзокварцевого мікрозважування (ПКМЗ).

Для синтезу комплексів використовували хітозан з молекулярною масою 400000 (ALDRICH) і ступенем деацетилювання 92. Розчин хітозану готували в 1 %-й оцтовій кислоті. Концентрація розчину становила 0.05 г хітозану в 100 мл розчину кислоти. Для досліджень готували розчин сульфату міді (ч.д.а) в бідистиляті з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При проведенні досліджень сорбції водяної пари на синтезованих комплексах в якості джерел різних значень відносної вологості повітря використовували P₂O₅ та насичені водні розчини солей MgCl₂, NH₄NO₃, Zn(NO₃)₂, NaCl та CuSO₄. Відносна вологість повітря над розчинами становила відповідно 33, 42, 66, 75 та 95 % при температурі 20 °C [9].

У дослідженнях використовували п'єзокварцеві резонатори (ПКР) АТ-зрізу з діаметром кварцевої пластинки $(1.25 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$ м, налаштовані на основну частоту резонансу $f_0 = 10.000 \cdot 10^3$ Гц, із симетрично розташованими з обох сторін срібними електродами діаметром $(0.50 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$ м. Один з них використовувався як робочий з площею поверхні $A = 19.6 \cdot 10^{-4}$ м².

Формування тонких хітозанових плівок проводили сухим методом [10] шляхом нанесення краплі розчину хітозану на поверхню електрода ПКР за допомогою капіляру. Діаметр краплі розчину дорівнював діаметру електрода, а висота краплі становила 0.5—1 мм. При таких параметрах крап-

лі та концентрації розчину хітозану вдавалось формувати тонкі прозорі полімерні плівки товщиною 60—160 нм. Масу Δm та товщину сформованих тонких плівок хітозану і його комплексів розраховували за рівняннями (1) [11] та (2) відповідно:

$$\Delta f_m = -k_A \frac{f_0^2}{\rho_q N_f} \frac{\Delta m}{A}; \quad (1)$$

$$k_A \Delta \xi = \frac{\rho_q N_f}{\rho_\xi f_0^2} (-\Delta f_m), \quad (2)$$

де коефіцієнт k_A враховує число робочих електродів з тонкоплівковим покриттям і набуває відповідно значення 1 або 2; f_0 — основна власна резонансна частота п'єзокварцевої пластини; $\rho_q = 2.651 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ — її густина; частотний коефіцієнт $N_f = 1667 \text{ м} \cdot \text{Гц}$; $\Delta \xi$ — товщина однорідного тонкоплівкового покриття; ρ_ξ — об'ємна густина матеріалу плівки.

Після нанесення краплі розчину хітозану на поверхню електрода ПКР зразок витримували при температурі 50°C до повного випаровування розчинника. Одержану після цього полімерну плівку відмивали від залишків оцтової кислоти та хітозану бідистилятом до стабілізації частоти коливань ПКР. При цьому маса плівки зменшувалась на 50—60 %. У кожній серії експериментів за однакових умов готували три плівки. Одну плівку використовували як контрольний зразок. На двох інших зразках формували комплекси хітозану з Cu(II) шляхом приведення плівок в контакт з розчином солі міді (сульфату чи хлориду) з аналітичною концентрацією $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. При цьому одержували два зразки плівок комплексу міді з хітозаном (з повним та проміжним насиченням Cu(II) при даній її концентрації), які були необхідні для того, щоб прослідкувати зміну сорбційних властивостей плівок комплексів Cu(II) з хітозаном відносно водяної пари в залежності від вмісту міді в складі синтезованих комплексів.

Синтез комплексів проводився у проточній комірці, яка зображена на рис. 1. ПКР 6 з тонкою плівкою хітозану затискався між блоками 1 і 5 за допомогою гумових кілець 3 і 4, які забезпечували герметичність мікрокомірки 2, об'єм якої становив $V_k = (80 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{ мл}$. У верхньому блоці передбачено два канали для введення та виведення розчину, а в нижньому —

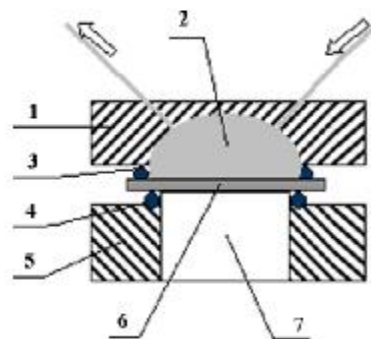


Рис. 1. Проточна комірка для проведення досліджень сорбції на межі тверде тіло—рідина.

отвір 7 для температурного датчика. Дана комірка дозволяє пропускати розчин сульфату міді над тонкою плівкою хітозану і, таким чином, проводити сорбцію катіонів Cu(II) . Розчин нагнітався у комірку перистальтичною помпою з об'ємною швидкістю потоку $v_0 = (80.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Сорбцію міді на плівці хітозану першого зразку проводили до повного насичення сорбенту при заданій аналітичній концентрації. Зразок комплексу з проміжним насиченням міді одержували сорбцією катіонів металу плівкою хітозану з розчину, концентрація якого збільшувалась за лінійним законом від 0 до значення $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, при якому спостерігалось насичення сорбенту. Після цього у проточній комірці проводили десорбцію катіонів міді, зменшуючи концентрацію розчину сульфату міді за лінійним законом до значення, при якому плівка хітозану характеризувалась проміжним насиченням катіоном Cu(II) .

Для проведення контрольованого синтезу комплексу шляхом сорбції катіонів міді хітозаном розроблено установку (рис. 2), яка дозволяє створювати плавну зміну аналітичної концентрації $C(t)$

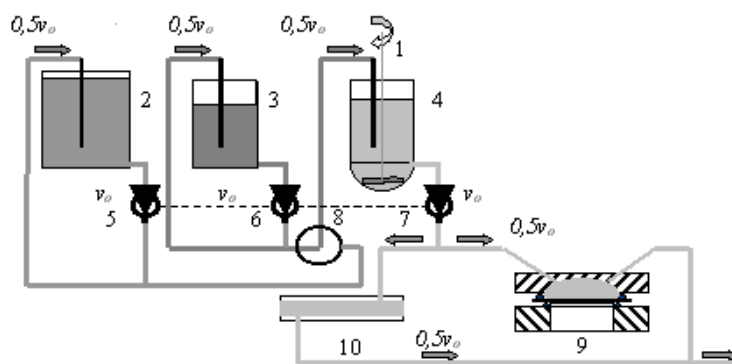


Рис. 2. Установка для проведення контрольованої сорбції катіонів Cu(II) на хітозані.

розчину солі міді за лінійним законом у проточній комірці 9 з ПКР та оптичній проточній кюветі 10. До складу установки входять ємність 2 з дистильованою водою; ємність 3 з розчином сульфату міді з початковою концентрацією C_0 ; змішувач 4 з мішалкою 1 та початковим об'ємом V_0 ; 5, 6, 7 — канали перистальтичної помпи MS-CA 4/820 з силіконовими трубками; кран 8, який перемикає потоки та дозволяє плавно збільшувати або зменшувати концентрацію речовини в комірці з ПКР за лінійним законом:

$$dC(t) = C_0 \frac{0.5v}{V_0} dt. \quad (3)$$

Дослідження сорбційних властивостей плівок комплексів міді з хітозаном по відношенню до водної пари проводили при температурі 20 °С. Відносну вологість повітря в комірці з ПКР змінювали дискретно в діапазоні 0—95 %. Зразки витримували при кожному значенні вологості до встановлення динамічної рівноваги. Така особливість експерименту дозволяла визначати різницю в сорбційних властивостях різних комплексів на різних етапах процесу сорбції.

У табл. 1 наведено масові та частотні характеристики отриманих зразків плівок комплексів Cu (II) з хітозаном, нанесених на поверхню електродів ПКР, а також значення частот коливань

Т а б л и ц я 1

Характеристики зразків досліджених комплексів

Параметри зразків	Хітозан— Cu 0 %	Хітозан— Cu 2.7 %	Хітозан— Cu 9.8 %
f_0 , Гц	9633696	9080875	9080510
f_1 , Гц	9628798	9078808	9078898
Δf , Гц	4898	2067	1612
$m_{\text{хітоз}}$, г	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$8.71 \cdot 10^{-6}$	$6.79 \cdot 10^{-6}$
$\Delta \xi$, нм	156	74	58
$f_{\text{H}_2\text{O}}$, Гц	0	9062032	9065568
$f_{\text{компл H}_2\text{O}}$, Гц	0	9061996	9065410
$\Delta f_{\text{компл H}_2\text{O}}$, Гц	0	56	158
m_{Cu} , г	0	$2.37 \cdot 10^{-7}$	$6.68 \cdot 10^{-7}$
$m_{\text{хітоз} + \text{Cu}}$, г	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$8.94 \cdot 10^{-6}$	$7.46 \cdot 10^{-6}$
$w(\text{Cu})$, %	0	2.7	9.8

* Оскільки в літературі ми не знайшли значення густини хітозану з молекулярною масою 400000, за густину полімеру прийняли значення густини целюлози, що обумовлено фактом подібності фізичних властивостей полісахаридів, який неодноразово наводиться в літературних джерелах [12].

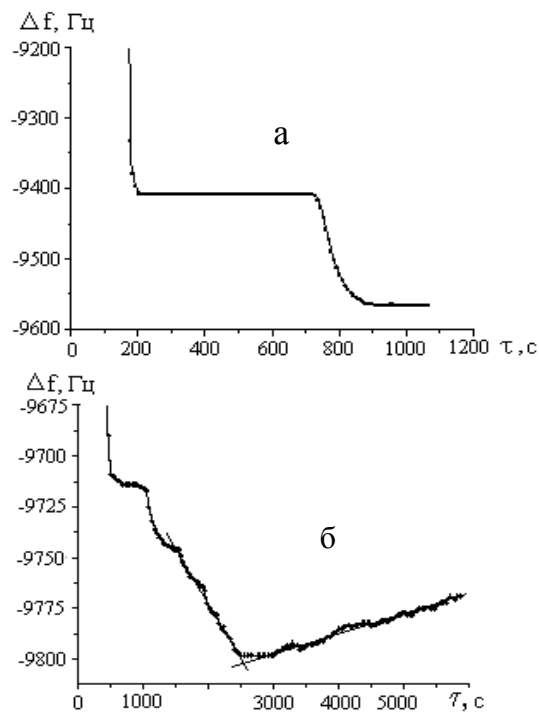


Рис. 3. Зміна частот коливань ПКР у процесі сорбції катіонів Cu^{2+} при синтезі комплексу Cu (II) з хітозаном з повним (а) та проміжним (б) насиченням міддю.

ПКР до (f_0) та після нанесення полімерних плівок (f_1), за допомогою яких визначено спад резонансних частот Δf , які відповідають масам сформованих полімерних плівок хітозану $m_{\text{хітоз}}$. За масою нанесеного полімеру визначено товщину сорбційних тонких плівок хітозану $\Delta \xi$ з урахуванням того, що об'ємна густина хітозану дорівнює $1.50 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ *.

Аналогічні зміни резонансної частоти представлено для ПКР під час перебування в рідкому середовищі (сорбція катіонів Cu^{2+}). За масою сорбованого Cu^{2+} визначено його масову частку у складі кожного комплексу.

На рис. 3 зображено зміну частоти ПКР у процесі синтезу комплексів з повним (а) та проміжним (б) насиченням міддю. Вміст міді при максимальному насиченні і концентрації розчину $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л становить 9.83 % за масою (рис. 3, а). З рис. 3, б видно, що зміни частоти коливань ПКР у процесі сорбції та десорбції катіонів міді близькі до лінійного закону. Наявність фрагменту кі-

нетичної кривої в діапазоні зміни частоти від –9748 до –9714 Гц має нелінійний характер, що пояснюється швидкою адсорбцією катіонів Cu (II) на поверхні плівки хітозану. Далі відбувається сорбція, а точніше комплексоутворення, в глибині плівки. Вміст міді в складі отриманого зразку комплексу становив 2.72 %.

У табл. 2 наведено результати досліджень сорбційних властивостей комплексів Cu (II) з хітозаном по відношенню до водяної пари методом ПКМЗ. Як видно з рис. 4, сорбційна ємність комплексів по відношенню до водяної пари при відносній вологості повітря 95 % зростає зі збільшенням вмісту міді відповідно в 3.9 та 5.5 разів для комплексів з проміжним та повним насиченням міддю.

S-подібний вигляд кривих сорбційної ємності зразків (рис. 4) пояснюється різними механізмами сорбції парів води в залежності від відносної вологості. Можна умовно виділити три ділянки сорбції, які відповідають таким стадіям: поверхнева адсорбція молекул води до насичення активних центрів (гідроксильних груп) на поверхні полімеру, що характеризується високою швидкістю адсорбції; насиченість поверхневих сорбційних центрів, що характеризується меншою швидкістю адсорбції молекул води; абсорбція водяної пари повним об'ємом полімерної плівки.

Найбільша сорбційна ємність відносно парів води характерна для комплексу з повним насиченням Cu (II), що може вказувати на деякі суттєві зміни просторового впорядкування макромолекул хітозану в плівці за рахунок комплексоутворення з Cu (II). В основу цього припущення покладено такі міркування. При одержанні плівки комплексу Cu (II) з хітозаном шляхом занурення плівки хітозану в розчин сульфату Cu (II) (рН розчину 5.8) плівка хітозану дещо набрякає (як відомо, ізоелектрична точка хітозану спостерігається при рН 7 [4], при менших рН полімер необмежено набрякає аж до моменту розчинення). В результаті цього рухливість макроланцюгів та відстань між ними збільшується. При цьому йони Cu (II) потрапляють у міжланцюговий простір і координуються до функціональних груп, що приводить до фіксації взаємного розташування частин макроланцюгів. Та-

Т а б л и ц я 2

Результати досліджень сорбції водяної пари комплексами міді та хітозану з різним ступенем насичення міддю

Відносна вологість, %	Параметри зразків	Хітозан— Cu 0 %	Хітозан— Cu 2.7 %	Хітозан— Cu 9.8 %
	$m_{\text{компл}}, \text{ г}$	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$7.45 \cdot 10^{-6}$
	$\Delta\xi, \text{ нм}$	156	74	58
0	$f_0, \text{ Гц}$	9625581	9074212	9071341
33	$f_1, \text{ Гц}$	9625257	9073768	9070760
	$\Delta f, \text{ Гц}$	324	444	581
	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ г}$	$1.75 \cdot 10^{-6}$	$2.70 \cdot 10^{-6}$	$3.53 \cdot 10^{-6}$
42	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.07	0.30	0.47
	$\Delta f_2, \text{ Гц}$	9625206	9073720	9070623
	$\Delta f, \text{ Гц}$	375	492	718
66	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ г}$	$2.02 \cdot 10^{-6}$	$2.90 \cdot 10^{-6}$	$4.11 \cdot 10^{-6}$
	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.08	0.32	0.55
	$\Delta f_3, \text{ Гц}$	9625180	9073641	9070441
75	$\Delta f, \text{ Гц}$	401	571	900
	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ г}$	$2.16 \cdot 10^{-6}$	$3.38 \cdot 10^{-6}$	$4.88 \cdot 10^{-6}$
	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.08	0.38	0.65
95	$\Delta f_4, \text{ Гц}$	9625054	9073442	9070316
	$\Delta f, \text{ Гц}$	527	770	1025
	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ г}$	$2.84 \cdot 10^{-6}$	$4.59 \cdot 10^{-6}$	$5.71 \cdot 10^{-6}$
95	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.11	0.51	0.73
	$\Delta f_5, \text{ Гц}$	9624302	9072712	9069048
	$\Delta f, \text{ Гц}$	1279	1500	2293
	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ г}$	$6.90 \cdot 10^{-6}$	$9.02 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$
	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.26	1.01	1.44
Співвідношення ємності		1.0	3.9	5.5

ким чином, відбувається фіксація такого набряклого просторового впорядкування хітозану навіть після його висушування: при експонуванні плівки комплексу Cu (II) з хітозаном в атмосфері сухого повітря процес повернення в початкове положення частин макроланцюгів не може відбуватись в повній мірі, тому що їх взаємне розташування зафіксоване комплексоутворювачем. Отже, в “сухому” комплексі Cu (II) з хітозаном частково зберігається просторове впорядкування набряклого полімеру та утворених в ньому порожнин. Ці міркування підтверджуються результатами стеричного моделювання та енергетичної оптимізації (розрахунки за допомогою програми Chem3D Ultra), що наведені на рис. 5. Діаметр цих порожнин ста-

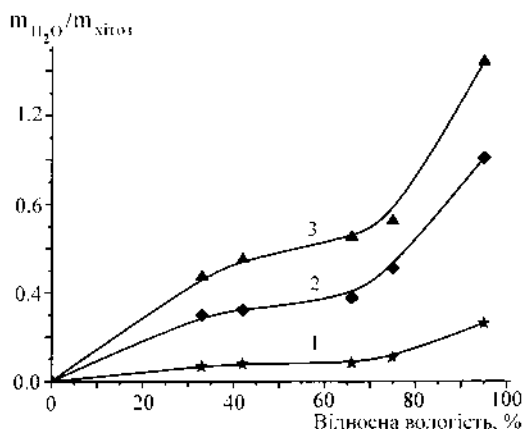


Рис. 4. Концентраційні залежності сорбції водяної пари комплексами міді з хітозаном для зразків: 1 – хітозан—Cu 0 %; 2 – хітозан—Cu 2.7 %; 3 – хітозан—Cu 9.1 %.

новить 7.9 Å. Таку будову комплексу міді з хітозаном підтверджують електронні спектри пропускання для одержаної плівки комплексу. Положення смуги поглинання ($\nu_{\text{макс}} = 13800 \text{ см}^{-1}$) відповідає координаційному поліедру Cu (II) $[\text{Cu}\{(\text{N})_2(\text{O})_2\}_{\text{екв}}(\text{O})_{2\text{акс}}]$ з урахуванням спектроскопічних інкрементів [13, 14] донорних атомів азоту та кисню різної природи, які залежать від рК донорних атомів і корелюють з термодинамічними характеристиками [15]. Тут мідь утворює хелатний комплекс з хітозаном за участю двох атомів кисню гідроксильних та двох атомів азоту аміногруп в екваторіальному положенні. Така будова комплексу і положення [14] вимагають також наявності двох молекул води в аксіальних положеннях (при аксіальній координації інших донорних атомів кисню або азоту відбувається батохромний зсув смуги поглинання [14]).

Виходячи з одержаних нами результатів, а також результатів попередніх досліджень з використанням методів електронної та ЕПР-спектроскопії [1–4], утворення такого хелатного комплексу (рис. 5), на нашу думку, найкраще відображає механізм сорбції катіонів міді хітозаном з неконцентрованих розчинів. Однак залишається відкритим питання щодо повного складу координаційної сфери отриманого комплексу. Зрозуміло, що при утворенні комплексу Cu (II) з плівкою хітозану сульфат-аніони (як протийони) також сорбуються плівкою. При утворенні комплексу Cu (II) з функціональними групами хітозану можлива також

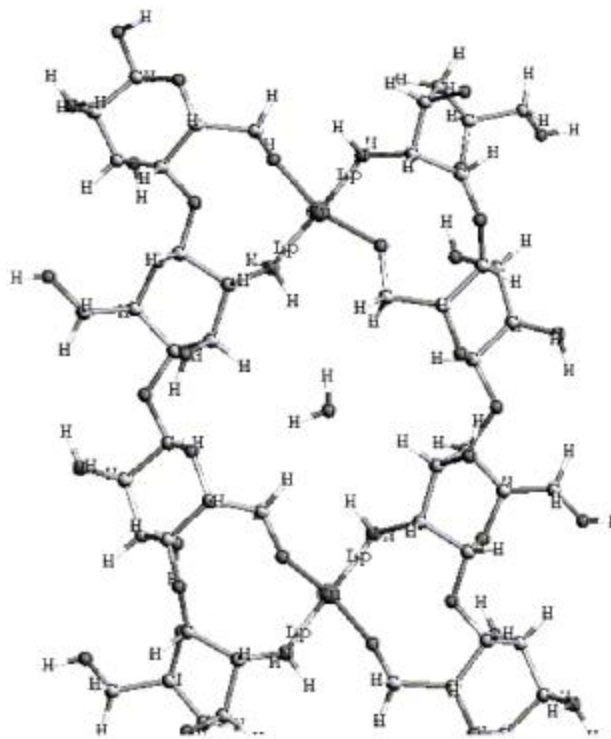


Рис. 5. Структура системи хітозан—мідь (у центрі порожнини розміщено молекулу води).

участь молекул води в координації до центрального йона. Встановлення вмісту молекул води у складі комплексу здійснювали на основі різниці мас аніонів зовнішньої координаційної сфери для синтезованих двох комплексів, одержаних шляхом сорбції хітозаном йонів міді з двох різних розчинів (CuSO_4 і CuCl_2) за однакових їх концентрацій ($1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Різниця в масах абсорбованої солі забезпечується різницею в масах аніонів, причому склад внутрішньої координаційної сфери залишається сталим. Кількість молекул води, координованих з комплексоутворювачем, визначали за рівнянням:

$$\frac{M(\text{Cu}^{2+}) + n \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{Cu}^{2+}) + n \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + 2M(\text{Cl}^-)} = \frac{m_{\text{CuSO}_4} / m_1^{\text{хітоз}}}{m_{\text{CuCl}_2} / m_2^{\text{хітоз}}}, \quad (4)$$

$$n = \frac{M(\text{CuSO}_4) m_{\text{CuCl}_2} / m_2^{\text{хітоз}} - M(\text{CuCl}_2) \cdot m_{\text{CuSO}_4} / m_1^{\text{хітоз}}}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot (m_{\text{CuSO}_4} / m_1^{\text{хітоз}} - m_{\text{CuCl}_2} / m_2^{\text{хітоз}})}.$$

У табл. 3 наведено результати досліджень складу внутрішньої координаційної сфери комплексу

Т а б л и ц я 3

Результати визначення вмісту води у внутрішній сфері комплексів міді з хітозаном

Параметри зразків	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{SO}_4$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]\text{Cl}_2$
f_0 , Гц	9080499	9080056
f_1 , Гц	9077500	9077315
Δf , Гц	2999	2741
$m_{\text{хітоз}}$, г	$12.6 \cdot 10^{-6}$	$11.5 \cdot 10^{-6}$
f_2 , Гц	9077245	9077113
Δf , Гц	255	202
$m_{\text{солі}}$, г	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$0.856 \cdot 10^{-6}$
$m_{\text{солі}}/m_{\text{хітоз}}$	0.085	0.074
$M \text{ CuSO}_4$, г/моль	159.606	
$M \text{ CuCl}_2$, г/моль	134.452	
$M \text{ H}_2\text{O}$, г/моль	18.015	
$n \text{ H}_2\text{O}$	1.61	

сів, отриманих сорбцією йонів Cu^{2+} з різних розчинів однакової концентрації. Вміст солі у складі хітозану розраховувався для висушених зразків. Отримані дані свідчать про те, що у складі комплексу міститься в середньому 1.6 молекул води.

Таким чином, розроблено методику приготування тонких полімерних плівок хітозану на поверхні ПКР та методику проведення досліджень сорбційних властивостей даного полімеру та його комплексів по відношенню до водяної пари. Проведено контрольований синтез комплексів купруму (II) з хітозаном на поверхні електродів ПКР, досліджено їх сорбційні властивості відносно водяної пари методом ПКМЗ. Встановлено, що з підвищенням вмісту міді у складі комплексів, при відносній вологості повітря 95 % їх сорбційна ємність збільшується в порівнянні з чистим хітозаном відповідно в 3.9 та 5.5 разів для комплексів з проміжним та повним насиченням міддю. На основі отриманих результатів висунуто та підтверджено припущення про зміни в просторовому впорядкуванні хітозану в плівці при комплексоутворенні з міддю (II) та про утворення в плівці порожнин за рахунок комплексоутворення.

РЕЗЮМЕ. Розроблена методика формування тонких полімерних плівок хітозану на поверхні електродів пьезокварцевого резонатора. Проведен контрольований синтез тонких плівок комплексу Cu (II) з хітозаном в водній середі. Исследована структура полученных тонких плівок комплексів хітозана с медью и их сорбционные свойства по отношению к водяному пару методом пьезокварцевого микровзвешивания.

SUMMARY. The procedure on formation of thin polymeric films of chitosan on a surface of piezoquartz resonator has been designed. Checked synthesis of a complex of Cu (II) with chitosan in an aqueous medium by a piezoquartz microweighting method have been spent. Sorption properties of received thin films of polymer and his complexes in relation to water vapor have been explored.

1. Bruckenstein S., Shay M. J. // *Electrochim. Acta*. -1985. -**30**, № 10. -P. 1295—1300.
2. Nomura T., Kanazawa T. // *Analyt. Chim. Acta*. -1991. -**245**. -P. 71—76.
3. Martin S.J., Granstaff V.E., Frye G.C. // *Analyt. Chem.* -1991. -**63**, № 20. -P. 2272—2281.
4. Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов П.Л., Быков Г.Л. // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* -1992. -№ 10. -С. 2305—2311.
5. Кобилянський С.М., Рябов С.В., Козак Н.В. та ін. // *Наук. записки НАУКМА. Хім. науки і техн.* -2004. -**28**. -С. 27—31.
6. Chlick S. // *Macromolecules*. -1986. -**19**, № 1. -P. 192—195.
7. Вербич С.В., Чернокур Г.С., Брик М.Т. // Там же. -2005. -**28**. -С. 21—25.
8. Valentini A., Laranjeira Mauro C. M., Fiori S. // *Quim. Nova*. -Jan./Feb. 2000. -**23**, № 1. -P. 12—15.
9. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. -М.: Химия, 1989.
10. Kubota N., Kikuchi Y., Mizuhara Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* -1993. -**50**, № 9. -P. 1665.
11. Sauerbrey G. // *Zeitschrift fur Physikalische Chem.* -1959. -**155**. -S. 206—222.
12. *Химическая энциклопедия* / Под ред. Н.С. Зефинова. -М.: Большая совет. энциклопедия, 1988. -Т. 5. -С. 663.
13. Sigel H., Martin R.B. // *Chem. Rev.* -1982. -**82**, № 2. -P. 385—426.
14. Billo E.I. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* -1974. -**10**, № 8. -P. 613—617.
15. Lever A.B.P., Paoletti P., Fabrizzi L. // *Inorg. Chem.* -1979. -**18**, № 5. -P. 1324—1329.

С.С. Ставицкая, В.В. Стрелко, Е.М. Никипелова, В.М. Викарчук,
Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко, Н.А. Алексеенко

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЯ И ПРИРОДНЫХ ОКСИДОВ *

Разработаны новые комбинированные сорбенты (КС) на основе угля КАУ различной природы из фруктовой косточки и донных осадков (пелоидов) Черного моря с оптимальным составом и соотношением составляющих. Изучены их структурные характеристики, сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых металлов, рассчитаны величины фрактальных размерностей поверхности КС, определено влияние состава КС на их реологические свойства (вязкость).

Проблема создания научных основ синтеза, разработка технологии получения эффективных энтеросорбентов нового типа с улучшенными детоксицирующими и декорпорирующими свойствами остается актуальной.

Проведенная нами сравнительная оценка функциональных свойств энтеросорбентов, имеющих на рынке в Украине, показала [1, 2], что фактически все они относятся к препаратам неспецифического полифункционального действия и не обладают (за исключением ферроцина) выраженной избирательностью хотя бы по радиоцезию, не говоря уже о радиостронции, трансураниевых элементах и большой группы тяжелых металлов [2—4]. С учетом этого в последнее время успешно развивается (в том числе и нами) новая концепция энтеросорбции — разработка и внедрение композиционных энтеросорбентов селективного действия, способных, кроме общей детоксикации, обеспечивать селективное удаление из организма радионуклидов и тяжелых металлов, а также нормализовать основные биохимические показатели. Действительно, для решения широкого круга задач сорбционной терапии необходимы новые селективные адсорбционные материалы с полифункциональными и ионообменными центрами.

В ИСПЭ НАН Украины разработаны теоретические основы, дано научное обоснование созданию и получены новые эффективные композиционные сорбенты (КС); в лабораторных и опытно-промышленных условиях отработаны основные элементы технологий синтеза комбинированных энтеросорбентов, в которых успешно сочетаются свойства двух и более компонентов, вза-

имно дополняющих друг друга. Среди таких препаратов следует отметить в первую очередь сорбенты Ультрасорб [4—8] и Карбоксикам [9—11]. Их основой являются специальным образом модифицированные волокнистые углеродные сорбенты с комплексообразующей функцией и глинистый минерал палыгорскит, обладающий свойствами избирательного неорганического катионита (Ультрасорб) [4—8], катионзамещенные формы окисленного угля из дробленной фруктовой косточки КАУ_м и эламина (Карбоксикам) [9—11].

В последнее время рынок лечебных материалов, аппликационных и косметических средств расширился за счет использования для этих целей новых дешевых минеральных ресурсов Черного и Азовского морей, илов и грязей озер и лиманов — биологически активных дисперсных минералов и других составляющих донных отложений. Биологически активный органический компонент вместе с минеральной частью действительно дает уникальный природный органо-минеральный комплекс с потенциально возможными лечебными свойствами.

Учитывая опыт предыдущих лет [5—11], нами впервые были разработаны методы получения [12], проведены исследования свойств новых композиций с оптимальным составом на основе модифицированного угля КАУ_м и биологически активных компонентов донных осадков Черного моря в качестве предполагаемых лечебных и бактерицидных форм [3, 12] для их использования в дальнейшем в качестве аппликаторов в травматологии, ревматологии, при лечении кожных заболеваний, воспалительных процессов в суставах, при радикулите, остеохондрозе, полиартрите и т.п.

* Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины в рамках комплексной программы фундаментальных исследований “Новейшие медико-биологические проблемы и окружающая среда человека”.

Донные отложения (лечебные грязи) относятся к полезным ископаемым. В процессе их образования участвуют разнообразные природные факторы, под влиянием которых формируется определенный тип пелоида; для всех имеются общие закономерности в их лечебном действии [3, 12, 13]. Тепло лечебной грязи оказывает антисептическое, обезболивающее и противовоспалительное действие, повышает иммунитет и сопротивляемость организма к различным неблагоприятным факторам окружающей среды и болезням.

Условия нахождения глубоководных пелоидов — постоянная низкая температура, отсутствие света, специфические для таких условий микроорганизмы-деструкторы, наличие сероводородного слоя-экрана на глубинах 200—400 м — позволяют говорить о длительной консервации таких систем и об их природной экологической чистоте. Наши опыты по установлению элементного состава пелоидов подтверждают это [14].

Лечебные эффекты глубоководных морских пелоидных систем обусловлены рядом факторов [12, 13]. Кроме теплового, присущего всем видам лечебных грязей и некоторым аппликационным материалам (парафину, озокериту), здесь присутствуют физико-химический, химический и биологический факторы. Физико-химический (коллоидно-химический) фактор, как сейчас становится ясным в результате проведенных исследований [2, 3, 13, 14], реализуется за счет высоких адсорбционных характеристик таких систем, их способности к эффективному осмотическому массопереносу [13] и каталитической активности их минеральной части. Это позволяет осуществлять направленный массообмен через кожные покровы, удалять или, наоборот, доставлять те или иные вещества в системы крове- и лимфообращения, в систему питания различных тканей организма и суставов и тем самым оказывать лечебное воздействие на них и на организм в целом. В минеральном составе поверхностных грязевых систем отсутствуют природные дисперсные минералы, обеспечивающие эти механизмы.

Химический фактор обусловлен наличием в глубоководных пелосистемах специфического набора веществ и микроэлементов в концентрации [13, 14], отличных от таковых в лечебных грязях поверхностного залегания и обеспечивающих целевое изменение важных лечебных процессов.

Углеродные же сорбенты издавна и успешно применяются в энтеросорбции при отравлениях со-

лями тяжелых металлов, алкалоидами, при пищевых интоксикациях (поглощают яды, препятствуя их всасыванию), при метеоризме и, что важно в нашем случае — в качестве эффективных лечебных повязок и бактерицидных аппликаторов.

Цель настоящей работы — исследование структурных характеристик синтезированных новых КС и их составляющих, расчет величин поверхностной фрактальной размерности полученных композитов, изучение некоторых реологических свойств (вязкости) в зависимости от состава КС, сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов.

Глинистые минералы и донные морские отложения используют в лечебной практике; однако в литературе мало внимания уделяется свойствам их поверхности с точки зрения фрактальной геометрии [15]. Поэтому в данном исследовании впервые была сделана попытка установить величины фрактальной размерности (D) [15] пелоида, угля КАУ, его ионных форм и полученных на их основе КС (табл. 1).

Поскольку известные композиционные препараты [5, 9], как правило, содержали модифицирующие добавки, влияющие на общий минеральный баланс, в данной работе была использована окисленная модификация угля КАУ_о — катионообменника, содержащая в определенных количествах катионы K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . В работе [3] подробно описаны методы приготовления ионных форм угля КАУ, а также механизмы терапевтического действия донных отложений, различные факторы, определяющие их лечебные, антимикробные и другие свойства.

Массовое соотношение минеральной и углеродной составляющих изменяли от 1:1 до 500:1 (композиаты КС-1—КС-13 соответственно, табл. 1). Для их получения уголь измельчали в диспергаторе, просеивали на сите с размером отверстий 0.16 мм, тщательно перемешивали с влажным донным осадком в выбранном соотношении. Подготовленные таким образом водные суспензии использовали для измерения структурно-механических свойств — вязкости. Для получения структурно-сорбционных характеристик влажный образец КС тщательно высушивали в вакуумном сушильном шкафу до постоянного веса согласно методике адсорбционных измерений, погрешность которых на данном приборе не превышала 1—2 %.

Структурно-сорбционные свойства исходных компонентов и готовых композиционных матери-

Т а б л и ц а 1

Структурно-сорбционные свойства образцов пелоида, модифицированного угля КАУ и их композитов разного состава

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$S_{ми}$, м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$r_{пор}$, Å	D
Пелоид	19	0.177	0.01	0.077	20	2.11
КАУ _о , Н-форма	866	0.438	605.7	0.242	10	2.78
КАУ _о , Zn-форма	739	0.378	547	0.220	20	2.78
КАУ _о , Cu-форма	784	0.400	599	0.242	10	2.77
КАУ _о , Mg-форма	798	0.410	527	0.214	25	2.72
КАУ _о , K,Mg,Zn,Cu-форма	881	0.509	519	0.212	20	2.62
Композиты *						
КС-1	648	0.390	351	0.144	12; 40	2.72
КС-5	455	0.254	316	0.128	11; 50	—
КС-2	668	0.397	345	0.141	12; 50	—
КС-6	573	0.309	430	0.175	11; 25	2.74
КС-8	22	0.005	10.9	0.030	28; 75	2.55
КС-9	14	0.027	1.54	0.001	5; 10; 20; 25	2.26
КС-13	26	0.287	5.88	0.003	22; 25	2.53

* КС — комбинированный сорбент на основе модифицированного ионами К, Mg, Zn, Cu угля КАУ (КАУ_{мод}) и пелоида с разным их соотношением; КС-1 — соотношение КАУ_{мод} : пелоид = 1.5:1; КС-2 — соотношение 2:1; КС-5 — соотношение 1:1; КС-6 — соотношение 1:2; КС-8 — соотношение 1:100; КС-9 и КС-13 — уголь КАУ в Н-форме + пелоид; КС-9 — соотношение 1:500; КС-13 — соотношение 1:100.

алов изучали с помощью общепринятых методов [16]. По сорбции паров бензола определяли удельный объем сорбционных пор V_s . Полную информацию о пористой структуре получали при помощи физической адсорбции азота при температуре 77 К с использованием газо-адсорбционного анализатора NOVA 2200E (Quantochrome, USA). Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ; t -метод использовали для оценки объема мезо- и микропор ($V_{ми}$), а также поверхности микропор ($S_{ми}$). Распределение пор по размерам рассчитывали при помощи метода функциональной теории плотности (DFT).

Для получения количественных данных о селективности сорбции ионов металлов композитами, именуемыми далее как Карбодон (рабочее название), и их составляющими опыты проводили в статических условиях при непрерывном перемешивании сорбента (до установления равновесного состояния — не менее 4 ч) с раствором соответствующей соли с разными начальными концентрациями на фоне стандартного солевого раствора Рингера–Локка. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:200. Исходные и равновес-

ные концентрации ионов металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе КАС-120.1 (Selmi, Украина). Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов получали при 20 °С; из них рассчитывали коэффициенты распределения ионов (K_d , мл/г) в стандартных условиях при равновесных концентрациях растворов, равных 1 мМ/л в пределах физиологической нормы содержания каждого иона в крови организма [17].

Из приведенных данных видно (табл. 1), что выбранный для исследования образец пелоида (П) является микро-мезопористым сорбентом с радиусом пор $r \sim 20$ Å, общим объемом микропор ($V_{ми}$) 0.077 см³/г и низкой величиной поверхности $S_{уд} \sim 19$ м²/г. Следует отметить, что за счет наличия в КС модифицированного угля структурные показатели приготовленных комбинированных сорбентов улучшались по сравнению с пелоидом. Так, увеличился объем микропор от 0.077 до 0.175 см³/г, их общая поверхность по азоту выросла с 19 до 668 м²/г и размеры радиусов пор — до $r \sim 40$ –75 Å (табл. 1).

Для расчета величин фрактальных размерностей D использовали изотермы адсорбции азота

Т а б л и ц а 2

Структурно-сорбционные свойства композитов (КС) разного состава

Образец	Адсорбция азота, см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$S_{ми}$, м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$r_{пор}$, Å	Влажность, %	η , Па·с
Пелоид (0 % С) *	49	19	0.177	0.01	0.077	20; 78; 150	64.8	0.257
КС-11 (5 % С)	90	33	0.141	10.1	0.005	20; 86	69.6	0.117
КС-12 (10 % С)	100	52	0.162	28.0	0.012	20; 63	68.1	0.094
КС-14 (30 % С)	115	103	0.178	73.8	0.033	35	69.3	0.068

* Содержание угля в исходном и комбинированных образцах КС.

на исследуемых образцах. Фрактальную мерность определяли, исходя из теории полимолекулярной адсорбции с использованием наиболее популярного метода Frenkel–Hasley–Hill (FHH) по уравнению [15]:

$$a/a_m \sim [RT \ln P_0/P]^S,$$

где P и P_0 — относительное давление и давление насыщенного пара; a и a_m — адсорбция, см³/г, при данном давлении и при заполнении монослоя; R — универсальная газовая константа; T — температура адсорбции; S — показатель, связанный со значениями фрактальной размерности D [15].

Расчеты показали (табл. 1), что все исследуемые образцы имели фрактальную мерность в диапазоне 2.78—2.26 и незначительно отличались от таковых для природных глинистых минералов, глауконита, гидрослюда, которые исследовались в работе [18]. Наиболее высокой фрактальной мерностью характеризуются образцы КС-1 и КС-6. Фрактальная размерность образца КС-9 ($D=2.26$) приближается к размерности плоскости ($D=2.0$) также, как и самого пелоида (П) ($D=2.11$). Для других образцов фрактальная размерность увеличивается (до 2.78), что свидетельствует об изменении формы агломератов в образцах от плоской до объемной ($2D \rightarrow 3D$).

При использовании сорбента в качестве аппликационного материала, помимо его структурных характеристик, важное значение имеют вязкостные показатели лечебного препарата.

С помощью реологических методов были изучены структурно-механические свойства специально полученных трех образцов композитов пелоида с разным содержанием углеродной составляющей — 5, 10 и 30 % (табл. 2); были проведены опыты по определению влияния состава компози-

тов на их структурно-механические свойства (вязкость). Реологические свойства полученных образцов и исходного донного осадка исследовали на ротационном вискозиметре Реотест-2 (Medingen GmbH, Germany) с использованием цилиндрической измерительной системы по методике, описанной в работе [16].

Структурную (эффективную) вязкость (η , Па·с) рассчитывали из отношения напряжения сдвига (P , Па) к скорости сдвига ($\dot{\gamma}$, с⁻¹): $\eta = P/\dot{\gamma}$. Для того чтобы исследовать реологические свойства выбранных материалов необходимо было получить и построить графики зависимости вязкости η и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига P и времени t .

Для описания реологических кривых в широком интервале скоростей сдвига использовали уравнение Гершеля—Балкли [19]:

$$P = P_k + k \cdot \dot{\gamma}^n,$$

где P и P_k — напряжение сдвига и граница текучести; n — постоянная; k — коэффициент консистенции ($n=1$ — для ньютоновских жидкостей, $n < 1$ — для псевдопластичных жидкостей и $n > 1$ — для дилатантных систем).

Изучение взаимосвязи вязкости от времени t и скорости сдвига показало, что при увеличении концентрации угля в композиции с пелоидом вязкость уменьшается: более высокую величину η имеет образец исходного пелоида (0.257 Па·с), затем при добавлении 5 % угля вязкость уменьшается до 0.117 Па·с. С увеличением количества угля в композите (до 30 %) вязкость продолжает падать уже до 0.068 Па·с (табл. 2). Изменяется и влажность этих образцов — КС содержат больше влаги по сравнению с исходным пелоидом.

Следует также отметить, что в случае образ-

цов с близкой влажностью (это образцы с 5 и 30 % угля и количеством влаги 69.6 и 69.3 % соответственно, табл. 2) вязкость уменьшается с увеличением содержания угля в образце, что свидетельствует о влиянии присутствия угля в пелоиде. Таким образом, структурная вязкость наших систем зависит не только от количества угля, но и от наличия влаги в образцах.

Системы пелоид—уголь тиксо-тропны [19], так как наблюдается уменьшение вязкости η при росте напряжения сдвига (прямой ход, рис. 1)

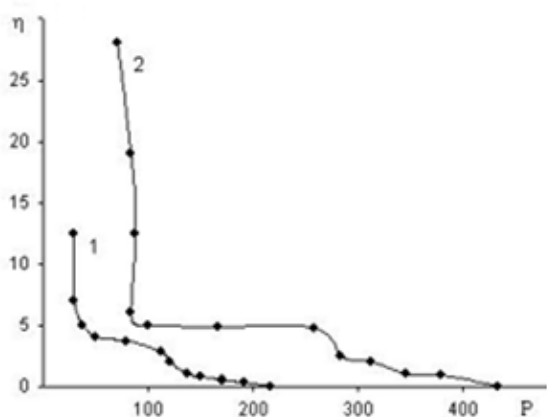


Рис. 1. Зависимость вязкости η , Па·с образца КС-10 от напряжения сдвига P , Па: 1 — обратный ход; 2 — прямой ход.

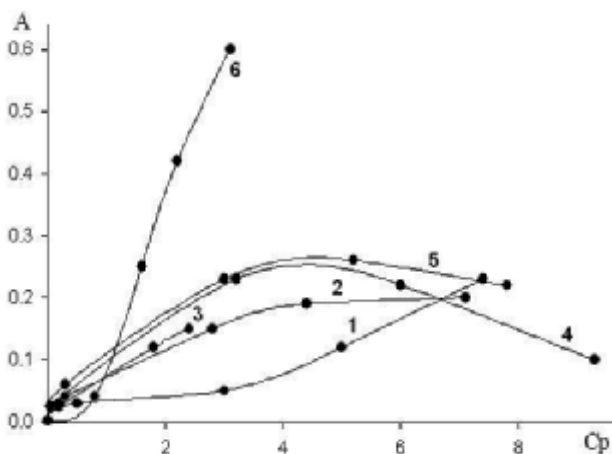


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов A , мМ/г на комбинированном сорбенте КС-9: 1 — Cd^{2+} ; 2 — Ni^{2+} ; 3 — Pb^{2+} ; 4 — Zn^{2+} ; 5 — Co^{2+} ; 6 — Cu^{2+} .

Т а б л и ц а 3

Сорбционная активность (K_d) к ионам различных тяжелых металлов на фоне солевого раствора Рингера адсорбционного материала Карбодон, его составляющих и (для сравнения) комбинированных сорбентов Ультрасорб и Карбоксикам

Композиции или их составляющие	K_d , мл/г					
	Cd	Co	Zn	Ni	Cu	Pb
Ультрасорб	325	11700	1650	3250	17000	31500
Карбоксикам	520	—	—	—	—	46000
КАУ ₀ -модифицированный	170	10000	2400	4100	12100	34800
Донные осадки	452	—	—	—	—	51000
Карбодон	593	14000	6000	6000	32450	58500

и восстановление вязкости при падении P (Па) (обратный ход).

На рис. 2 и в табл. 3 приведены данные о сорбционной активности адсорбционного комбинированного сорбента КС-9 с оптимальным составом компонент к ионам тяжелых металлов на фоне солевого раствора Рингера.

Полученный ряд сорбируемости ($\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn}, \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$) является типичным для большинства окисленных углей и практически совпадает с данными для Ультрасорба [4—8]. Установлено, что пелоидная компонента фактически не изменяет природу сорбции изученных ионов. Сделано предположение о возможности снижения концентрации указанных ионов до физиологически допустимых норм в организме с помощью комбинированных материалов на основе донных осадков.

Таким образом, синтезированы новые композиционные сорбенты (КС) разного состава на основе пелоида — глубоководного донного осадка и специально модифицированного катионами металлов (K, Mg, Zn, Cu) угля КАУ из дробленой фруктовой косточки.

Установлено, что все образцы имеют фрактальную мерность в разных интервалах относительного давления; впервые рассчитанные величины фрактальных размерностей D исследуемых образцов изменяются в пределах 2.26—2.78, как и для известных природных глинистых минералов.

Определено влияние состава композитов на их характеристики вязкости: с увеличением количества углеродной составляющей в образцах величины вязкости КС падают.

Изучены структурно-сорбционные свойства ис-

ходных компонентов и полученных на их основе КС. Определены их удельная поверхность ($S_{уд} \sim 450\text{--}670 \text{ м}^2/\text{г}$), общий объем сорбционных пор по бензолу ($V_s \sim 0.2 \text{ см}^3/\text{г}$), получены изотермы сорбции азота при 77 К; на их основе рассчитаны величины объемов микропор исследуемых сорбентов ($V_{ми} \sim 0.11 \text{ см}^3/\text{г}$), их поверхности ($S_{ми} \sim 5\text{--}110 \text{ см}^2/\text{г}$). Установлено улучшение показателей пористой структуры разработанных КС по сравнению с обычными ДО.

Получен ряд сорбируемости ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) на одном из синтезированных КС с оптимальным соотношением составляющих. Установлено, что пеллоидная компонента фактически не изменяет природу сорбции изученных ионов, характерную для обычных окисленных углеродных сорбентов. Сделано предположение о возможности снижения концентрации указанных ионов в организме с помощью комбинированных материалов на углеродной и неорганической основе.

РЕЗЮМЕ. Розроблено нові комбіновані сорбенти (КС) на основі вугілля КАВ з фруктової кісточки різноманітної природи і донних осадів (пеллоїдів) Чорного моря з оптимальним складом та співвідношенням складових. Вивчено їх структурні характеристики, сорбційну здатність по відношенню до йонів важких металів, розраховано величини поверхневих фрактальних розмірностей КС, знайдено вплив складу КС на їх реологічні властивості (в'язкість).

SUMMARY. Novel combined adsorbents (CA) on the base of carbon KAU from fruit stones different by nature and Black Sea bottom sediments (peloides) with optimal ingredients ratios have been elaborated. Their structural characteristics, sorption capacity concerning heavy metals ions have been investigated. The values of surface fractal dimensions of elaborated CA have been calculated. The influence of composition (ratios) constituents on their reological (viscosity) properties have been defined.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев
УКРНІІ курортологии и медицинской реабилитации
МЗ Украины, Одесса

1. Купчик Л.А., Картель М.Т. // 36. наук. практ. семінару "Планета без стійких органічних забруднювачів (СОЗ)". -Киев, 2005. -С. 79—82.
2. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Картель Н.Т. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 6. -С. 58—63.
3. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Викарчук В.М. и др. // Там же. -2008. -№ 1. -С. 21—27.
4. Ставицкая С.С., Петренко Т.П., Герасименко Н.В. и др. // Укр. биохим. журн. -1996. -68. № 4. -С. 95—100.
5. Пат. № 20718 Украина, В 01 J.20/04. -Опубл. 15.06.2001; Бюл. № 5. -С. 17.
6. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Викарчук В.М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -35, № 1. -С. 53—57.
7. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Стрелко В.В. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2007. -№ 5. -С. 65—71.
8. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Эфферентная терапия. -2005. -№ 2. -С. 27—35.
9. Пат. № 80423, Украина, В 01/ J.20/20. -Опубл. 2007; Бюл. № 15. -С. 8.
10. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Купчик Л.А. и др. // Эфферентная терапия. -2004. -№ 4. -С. 66—69.
11. Kartel M.T, Strelko V.V, Stavitskaya S.S. et al. // Combined and Hybrid Adsorbents / Eds. J.M. Loureiro, M.T. Kartel. -Kiev: Springer, 2006. -P. 165—179.
12. Пат. № 84246, Украина. В 01 J.20/20. -Опубл. 25.09.2008; Бюл. № 8. -С. 16.
13. Верба О.Ю., Потапова О.В., Курнявкин В.Н. // Бюлл. СО РАН. -2005. -№ 2 (116). -С. 134—138.
14. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл. химии. -2007. -80, № 3. -С. 381—387.
15. Van Damme H. The fractal approach to heterogeneous chemistry. -New York: Jon Willey & Sons, 1990. -P. 199—226.
16. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -Л.: Химия, 1984.
17. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Х. Зигеля, А. Зигеля. -М.: Мир, 1993.
18. Паховчишин С.В., Панько А.В., Пивоварова Н.С., Прокопенко В.А. // Наноструктурное материаловедение. -2006. -№ 1. -С. 59—66.
19. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. -М.: Химия, 1995.

Поступила 25.05.2009

Т.М. Бойчук, В.Л. Стружко, С.М. Орлик

ВПЛИВ СКЛАДУ ТА КИСЛОТНОСТІ ПОВЕРХНІ Fe-,Co-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТІВ ТА ZrO₂ НА РОЗКЛАД ТА ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ АЗОТУ (I)

Встановлено зв'язок між складом Fe-, Co-вмісних каталізаторів на основі цеолітів і ZrO₂ та їх активністю в реакціях розкладу оксиду азоту (I), його відновлення та сумісного відновлення N₂O і NO легкими вуглеводнями. Fe-вмісні цеоліти (структури пентасилу і морденіту), які за даними термопрограмованої десорбції аміаку характеризуються поверхневими сильноокислотними центрами, виявляють більшу активність у прямому розкладі закису азоту. Більша ефективність відновлення N₂O C₃-C₄-алканами, порівняно з CO, в тому числі в надлишку кисню (досягнення 90—94 % конверсії N₂O при більш низьких температурах) у присутності Fe-вмісних цеолітних каталізаторів обумовлена активацією вуглеводнів-відновників на сильних кислотних центрах Бренстеда. При сумісному відновленні N₂O та NO C₃-C₄-алканами при 400—450 °C більш високі конверсії N₂O досягаються на Fe-вмісному, а NO — на Co-вмісному каталізаторах цеолітної основи H-ZSM-5, що пов'язано з різними маршрутами активації закису і монооксиду азоту.

Оксиди азоту NO_x та N₂O (закис азоту, оксид азоту (I)) — одні з найнебезпечніших забруднювачів атмосфери, які приводять до утворення кислотних дощів, смогу та разом з іншими газами (CO₂, CH₄, фреони) спричиняють “парниковий ефект”. Особлива увага до процесів перетворення N₂O обумовлена тим, що швидкість його виділення в атмосферу за останнє десятиріччя значно зросла, тому зменшення викидів N₂O є важливою проблемою захисту довкілля [1, 2]. Відомо, що емісія оксидів азоту NO_x в атмосферу складає 30 млн тон на рік, більша частина з них має антропогенне походження. В наш час вміст N₂O в атмосфері складає 0.6 мг/м³, що на 1–2 порядки вище, ніж концентрація NO та NO₂, і постійно зростає на 0.2—0.3 % за рік [3, 4].

Для знешкодження розбавлених викидних нітрозних газів (вміст N₂O менше 1 %), зокрема у виробництві азотної кислоти і процесах горіння твердих палив, перспективними є наступні каталітичні методи: а) розклад N₂O до азоту та кисню; б) відновлення закису азоту монооксидом вуглецю або вуглеводнями, в) селективне каталітичне відновлення (СКВ-процес) — для нітрозних газів, що містять кисень [5]. Незважаючи на те, що для розкладу оксиду азоту (I) запропоновано різноманітні каталітичні системи, на сьогодні відсутні активні і стабільні каталізатори, придатні для практичного застосування. Для знешкодження кисеньвмісних техногенних газових викидів розроблено процеси СКВ NO_x, разом з тим однією з важливих проблем є пошук каталізаторів та з'ясування умов сумісного перетворення

оксидів азоту (I) і (II), зокрема, шляхом селективного відновлення закису і монооксиду азоту вуглеводнями [2, 6]. Отже, підвищення ефективності каталітичного перетворення оксиду азоту (I) є актуальним завданням як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

У даній роботі представлено результати зв'язку між складом каталізаторів цеолітної і цирконійоксидної основи, модифікованих оксидами перехідних металів, зокрема заліза і кобальту, та їх активністю в реакціях прямого розкладу, відновлення оксиду азоту (I), сумісного відновлення N₂O і NO легкими вуглеводнями.

У реакції розкладу оксиду азоту (I) досліджено цілий ряд каталітичних систем, останнім часом значна увага приділяється каталізаторам на основі цеолітів, зокрема ZSM-5. Альтернативою цеолітним каталізаторам є оксидні системи, які застосовуються як носії і каталізатори багатьох процесів і мають ряд переваг порівняно з цеолітами [7]. Серед найактивніших каталізаторів розкладу закису азоту, в тому числі в присутності кисню, виділяються залізо- і кобальтвмісні [8].

Аналіз особливостей будови молекули N₂O (у відповідності до запропонованої абсолютної шкали основності спорідненість до протона закису азоту (576 кДж/моль) співставна зі спорідненістю метану (544 кДж/моль) і CO (593 кДж/моль)) дозволяє розглядати N₂O як основу Бренстеда [9]. У зв'язку з цим характер активації N₂O може залежати від кислотних властивостей поверхні каталізатора. Тому в реакціях перетворення закису азоту нами було вивчено каталізатори з кислот-

ними властивостями поверхні — Н-форми цеолітів різних структурних типів і діоксид цирконію, доповані оксидами перехідних металів (Fe, Co, Cr), Ce, а також родієм.

Дослідження Fe-, Co-вмісних каталізаторів на основі цеолітів та бінарного носія ($\text{ZrO}_2 + \text{H-ZSM-5}$) методами рентгенофазового аналізу (РФА) та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) показало, що зразки ідентифікуються як високодисперсні частинки активної фази, зосереджені на поверхні носіїв (тетрагональна модифікація ZrO_2 , морденіт, пентасил), зокрема у вигляді агрегованих в нанокластери частинок Fe_xO_y (25—30 нм) (рис. 1).

У табл. 1 наведено дані стосовно активності (максимальна конверсія N_2O $X_{\text{N}_2\text{O}}$ і температура її досягнення) та концентрації кислотних центрів поверхні Fe-вмісних каталізаторів за термодесорб-

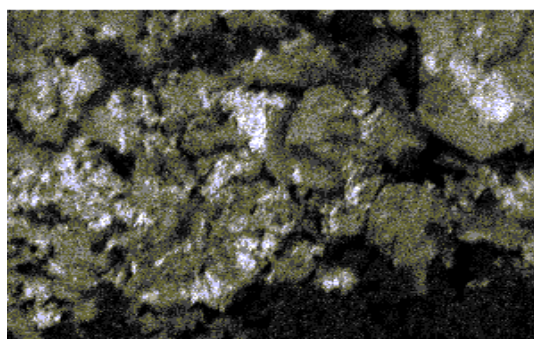


Рис. 1. Електронна мікрофотографія поверхні каталізатора 10 % $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$, 66820-кратне збільшення.

Т а б л и ц я 1

Активність (1 % N_2O в He, $V=6000 \text{ год}^{-1}$) і кислотні властивості поверхні залізовмісних каталізаторів за даними ТПД- NH_3

Зразок	$X_{\text{N}_2\text{O}}$, % (T , °C)	Кислотність, ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$ (T_{max} , °C)
FeZSM-5 *	90 (530)	$K=0.25$ [$K_1=0.11$ (220), $K_2=0.14$ (440)]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H-ZSM-5}$ **	96 (550)	$K=0.40$ [$K_1=0.20$ (220), $K_2=0.20$ (445)]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+} - \text{H-ZSM-5}]$	90 (550)	$K=0.41$ [$K_1=0.23$ (230), $K_2=0.18$ (450)]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+} - \text{H-M}]$	86 (550)	$K=1.00$ [$K_1=0.66$ (240), $K_2=0.34$ (525)]
$\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+} - \text{H-Y}]$	15 (550)	$K=0.39$ (220)
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	47 (570)	$K=0.09$ (200)
$\text{Fe}_2\text{O}_3/(35 \text{ \% } \text{ZrO}_2 + 65 \text{ \% } \text{H-ZSM-5})$	94 (582)	$K=0.35$ [$K_1=0.21$ (220), $K_2=0.14$ (470)]

* Ступінь йонного обміну 93 %; ** нанесені каталізатори містять 10 % Fe_2O_3 (у перерахунку на метал).

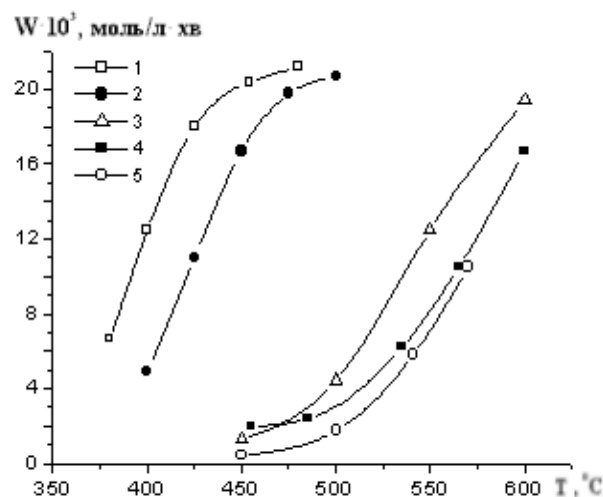


Рис. 2. Залежність швидкості реакції розкладу N_2O від температури на каталізаторах: 0.5 % Rh/10 % $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (1), 5 % CoO/ZrO_2 (2), ZrO_2 (3), 10 % $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (4), 10 % $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (5).

цією аміаку (ТПД- NH_3). Видно, що найбільш активні каталізатори на основі цеолітів характеризуються наявністю на поверхні сильних кислотних центрів (температура десорбції NH_3 вища за 400 °C).

На рис. 2 наведено температурні залежності швидкості реакції розкладу оксиду азоту (I) на цирконійоксидних каталізаторах, модифікованих оксидами перехідних металів (Co, Fe, Rh) та Ce. Сам діоксид цирконію також виявляє досить високу активність: $X_{\text{N}_2\text{O}} = 87 \text{ \%}$ при 600 °C. Каталізатори, що містять як активну фазу оксиди Fe і Ce, значно поступаються їм в активності. У присутності каталізатора 10 % $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ у дослід-

Т а б л и ц я 2

Вплив O_2 , NO , SO_2 на активність Fe- і Co-вмісних каталізаторів у реакції розкладу N_2O ($V=6000 \text{ год}^{-1}$)

Зразок	Конверсія N_2O , % / T , $^{\circ}C$ ($T_{50\%}$) для реакційних сумішей				
	1 % N_2O у He	1 % N_2O + 5 % O_2	1 % N_2O + 0.4 % NO	1 % N_2O + 0.4 % NO + 5 % O_2	1 % N_2O + 0.15 % SO_2
$Fe_2O_3/H\text{-ZSM-5}$	90/525 (475)	90/525 (475)	90/410 (370) 58/370 *	90/465 (390)	90/500 (430)
$Fe_2O_3/(35\% \text{ ZrO}_2 + 65\% \text{ H-ZSM-5})$	90/550 (510)	90/550 (510)	90/450 (375) 60/400 *	90/510 (400)	90/505 (455)
$CoO/H\text{-ZSM-5}$	90/480 (415)	90/480 (415)	90/500 (420) 60/455 *	90/510 (425)	85/500 (420)
5 % CoO/ZrO_2	90/485 (420)	88/500 (435)	83/500 (440) 53/510 *	—	90/500 (425)

* Конверсія NO , % / T , $^{\circ}C$.

жуваному температурному інтервалі (до $550^{\circ}C$) розклад N_2O не спостерігається. Промотування Се-вмісного зразку на основі діоксиду цирконію родієм значно збільшує його активність щодо прямого розкладу закису азоту (рис. 2). Серед каталізаторів на основі ZrO_2 вищу активність виявили кобальтвмісні зразки, причому активність залежить від кількості введенного оксиду кобальту, про що свідчить екстремальна залежність температури досягнення 50 %-ї конверсії закису азоту ($T_{50\%}$) від кількості нанесеного CoO (0.5—10 % мас.) (рис. 3). На найбільш активному каталізаторі 5 % CoO/ZrO_2 93 %-ва конверсія N_2O досягається при

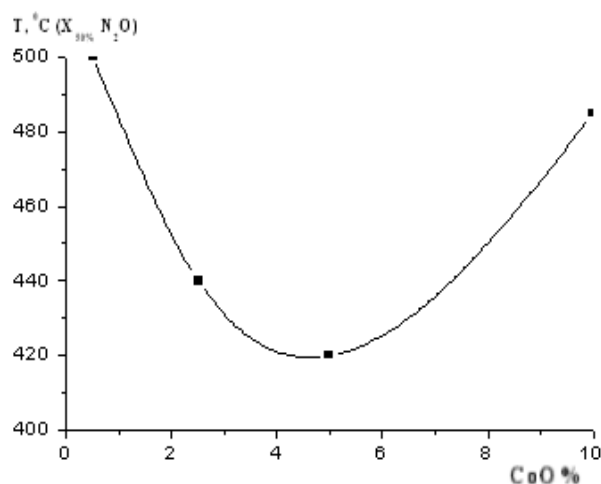


Рис. 3. Залежність температури досягнення 50 %-ї конверсії N_2O (1 % N_2O в He, $V=6000 \text{ год}^{-1}$) від кількості CoO , нанесеного на ZrO_2 .

$500^{\circ}C$. Згідно з літературними даними, утворення високодисперсних частинок оксиду кобальту на носії (SiO_2 , Al_2O_3) саме у каталізаторах з вмістом активної фази Co_xO_y 2–5 % мас. забезпечує їх високу активність і селективність за рахунок зменшення імовірності агрегації частинок [10, 11].

Критичним фактором у дизайні каталізаторів знешкодження N_2O є зменшення інгібуючого впливу окисників — O_2 , NO , SO_2 [12], тому предметом подальших досліджень було вивчення впливу O_2 , NO і SO_2 на розклад закису азоту.

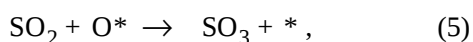
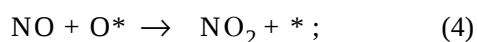
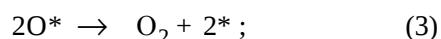
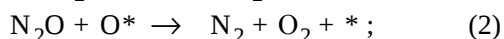
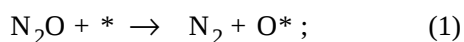
У табл. 2 наведено дані по впливу O_2 , NO , SO_2 на розклад оксиду азоту (I) (конверсії N_2O та NO і температури їх досягнення, в дужках — температура досягнення 50 %-ї конверсії N_2O) на найбільш активних Fe- та Co-вмісних каталізаторах на основі H-ZSM-5, ZrO_2 та бінарної композиції (35 % ZrO_2 + 65 % H-ZSM-5). Присутність у реакційній суміші кисню в кількості 5 % не впливає на швидкість розкладу N_2O на Fe- та Co-вмісних каталізаторах цеолітної і бінарної основи. На найбільш активних Co-вмісних цирконій-оксидних зразках спостерігається неістотне гальмування реакції розкладу під впливом кисню, яке збільшується при відносно низьких температурах (до $400^{\circ}C$). Механізм гетерогенно-каталітичного розкладу N_2O включає десорбцію поверхневого кисню, що утворився в результаті дисоціації N_2O [8]. Додавання в реакційну суміш кисню збільшує його поверхневу концентрацію і гальмує розклад N_2O у результаті блокування активних центрів. Підвищення температури сприяє десорбції кисню

і зменшує його вплив на реакцію. Метали платинової групи характеризуються низькою енергією зв'язку метал–кисень, тому кисень швидко десорбується з їх поверхні, що пояснює відсутність впливу кисню на розклад N_2O на зразках, промотованих родієм: 0.5 % Rh/[$(ZrO)^{2+}$ -H-ZSM-5] та 0.5 % Rh- CeO_2/ZrO_2 [13].

Для залізовмісних цеолітних катализаторів у присутності NO та SO_2 у реакційній суміші температури досягнення 50 і 90 % конверсії закису азоту знижуються. Найпомітніше збільшення активності спостерігали для катализаторів $Fe_2O_3/H-ZSM-5$ і $Fe_2O_3/(35\% ZrO_2 + 65\% H-ZSM-5)$ — зниження температури досягнення 90 %-ї конверсії N_2O на 100—115 °C і на 25—45 °C у присутності NO і SO_2 відповідно.

Одержані результати узгоджуються з літературними даними про позитивний вплив незначних кількостей оксиду азоту (II) та діоксиду сірки на прямий розклад закису азоту на Fe-вмісних цеолітах типу ZSM-5, на відміну від інших систем, для яких наявність у газових сумішах NO_x і, особливо, SO_2 приводить до інгібування реакції та дезактивації катализатора [14].

Вплив NO, SO_2 і O_2 на розклад закису азоту в присутності залізовмісних цеолітних катализаторів стає зрозумілим при розгляді механізму реакції [15, 16]:



де * — активний центр поверхні катализатора.

Згідно з механізмом (1)—(3) [17], на залізовмісних цеолітах лімітуючою стадією розкладу є десорбція кисню з поверхні катализатора, яка відбувається шляхом рекомбінації сусідніх атомів кисню (3) або взаємодії іншої молекули N_2O з окисленим центром (2). Додавання надлишкової кількості кисню в реакційну суміш (1 % N_2O в He) не має негативного впливу на розклад закису азоту на найбільш активних залізовмісних катализаторах цеолітної основи (табл. 2). Імовірно, молекулярний кисень не дисоціює на поверхні досліджених катализаторів, як і на Fe-ZSM-5, і не конкурує з N_2O за активні центри [15].

Швидкість розкладу N_2O збільшується в при-

сутності NO і SO_2 в результаті їх взаємодії з адсорбованим киснем, що утворився при розкладі молекули N_2O , і регенерації активного центру поверхні. Припускається, що SO_2 видаляє з поверхні адсорбований атомарний кисень без утворення стійких поверхневих сульфатів [18, 19].

У відповідності до реакцій (1)—(5) SO_2 і NO повинні бути кращими відновниками активних центрів, ніж N_2O , тобто реакції (4) і (5) конкурують з (2) за відновлення окисленого активного центру (Fe-O), регенеруючи його. Таким чином, підвищення конверсії N_2O обумовлено більш ефективним видаленням атомарного кисню в результаті його взаємодії з NO і SO_2 .

З метою зниження температури перетворення N_2O найбільш активні залізо- та кобальтвмісні катализатори прямого розкладу досліджено в реакціях відновлення за допомогою CO та вуглеводнів (C_1 , C_3 - C_4 - алканів). У табл. 3 наведено дані по активності залізовмісних цеолітних катализаторів у реакції відновлення N_2O C_3 - C_4 -алканами і монооксидом вуглецю. При відновленні N_2O пропан-бутановою сумішшю ($C_3H_8 : C_4H_{10} = 2:1$) у відсутності кисню Fe-вмісні катализатори на основі цеолітів структури пентасилу, морденіту, в тому числі їх катіон-декатіоновані форми з йоном цирконілу, і бінарного носія виявляють близьку активність: конверсія оксиду азоту (I) 91—94 % досягається при 400—450 °C. Менш активний зразок на основі цеоліту Y — ступінь перетворення N_2O 91 % спостерігається лише при 490 °C. В умовах селективного відновлення (у надлишку кисню) для досягнення високих ($\geq 90\%$) конверсій N_2O необхідні температури, що перевищують вказані на 50 °C (для катализатора на бінарному носії — більш ніж на 80 °C). Лише катализатор 10 % $Fe_2O_3/H-ZSM-5$ зберігає однакову активність як у відсутності, так і в присутності кисню: N_2O відновлюється до N_2 на 50 % при 330 °C і на 92—93 % при 400 °C. Зразок на основі фожазиту у СКВ N_2O демонструє нижчу активність — конверсія N_2O становить 57 % при 550 °C.

Відновлення оксиду азоту (I) монооксидом вуглецю на залізовмісних катализаторах відбувається при температурах, близьких до температур відновлення пропан-бутановою сумішшю (табл. 3), дещо нижчу активність виявили зразки FeZSM-5 і $Fe_2O_3/H-ZSM-5$: реакція спостерігається при температурах на 30—50 °C вище у порівнянні з відновленням C_3 - C_4 вуглеводнями.

У присутності кисню ($N_2O + CO + O_2$) віднов-

Т а б л и ц я 3

Активність Fe-вмісних каталізаторів у реакціях відновлення закису азоту C₃-C₄-алканами і CO (0.5 % N₂O, 0.2 % C₃H₈-C₄H₁₀, 0.5 % CO, 5 % O₂, решта — He, V=6000 год⁻¹)

Зразок	$X_{N_2O \rightarrow N_2}, \% / T_{\text{досягнення}}, ^\circ\text{C}$ для реакційних сумішей			
	N ₂ O + C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀	N ₂ O + + C ₃ H ₈ -C ₄ H ₁₀ + O ₂	N ₂ O + CO	N ₂ O + CO + O ₂
FeZSM-5	93/400	93/450	92/450	83/560
Fe ₂ O ₃ /H-ZSM-5	93/400	92/400	96/455	91/550
Fe ₂ O ₃ /H-M	94/450	94/500	96/470	80/550
Fe ₂ O ₃ /[(ZrO) ²⁺ - H-ZSM-5]	93/410	90/450	95/460	91/550
Fe ₂ O ₃ /[(ZrO) ²⁺ - H-M]	91/450	91/500	94/460	91/550
Fe ₂ O ₃ /[(ZrO) ²⁺ - H-Y]	91/490	57/550	94/525	24/550
Fe ₂ O ₃ /(35 %ZrO ₂ + 65 % H-ZSM-5)	93/420	90/505	95/450	89/550

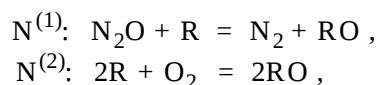
лення закису азоту відбувається при температурах, майже на 100 °C вищих, ніж у його відсутності, і на 50—150 °C вищих порівняно з температурою СКВ C₃-C₄ вуглеводнями. Зразок на основі цеоліту Y виявив низьку СКВ-активність при відновленні CO: конверсія N₂O складає 24 % при температурі 550 °C.

Причиною відмінностей каталітичної активності Fe-вмісних цеолітів різних структурних типів у реакціях відновлення N₂O C₃-C₄-вуглеводнями і CO є, імовірно, різні умови активації реагентів на активних центрах каталізаторів. Закис азоту може активуватися на B-центрах цеолітів [20], окрім того, активність Fe-вмісних пентасилів у реакціях перетворення N₂O пов'язують з наявністю α-центрів [21]. З іншого боку, вважають, що активація алканів здійснюється за участю атомарного кисню і кислотно-основних центрів каталізатора [22]. У роботі [23] показано, що алкани можуть адсорбуватися на H-формах цеолітів за рахунок утворення слабких водневих зв'язків з кислотними центрами Бренстеда, причому міцність зв'язку адсорбованих алканів з Si(OH)Al-групами залежить від довжини вуглецевого ланцюга.

Зниження температури перетворення N₂O при додаванні відновника — легких алканів або CO, на 100—150 °C у порівнянні з прямим розкладом закису азоту (табл. 1 і 3) відбувається за рахунок більш інтенсивного видалення відновниками кисню, який утворився при дисоціативній адсорбції закису азоту на каталізаторі. В загальному випадку реакція 2N₂O → 2N₂ + O₂ може бути

представлена як окислення активних центрів (N₂O + Z → N₂ + ZO) з наступним видаленням поверхневого кисню безпосередньо самою молекулою N₂O (N₂O + ZO → N₂ + O₂ + Z), рекомбінацією кисневих атомів (2ZO → O₂ + 2Z) або за допомогою відновника (R + ZO → Z + RO). У надлишку кисню (в умовах СКВ) процес можна представити спрощеною двомаршрутною схемою механізму:

- 1) N₂O + Z → N₂ + ZO ,
- 2) N₂O + ZO → N₂ + O₂ + Z ,
- 3) O₂ + 2Z ↔ 2ZO ,
- 4) R + Z ↔ ZR ,
- 5) ZR + ZO → 2Z + RO



де Z — активний центр; R — відновник (C₃H₈-C₄H₁₀ або CO).

Більш детальна схема механізму може включати стадію ударної взаємодії відновника з окисленим центром (CO + ZO = CO₂ + Z), а також можливість активації вуглеводневого відновника на кислотних центрах цеолітних каталізаторів, наприклад, шляхом утворення слабких водневих зв'язків з кислотними центрами Бренстеда — Si(OH)Al-групами.

Для з'ясування природи поверхневих кислотних центрів окремі зразки каталізаторів досліджено методом ІЧ-спектроскопії з використанням

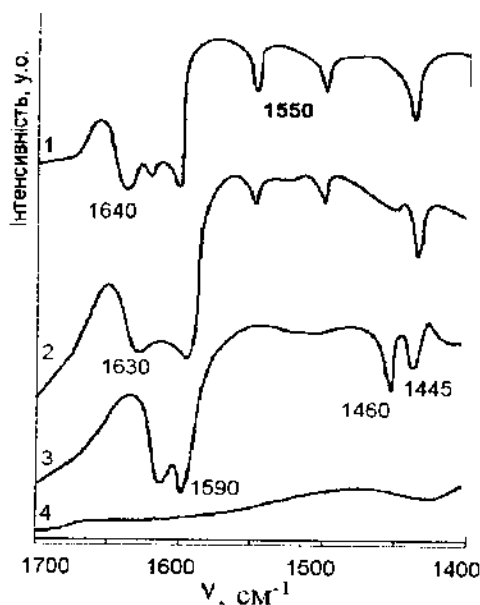


Рис. 4. ІЧ-спектри зразків після адсорбції піридину: 1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3/(35\% \text{ZrO}_2 + 65\% \text{HZSM-5})$; 2 — $\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+} - \text{HZSM-5}]$; 3 — $\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+} - \text{HY}]$; 4 — фоновий спектр до адсорбції піридину.

піридину як молекулярного зонду. На рис. 4 представлено ІЧ-спектри зразків залізовмісних каталізаторів після адсорбції піридину. У спектрах присутні смуги поглинання йона піридинію (1550 , 1630 і 1640 cm^{-1}), що свідчить про наявність на їх поверхні протонних кислотних центрів Бренстеда.

Співставлення даних по активності в реакціях прямого розкладу оксиду азоту (І), відновлення легкими вуглеводнями і монооксидом вуглецю, у тому числі в надлишку кисню, з кислотними властивостями поверхні цеолітних каталізаторів показує наявність певної залежності: найактив-

ніші каталізатори СКВ N_2O вуглеводнями характеризуються сильнокислотними центрами Бренстеда. Зразок на основі Н-У, на поверхні якого виявлені тільки слабокислі центри (з температурою десорбції аміаку 220°C), виявив нижчу активність (див. табл. 1 і 3).

Питання про силу кислотних центрів цеолітів НУ, Н-ZSM-5 і Н-М залишається дискусійним. У роботі [23] за даними ІЧ-спектроскопії сила кислотних центрів цеолітів Н-У набагато менше сили В-центрів цеолітів Н-ZSM-5 і Н-М. Однак при використанні інших методів (визначення значення функції Гаммета H^0) сила кислотності Н-ZSM-5 визначена як найнижча серед порівнюваних цеолітів [24, 25]. Близькі результати отримано методом ТПДА в [26]. У роботі [27] нижчу щільність В-центрів у Н-У-цеолітах пояснюють тим, що тільки частина кислотних центрів Н-У здатна протонувати такі сильні основи як піридин та ізопропіламін з утворенням йонів піридинію і алкіламонію, тобто частина центрів у Н-У-цеолітах недосяжна для адсорбції. Очевидно, В-центри Н-У не здатні протонувати такі слабкі основи, як $\text{C}_3\text{-C}_4$ -алкани, застосовані нами у ролі відновників N_2O . Цим, можливо, обумовлено значно меншу активність каталізатора на основі Н-У (зразок $\text{Fe}_2\text{O}_3/[(\text{ZrO})^{2+} - \text{H-Y}]$) у СКВ N_2O пропан-бутановою сумішшю.

Більш низькі (на $50\text{—}150^\circ\text{C}$) температури досягнення $90\text{—}94\%$ -ї конверсії оксиду азоту (І) на Fe-вмісних цеолітних каталізаторах у реакціях його відновлення $\text{C}_3\text{-C}_4$ -алканами, в тому числі за умов СКВ, порівняно з реакціями за участю CO , обумовлюються активацією вуглеводнів-відновників на сильних кислотних центрах Бренстеда, зокрема на протонних центрах цеолітів, з наступ-

Т а б л и ц я 4

Активність Со-вмісних каталізаторів у реакціях відновлення закису азоту $\text{C}_1\text{-}$, $\text{C}_3\text{-C}_4$ -алканами та CO ($0.5\% \text{N}_2\text{O}$, $0.2\% \text{C}_3\text{H}_8\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ($1\% \text{CH}_4$), $0.5\% \text{CO}$, $5\% \text{O}_2$, решта — He , $V=6000 \text{ год}^{-1}$)

Каталізатор	$X_{\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2}, \% / T_{\text{досягнення}}, ^\circ\text{C} (T_{50\%})$ для реакційних сумішей			
	$1\% \text{N}_2\text{O}$ в He	$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_3\text{-C}_4$	$\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_3\text{-C}_4 + \text{O}_2$
$5\% \text{CoO/ZrO}_2$	90/485 (420)	90/350 (295)	90/420 (350)	82/490 (440)
		84/460 (260) *	90/550 (450) **	90/520 (425) *
$10\% \text{CoO/H-ZSM-5}$	90/480 (415)	90/440 (385)	—	65/450 (430)

* Відновлення N_2O за допомогою CO ; ** відновлення N_2O метаном в окислювальній атмосфері.

ною взаємодією утвореного карбоній-йона з адсорбованим атомарним киснем (як з N_2O , так і з O_2).

У табл. 4 наведено дані стосовно активності кобальтвмісних каталізаторів у реакції відновлення N_2O C_3 - C_4 -алканами та CO . Серед кобальтвмісних каталізаторів на основі пентасилу H-ZSM-5 і ZrO_2 найвищу активність виявив каталізатор 5 % CoO/ZrO_2 . При цьому монооксид вуглецю більш ефективно відновлює N_2O в діапазоні температур 200—300 °C, тоді як при використанні C_3 - C_4 -алканів високі конверсії закису азоту (93—96 %) досягаються при температурах 370—450 °C, імовірно, за рахунок різних маршрутів відновлення, а саме ударний механізм — у першому та попередня активація відновника на кислотних центрах каталізаторів — у другому випадках.

Для Co -вмісних каталізаторів в умовах СКВ конверсія оксиду азоту (I) знижується не тільки відносно відновлення $N_2O + C_3-C_4$ (CO), але і стосовно прямого розкладу N_2O . Аналогічний результат описано в літературі для каталізатора Co -ZSM-5 у більш складній реакційній суміші ($N_2O + NO + O_2 + H_2O + C_3H_8$) [6].

Отже, додавання відновника — легких алканів (C_3 - C_4) або монооксиду вуглецю — сприяє зниженню температури перетворення оксиду азоту (I) у присутності Fe - та Co -вмісних каталізаторів цеолітної та цирконійоксидної основи за рахунок пришвидшення лімітуючої стадії реакції розкладу — десорбції кисню з поверхні каталізатора шляхом взаємодії молекули відновника з окисленим активним центром.

У реакції сумісного відновлення оксидів азоту (I) і (II) в надлишку кисню (в умовах СКВ) пропан-бутановою сумішшю на каталізаторі Fe_2O_3/H -ZSM-5 конверсія монооксиду азоту складала лише 30 %, тоді як закис азоту на 99 % відновлюється до азоту, вуглеводні при цьому окислюються до CO_2 , слідові кількості CO спостерігали лише за відносно низьких температур (< 350 °C).

На рис. 5 наведено температурні залежності конверсії N_2O в реакції сумісного відновлення оксидів азоту (I), (II) C_3 - C_4 -алканами на кобальтвмісних каталізаторах цеолітної (H-ZSM-5) та цирконійоксидної основи. Найбільш активним є зразок CoO/ZrO_2 — при 400 °C конверсія закису азоту складає 83 %, монооксиду азоту — 60 %. Більш високі конверсії NO (78 % при 450 °C) досягаються на кобальтвмісному каталізаторі цеолітної основи H-ZSM-5. При відновленні оксидів азоту (I), (II) в окислювальній атмосфері ($N_2O + NO +$

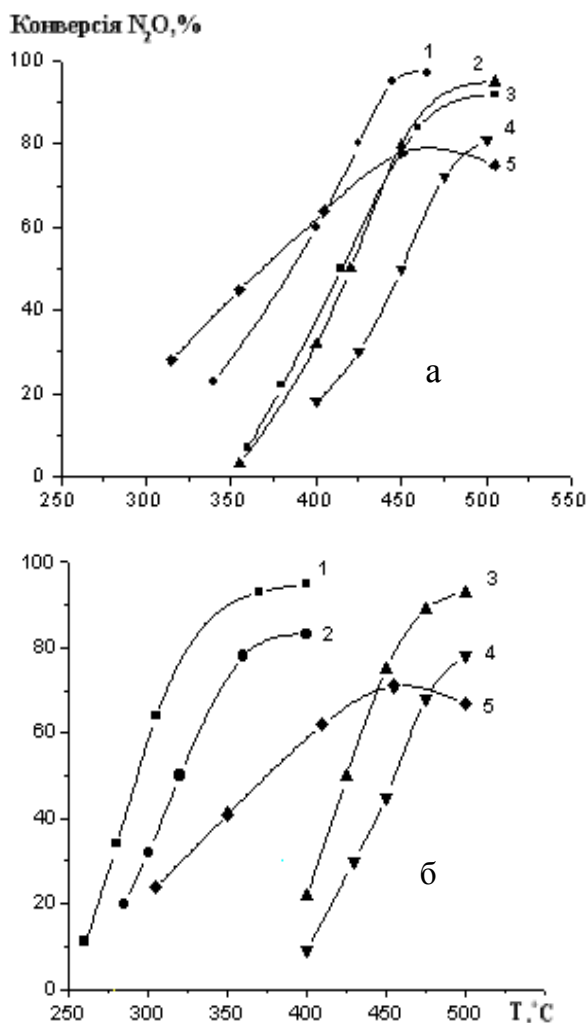
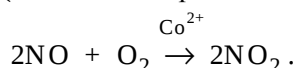


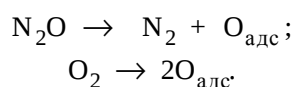
Рис. 5. Температурні залежності конверсії N_2O на каталізаторах 10 % CoO/H -ZSM-5 (а), 5 % CoO/ZrO_2 (б) у реакційних сумішах: 1 — 0.5 % N_2O + 0.2 % C_3-C_4 (2:1); 2 — 0.5 % N_2O + 0.2 % C_3-C_4 + 0.25 % NO ; 3 — 1 % N_2O в He ; 4 — 0.5 % N_2O + 0.2 % C_3-C_4 + 0.25 % NO + 5 % O_2 ; 5 — конверсія NO для реакційної суміші 2.

+ C_3 - C_4 + O_2) спостерігається суттєве підвищення температури (на 50 °C для CoO/H -ZSM-5 і більш ніж на 100 °C — для CoO/ZrO_2) досягнення високіх (≥ 80 %) конверсій N_2O у порівнянні з відновленням за відсутності кисню (рис. 5). Очевидно, СКВ N_2O в даних умовах не відбувається, оскільки ступінь перетворення закису азоту в діапазоні температур 400—500 °C значно нижчий, ніж у реакції розкладу N_2O . Максимальна конверсія NO на каталізаторі CoO/H -ZSM-5 становить 60 % при 450 °C, для CoO/ZrO_2 — 24 % при 350 °C.

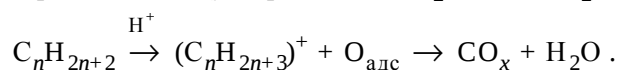
Причиною відсутності одночасного підвищення конверсії оксидів азоту (I), (II) в умовах СКВ вуглеводнями є, імовірно, різні маршрути активації реагентів (NO і N₂O), зокрема, на CoO/H-ZSM-5 монооксид азоту активується на йонах Co²⁺, взаємодіючи з молекулярним киснем з утворенням NO₂ (активних інтермедіатів NO₂^{δ+}) [28]:



Розкладаючись, закис азоту конкурує з молекулярним киснем за катіонні редокс-центри:



Активация вуглеводнів може відбуватися на кислотних центрах каталізатора [22], зокрема, на протонних центрах цеолітів і діоксиду цирконію, модифікованого оксидами перехідних металів [23, 29], з наступною взаємодією з адсорбованим атомарним киснем (утворенням як із N₂O, так і з O₂):



Таким чином, залізовмісні цеолітні каталізатори (структури пентасилу, морденіту, в тому числі їх катіон-декатіоновані форми з йоном цирконію Fe₂O₃/[(ZrO)²⁺ - H-ZSM-5]), які характеризуються поверхневими сильнокислотними центрами (температура десорбції NH₃ вища за 400 °C), виявляють більшу активність у прямому розкладі закису азоту (високі конверсії N₂O 86—96 % досягаються при 500—550 °C) порівняно з залізовмісними каталізаторами на основі фожазиту.

З'ясовано умови підвищення конверсії N₂O до N₂ у присутності NO та SO₂ на залізовмісних цеолітних каталізаторах, що обумовлено взаємодією NO та SO₂ з адсорбованим киснем, утворенням при розкладі N₂O, і подальшою регенерацією активного центру поверхні.

Додавання відновника — легких алканів (C₃-C₄) або монооксиду вуглецю сприяє зниженню температури перетворення оксиду азоту (I) за рахунок прискорення лімітуючої стадії реакції розкладу — десорбції кисню з поверхні каталізатора — шляхом взаємодії молекули відновника з окисленим активним центром.

У реакції сумісного відновлення оксидів азоту (I), (II) C₃-C₄-алканами, в тому числі в умовах СКВ, в інтервалі температур 400—450 °C більш високі конверсії NO (60—78 %) досягаються на ко-

бальтвмісному, а N₂O (90—95 %) — на залізовмісному каталізаторі цеолітної основи (H-ZSM-5), що пов'язано з різними маршрутами активації закису і монооксиду азоту.

РЕЗЮМЕ. Установлена связь между составом Fe-, Co-содержащих катализаторов на основе цеолитов и ZrO₂ и их активностью в реакциях разложения оксида азота (I), его восстановления и совместного восстановления N₂O и NO легкими углеводородами. Fe-содержащие цеолиты (структуры пентасила и морденита), которые, по данным ТПД-NH₃, характеризуются поверхностными сильнокислотными центрами, проявляют большую активность в прямом разложении закиси азота. Более высокая эффективность восстановления N₂O C₃-C₄-алканами по сравнению с CO, в том числе в условиях СКВ N₂O (достижение 90—94 %-й конверсии N₂O при более низких температурах) в присутствии Fe-содержащих цеолитных катализаторов, обусловлена активацией углеводородов-восстановителей на сильных кислотных центрах Бренстеда. При совместном восстановлении N₂O и NO C₃-C₄-алканами при 400—450 °C более высокие конверсии N₂O достигаются на Fe-содержащем, а NO — на Co-содержащем катализаторе цеолитной основы H-ZSM-5, что связано с различными маршрутами активации закиси и монооксида азота.

SUMMARY. A relation between the composition of Fe-,Co-containing zeolite- and zirconia-based catalysts and their activity in the reactions of direct decomposition of nitrous oxide, reduction and simultaneous reduction of N₂O and NO by light hydrocarbons is established. Fe-containing zeolites (pentasil and mordenite structure) which are characterized by strongly acidic surface sites in accordance with NH₃-TPD data are the most active in direct decomposition of nitrous oxide. Higher effectivity of N₂O reduction by C₃-C₄ alkanes, as compared with CO, under conditions of the N₂O SCR as well (90—94 % conversion of N₂O at lower temperatures) over Fe-containing zeolite-based catalysts, is caused by activation of hydrocarbons as reducing agents at the strongly Bronsted acidic centers. In the simultaneous reduction of nitrogen (I), (II) oxides by C₃-C₄ alkanes in the range of 400—450 °C higher conversions of N₂O are achieved on iron-containing, and NO — on cobalt-containing zeolite (H-ZSM-5) catalysts, which is connected with different routes of reagent activation.

1. Centi G., Ciambelli P., Perathoner S. et al. // Catal. Today. -2002. -75, № 1–4. -P. 3—15.
2. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Schoffele K. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. -2003. -44, № 2. -P. 117—151.
3. Olivier J.G.J., Bouwman A.F., Van der Hoek K.W. et al. // Env. Poll. -1998. -102. -P. 135—148.
4. Scheehle E.A., Kruger D. // Energy J. -2006.- № 3. -P. 33—44.

5. Centi G. // Environ. Friendly Catal: 6-th Symp. in Catal. Delphi, 3-4 Nov., 2000: Proc. -Delphi, 2000. -P. 1-6.
6. Van den Brink R.W., Booneveld S., Verhaak M.J.F.M. et al. // Catal. Today. -2002. -75, №1-4. -P. 227-232.
7. Yamaguchi T. // Catal. Today. -1994. -20, № 2. -P. 199-218.
8. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B: Environmental. -1996. -9, № 1-4. -P. 25-64.
9. Szulejko J.E., McMahon T.B. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -115, № 17. -P. 7839-7848.
10. Yan J.Y., Kung M.C., Sachtler W.M.H. et al. // J. Catal. -1997. -172, № 1. -P. 178-186.
11. Djonev B., Tsyntsarski B., Klissurski D. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1997. -93, № 22. -P. 4055-4063.
12. Komvokis V.G., Marnellos G.E., Vasalos I.A., Triantafyllidis K.S. // Appl. Catal. B: Environmental. -2009. -89, № 3-4. -P. 627-634.
13. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -Киев: Наук. думка, 1977.
14. Centi G., Perathoner S., Vazzana F. // Adv. Environm. Res. -2000. -4, № 4. -P. 325-338.
15. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Mul G. et al. // Catal.Today. -2002. -76, № 1. -P. 55-74.
16. Kogel M., Abu-Zied B.M., Schwefer M. et al. // Catal. Commun. -2001. -2, № 9. -P. 273-276.
17. Perez-Ramirez J., Kumar M.S., Bruckner A. // J. Catal. -2004. -223, № 1. -P. 13-27.
18. Pirngruber G.D., Pieterse J.A.Z. // Ibid. -2006. -237, № 2. -P. 237-247.
19. Mul G., J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn et al. // Catal. Lett. -2001. -77, № 1-3. -P. 7-13.
20. Amano T. // Chem. Phys. Lett. -1986. -127, № 2. -P. 101-105.
21. Харитонов А.С., Александрова Т.Н., Панов Г.И. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -35, № 2. -С. 296-298.
22. Марголис Л.Я., Корчак В.Н. // Успехи химии. -1998. -67, № 12. -С. 1175-1185.
23. Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. -2002. -43, № 3. -С. 445-452.
24. Umansky B.S., Hall W.K. // J. Catal. -1990. -124, № 1. -P. 97-108.
25. Haw J.F., Hall M.B., Alvarado-Swaisgood A.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1994. -116, № 16. -P. 7308-7318.
26. Патриляк Л.К., Манза И.А., Вытирайленко В.И. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -39, № 4. -С. 255-259.
27. Kresnawahjuesa O., Gorte R.T., de Oliveira D. et al. // Catal. Lett. -2002. -82, № 3-4. -P. 155-160.
28. Sadvovskaya E.M., Suknev A.P., Pinaeva L.G. et al. // J. Catal. -2004. -225, № 1. -P. 179-189.
29. Delahay G., Ensuque E., Coq B. et al. // J. Catal. -1998. -175, № 1. -P. 7-15.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

Надійшла 27.07.2009

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Є. Діюк, О.М. Задерко, Л.М. Гріщенко, Т.В. Чернявська, В.К. Яцимирський

КАТАЛИЗАТОРИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ІЗОПРОПІЛОВОГО СПИРТУ НА ОСНОВІ ХЛОРОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

На основі хлорованого активованого вугілля (АВ) одержано та досліджено фізико-хімічні властивості зразків з S-вмісними кислотними групами. Вивчено каталітичні властивості даних зразків у газозфазній дегідратації ізопропілового спирту з утворенням пропілену та проведено порівняльну характеристику цих систем із каталізаторами на основі бромованого АВ. Показано, що модифіковане активоване вугілля є більш перспективним каталізатором дегідратації ізопропанолу порівняно з промисловим каталізатором — Al_2O_3 .

Застосування вуглецевих матеріалів, зокрема активованого вугілля (АВ), в каталізі зумовлено його великою питомою поверхнею та гідролітичною стійкістю, що дає змогу використовувати АВ як основу для нанесення каталітично активних металів та їх сполук [1, 2]. Власні каталітичні вла-

стивості АВ використовуються мало, що пов'язано з недостатнім розвитком методів функціоналізації його поверхні. Тому перспективною є розробка методів модифікування поверхні активованого вугілля з метою створення матеріалів з регульованими властивостями поверхневого шару

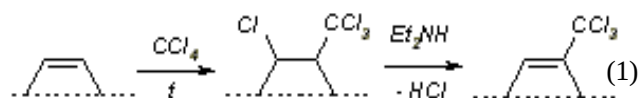
© В.Є. Діюк, О.М. Задерко, Л.М. Гріщенко, Т.В. Чернявська, В.К. Яцимирський, 2009

та застосування їх як каталізаторів технологічно важливих процесів — гідратації, дегідратації, ізомеризації, етерифікації тощо.

Дана робота присвячена синтезу на основі хлорованого АВ каталітичних систем, що містять на поверхні кислотні групи, та вивченню їх фізико-хімічних властивостей.

Як вихідні матеріали використовували три типи активованого вугілля: кісточкове (КАВ), синтетичне азотвмісне, виготовлене з полімеру (СКН) та гранульований делігандизуючий гемосорбент (ГСГД). Питома поверхня, визначена методом БЕТ, та сумарний об'єм пор для цих зразків складають: $S_{\text{КАВ}} = 1350 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.41 \text{ см}^3/\text{г}$; $S_{\text{СКН}} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.47 \text{ см}^3/\text{г}$; $S_{\text{ГСГД}} = 2000 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.95 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно.

Зразки АВ хлорували парою CCl_4 при температурі 450°C у потоці аргону протягом 2 год (схема (1), перша стадія). Після реакції зразок витримували ще 1 год у потоці аргону для видалення фізично сорбованого тетрахлориду вуглецю та, не від'єднуючи реактора від лінії подачі інертного газу, охолоджували до кімнатної температури [3]. Концентрацію прищепленого хлору визначали за методикою [4].



Хлор на сірковмісні групи заміщали, використовуючи меркаптоацетат та сульфід натрію. Обробку 30 %-м розчином меркаптоацетату натрію (методика С1) проводили протягом 12 год; після цього зразок кип'ятили з 25 %-м розчином HCl для гідролізу похідного меркаптооцтової кислоти та отримання поверхневого меркаптану. Потім вугілля відмивали дистильованою водою до негативної реакції на хлориди в промивних водах і обробляли 30 %-м пероксидом водню 3 год для окиснення меркаптогруп у сульфогрупи, промивали водою та сушили при 100°C .

Модифікування сульфідом натрію (методика С2) виконували наступним чином: зразок хлорованого АВ сплавляли з гексагідратом сульфиду натрію протягом 12 год, потім промивали водою, 25 % HCl та знову водою для видалення хлоридів. Потім зразок обробляли 30 %-м пероксидом водню 3 год для окиснення меркаптогруп, промивали та сушили аналогічно методиці С1.

Концентрацію сірки визначали методом хімічного аналізу (ХА) за методикою [5]. Дослідження

термічної стійкості зразків та визначення концентрації SO_2 , що утворюється при розкладі сірковмісних груп, проводили методом термопрограмованої десорбції з ІЧ-реєстрацією продуктів (ТПДІЧ).

Каталітичну активність зразків вивчали в газофазній реакції дегідратації ізопропілового спирту. Реакцію проводили в проточних умовах при атмосферному тиску в інтервалі температур $30\text{—}250^\circ\text{C}$. Швидкість нагрівання складала $7\text{—}8^\circ\text{C}/\text{хв}$, концентрацію пропілену (продукт реакції) визначали ІЧ-спектрометрично.

За даними хімічного аналізу концентрація хлору в модифікованих зразках складає $3\text{—}4.5 \text{ ммоль}/\text{г}$, причому вона є дещо вищою для систем на основі КАВ ($4.60 \text{ ммоль}/\text{г}$) та СКН ($4.58 \text{ ммоль}/\text{г}$). Для ГСГД ця величина складає $2.96 \text{ ммоль}/\text{г}$. Обробка хлорованого вугілля органічними та неорганічними основами протягом $40\text{—}60 \text{ хв}$ при нагріванні приводить до зменшення концентрації хлору в зразку лише на 25 %, що відповідає другій стадії схеми (1). При дослідженні хлорованого АВ методом ТПДІЧ встановлено, що в температурному інтервалі $30\text{—}850^\circ\text{C}$ відщеплюється лише частина хлору ($0.65\text{—}0.85 \text{ ммоль}/\text{г}$) у вигляді HCl , що також узгоджується з властивостями проміжної сполуки схеми (1) і пояснюється досить високою термічною та хімічною стійкістю трихлорметильної групи.

Результати дослідження зразків АВ, модифікованих за методиками С1 та С2, наведено у таблиці. При модифікуванні хлорованих зразків за методикою С1, незалежно від типу АВ (КАВ, СКН або ГСГД), відбувається дещо більше прищеплення сірки (в $1.4\text{—}1.8$ рази порівняно з методикою С2). Одержані методом ХА концентрації сірки $c(\text{S})$ є співставними з вмістом хлору, що здатен до елімінування при нагріванні до 850°C . За методом ТПДІЧ концентрація діоксиду сірки $c(\text{SO}_2)$, що є продуктом розкладу поверхневих сульфогруп, складає $0.20\text{—}0.55 \text{ ммоль}/\text{г}$. Загальне виділення SO_2 можна розділити на дві майже однакові складові з температурами відповідних максимумів $250\text{—}275$ і $350\text{—}370^\circ\text{C}$. Наявність двох максимумів виділення SO_2 пояснюється наявністю двох типів сульфогруп на поверхні, які відрізняються оточенням, що формується під час синтезу. Разом з тим застосування методики С1 для вугілля КАВ та СКН приводить до деякого зменшення (на $10\text{—}15^\circ\text{C}$) температури розкладу високотемпературної форми SO_2 , що пояснюється збільшенням імовірності вза-

Концентрація (c , ммоль/г) сірки, діоксиду сірки, оксидів вуглецю, кислотних центрів (c_1 , c_2), температури максимумів їх розкладу ($T_{\text{макс}}$, °C) та температури 100 %-го перетворення ізопропанолу в пропілен ($T_{100\%}$, °C) для зразків на основі хлорованого АВ

Зразок	c , ммоль/г					$T_{\text{макс}}$	$T_{100\%}$		
	S	CO	CO ₂	SO ₂	c_1 , c_2		1	2	3
КАВ@ CCl ₄ @C1	0.55	1.64	1.79	0.42	$2.1 \cdot 10^{-4}$, $2.1 \cdot 10^{-4}$	260, 360	205	205	210
КАВ@ CCl ₄ @C2	0.47	1.46	0.17	0.24	$1.2 \cdot 10^{-4}$, $1.1 \cdot 10^{-4}$	270, 370	215	225	230
СКН@ CCl ₄ @C1	0.84	1.82	1.35	0.55	$2.8 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-4}$	260, 350	205	210	220
СКН@ CCl ₄ @C2	0.75	1.62	0.17	0.37	$1.7 \cdot 10^{-4}$, $2.0 \cdot 10^{-4}$	275, 360	195	200	200
СКН@CCl ₄ @C2 *	0.29	1.79	0.11	0.21	$5.0 \cdot 10^{-5}$, $1.5 \cdot 10^{-4}$	265, 320	210	220	230
ГСГД@ CCl ₄ @C1	0.88	1.57	0.31	0.51	$2.5 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-4}$	265, 360	215	220	225
ГСГД@ CCl ₄ @C2	0.47	1.44	0.26	0.33	$1.2 \cdot 10^{-4}$, $1.9 \cdot 10^{-4}$	250, 360	225	230	235

* Тривалість обробки зразка за відповідною методикою складає 1.5 год.

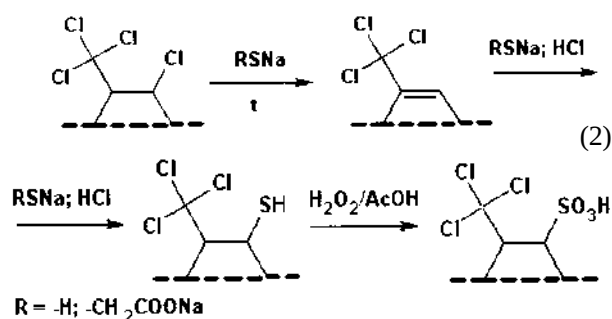
ємодії груп при зростанні їхньої поверхневої концентрації.

Поверхневі концентрації сірки суттєво більші за визначену кількість SO₂, що свідчить про неповне окиснення/гідроліз проміжних S-вмісних продуктів або утворення інших поверхневих сполук сірки на стадії заміщення хлору. Так, в процесі реакції АВ з меркаптоацетатом імовірним є часткове окиснення останнього киснем повітря з утворенням дисульфиду (OOC-CH₂-S-S-CH₂-COO) або інших сполук сірки, що досить міцно адсорбуються на поверхні і дають внесок у загальну концентрацію сірки. Ще однією причиною великої різниці між концентрацією $c(S)$ та $c(SO_2)$ є значна каталітична активність АВ у реакції розкладу H₂O₂, внаслідок чого відбувається неповне окиснення поверхневої сірки до -SO₃H-груп.

На концентрацію та термохімічні властивості кислотних груп сильний вплив має тривалість обробки відповідними сульфуючими агентами. Так, зразок СКН@CCl₄@C2*, тривалість обробки якого сульфідом натрію складала лише 1—1.5 год, містить найменшу кількість високотемпературної форми кислотних груп, які, в свою чергу, характеризуються дуже низькою температурою деструкції. Таким чином, запропоновані методики прищеплення кислотних центрів через хлорвмісний прекурсор приводять до введення 0.2—0.5 ммоль/г сульфогруп у поверхневий шар АВ.

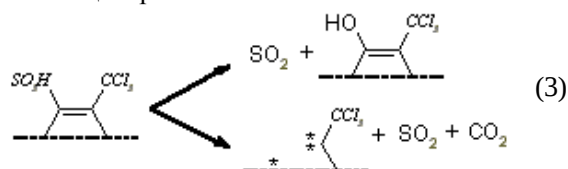
Дані, одержані методами ХА та ТПДІЧ, дозволяють узагальнити особливості модифікування АВ меркаптоацетатом та сульфідом натрію за до-

помогою схеми (2). Приєднання S-вмісної сполуки до поверхні АВ (друга стадія цієї схеми), імовірно, є найбільш ускладненою, оскільки супроводжується руйнуванням подвійного зв'язку, що входить до системи спряжених зв'язків АВ.



Термоліз сульфогруп (схема (3)), продуктом якого є SO₂, може відбуватись двома шляхами: з формуванням OH-груп, які, розкладаючись, окиснюють поверхню з утворенням СО при 650—790 °C [6], або супроводжуватися низькотемпературним окисненням поверхневого шару з утворенням СО₂. На нашу думку, другий варіант є більш імовірним, про що свідчить симбатний хід температурних залежностей виділення SO₂ та СО₂ в інтервалі температур розкладу поверхневих кислотних центрів. Крім того, поверхневі концентрації СО-комплексів майже для всіх зразків складають 1.6—1.8 ммоль/г, що є дуже близьким до поверхневої концентрації СО-комплексів АВ, окисненого пероксидом. Отже, можна стверджувати, що СО-комплекси (фенольні та ангідридні групи) фор-

муються внаслідок стадії окиснення пероксидом і майже не виникають при розкладі поверхневих S-вмісних центрів.



Результати дослідження каталітичної активності модифікованого АВ у реакції дегідратації ізопропілового спирту наведені в таблиці, з якої видно, що каталітична активність більшості зразків S-модифікованого АВ є близькою — температури перетворення ізопропанолу в пропілен ($T_{100\%}$) складають 210 ± 10 °С. Порівнюючи $T_{100\%}$ для першого та наступних циклів нагріву (таблиця), необхідно відмітити тенденцію до лише незначного збільшення $T_{100\%}$ (на 5—10 °С), що свідчить про досить високу стійкість кислотних центрів АВ. Оскільки температури розкладу низькотемпературної форми SO_2 -центрів є дещо вищими, а високотемпературної — суттєво вищими за температуру проведення каталітичного процесу, можна стверджувати, що дезактивація визначається дією реакційного середовища на активні центри зразків.

Ряд каталітичної активності за температурами 100 %-го перетворення ізопропанолу дещо відрізняється від ряду поверхневої концентрації SO_2 -центрів, що може бути пов'язаним з паралельним утворенням на останній стадії схеми (2) не лише сульфогруп, а й інших кислотних центрів. Наприклад, при обробці HCl та/або H_2O_2 внаслідок гідролізу та окиснення S-похідного меркаптооцтової кислоти може відбуватися формування поверхневого похідного сульфооцтової кислоти, яке має кислотні властивості і дає внесок у загальну концентрацію сірки та у виділення SO_2 . Підтвердженням цього є наявність наряду з SO_2 певної кількості діоксиду вуглецю при температурах, що відповідають руйнуванню COOH -груп (200—400 °С), причому хід температурної залежності останнього симбатний виділенню SO_2 . На відміну від сульфогруп такі похідні з кислотними властивостями є термічно нестійкими при $T > 200$ °С, що веде до зменшення каталітичної активності і збільшення $T_{100\%}$ на 5—20 °С.

Каталітична активність систем на основі хлорованого АВ є вищою, ніж раніше досліджених зразків на основі бромованого вугілля — темпе-

ратури повного перетворення ізопропанолу в пропілен є в середньому на 40 °С нижчими, ніж при використанні зразків на основі бромованого КАВ [7]. Цей факт пов'язаний як з більшою концентрацією кислотних центрів, що вдається одержати на поверхні хлорованих зразків, так і з більшою їх термічною стабільністю. Концентрація кислотних центрів при використанні хлорованих АВ є більшою в 1.5—2.0 рази, порівняно з модифікованими бромованими зразками. Хлороване АВ характеризується більшою термічною стійкістю — температури 100 %-го перетворення ізопропанолу з кожним циклом нагріву—охолодження змінюються значно менше, порівняно з каталізаторами на основі бромованих зразків, для яких зростання $T_{100\%}$ складає 20—40 °С.

Більша каталітична активність систем на основі хлорованого АВ, у порівнянні з бромованим, пов'язана зі значним паралельним окисненням поверхні при бромуванні [7] і, як наслідок, меншої поверхневої концентрації активного галогену, здатного до подальшого заміщення. Поверхнева концентрація кисневмісних груп після бромування зростає до 1.6—1.8 ммоль/г [7, 8], причому значною мірою формуються карбоксильні групи, що мають порівняно низьку термічну стійкість і починають руйнуватися вже при 200—250 °С, спричиняючи розклад деяких кислотних центрів. Для зразків хлорованого АВ, як і для бромованого, застосування різних сульфуючих агентів веде до утворення приблизно однакової концентрації кислотних центрів з близькою каталітичною активністю, що вказує на залучення лише певних активних центрів поверхні до модифікування. Такими центрами, на нашу думку, є крайові подвійні зв'язки вуглецевої матриці, що за властивостями наближаються до локалізованих подвійних зв'язків [8].

Одержані каталітичні системи виявляють вищу активність порівняно з промисловим гетерогенним каталізатором — оксидом алюмінію. Температури перебігу реакції дегідратації ізопропанолу при використанні Al_2O_3 є досить високими — при нагріванні до 350 °С ступінь перетворення спирту в пропілен складає лише приблизно 40 %. Менша каталітична активність Al_2O_3 , порівняно з модифікованим АВ, пов'язана як з малою питомою поверхнею оксиду алюмінію (4 м²/г), так і з меншою кислотністю його льюїсівських центрів порівняно з SO_3H -групою, закріпленою на поверхні активованого вугілля.

Таким чином, у результаті проведеної роботи синтезовано нові гетерогенно-каталітичні системи на основі хлорованого активованого вугілля, що є активними в газофазній дегідратації ізопропілового спирту. Каталітична активність цих систем є вищою порівняно з промисловим гетерогенним каталізатором Al_2O_3 . Температури перебігу реакції дегідратації при використанні оксиду алюмінію є на 50°C більшими, ніж при застосуванні каталізаторів на основі АВ.

РЕЗЮМЕ. На основе хлорированного активированного угля (АУ) получены образцы с S-содержащими кислотными группами и исследованы их физико-химические свойства. Изучены каталитические свойства данных образцов в газофазной дегидратации изопропилового спирта с образованием пропилена и представлена сравнительная характеристика этих систем с катализаторами на основе бромированного АУ. Показано, что модифицированный уголь является более перспективным катализатором дегидратации изопропанола по сравнению с промышленным катализатором — Al_2O_3 .

SUMMARY. The samples of activated carbon (AC) with S-supporting acid sites on a basis of the chlorinated

AC are obtained. It was investigated their physical-chemical properties. The catalytic properties of these samples are studied in gaseous phase isopropanol dehydration with formation of propylene and their characteristics were compared with catalysts on basis of brominated AC. It is shown that the modified activated carbons are more perspective catalyst of gaseous phase isopropanol dehydration in comparison with the industrial catalyst — Al_2O_3 .

1. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. -Новосибирск, 1995.
2. *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение. -Ленинград: Химия, 1984.
3. *Ищенко О.В., Бударин В.Л., Горлова А.О.* // Вісн. Донецьк. ун-ту. Сер. А: природничі науки. -2001. -№ 2. -С. 217—220.
4. *ISO 1841-1:1996.*
5. *ISO 5931:2000.*
6. *Діюк В.Є., Гріщенко Л.М., Савицька А.М., Яцимирський В.К.* // Вопросы химии и хим. технол. -2008. -№ 2. -С. 96—101.
7. *Задерко О.М., Гріщенко Л.М., Діюк В.Є. та ін.* // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім. -2008. -№ 46. -С. 45—47.
8. *Задерко А.Н., Діюк В.Е., Бударин В.Л. и др.* // Катализ и нефтехимия. -2007. -15. -С. 70—73.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 10.06.2009

УДК 541.13.669

Л.Ф. Козин, Н.В. Машкова

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕВОМ КАТОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ—МОЛИБДЕН, В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Исследованы закономерности выделения водорода из воды в 30 %-м растворе КОН на вращающемся никелевом катоде, модифицированном сплавом Ni—Mo. Определены угловые коэффициенты зависимостей $\eta_H - \lg i_k$, коэффициенты переноса электрона и токи обмена реакции выделения водорода при температурах 298, 308, 318, 328 и 338 К. Экспериментальные значения угловых коэффициентов поляризационных кривых (ПК) свидетельствуют о протекании как реакции электрохимической десорбции с участием гидридов NiH и MoH, так и химической реакции рекомбинации водорода моногидридов компонентов катода с образованием водорода. Обнаружена сложная температурная зависимость коэффициентов переноса α_i и угловых коэффициентов b_k , обусловленная адсорбционными свойствами атомарного водорода моногидридов никеля и молибдена, образующихся при катодной поляризации никель-молибденового электрода и электронными свойствами этого сплава. Из температурной зависимости токов обмена рассчитана энергия активации процесса E_p , равная 169.56 кДж/моль, которая свидетельствует о кинетическом контроле скорости катодного выделения водорода.

Получение водорода электролизом воды из щелочных растворов является хорошо отработанным технологическим процессом, но из-за высокой энергоемкости (4.5—5.0 кВт·ч/м³H₂) многих типов промышленных электролизеров его стоимость примерно в 2 раза превышает стоимость водорода, образующегося в результате крекинга углеводородов [1]. Однако качество “электролитного” водорода несопоставимо с “углеводородным”.

Основными параметрами, определяющими расход электроэнергии при электролитическом получении водорода, являются недонапряжение при выделении кислорода и перенапряжение при выделении водорода [2, 3]. Эффект недонапряжения ($\Delta E_{\text{ндп}}$) и эффект перенапряжения (η_H) являются антиподами. Анализ зависимости перенапряжения водорода на металлах различной природы показал, что величина перенапряжения зависит от физико-химических свойств металлов. К металлам с малыми величинами η_H относят: а) металлы платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Os, Ir); б) металлы подгруппы железа (Fe, Ni, Co); в) высокоплавкие металлы Mo, W, Nb, Ta, Ti и особенно их наноструктурированные карбиды MoC, WC, TaC, TiC, а также бориды никеля BNi и др. [2]. Поэтому можно полагать, что высокого эффекта снижения перенапряжения выделения водорода на никелевом электроде можно достигнуть, модифицируя поверхность электрода сплавом NiMo [4]. Со-

гласно [5] в системе Ni—Mo при 1350 °С по перитектической реакции образуется интерметаллид NiMo. Интерметаллиды MoNi₄ и MoNi₃ получают по реакции перитектоидного превращения при 912 и 865 °С соответственно [5, 6]. По данным [7] в системе Ni—Mo образуется широкая область твердых растворов молибдена в никеле (до 40 % мас. Mo).

Стандартный потенциал электродной реакции электровосстановления ионов никеля (II) [8]



$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$, равный –0.257 В, имеет значение, близкое к стандартному потенциалу электродной реакции ионов молибдена (III):



($E_{\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}}^0 = -0.200$ В). Стандартные потенциалы Mo (IV) и Mo (VI) имеют более положительные значения и соответственно равны: $E_{\text{MoO}_2/\text{Mo}} = -0.072$ В, $E_{\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}} = 0.154$ В. Следовательно, для получения никель-молибденовых матриц катодов при исследовании закономерностей выделения на них водорода электроосаждение сплавов Ni—Mo необходимо проводить из электролитов со стехиометрическим избытком лигандов (Cl[–], Br[–], этилендиамин, цитрат, тартрат и др.). Особый интерес представляет получение наноструктурированных поверхностей бинарных сплавов Ni—Mo,

второй компонент которых — Мо — образовывал бы наноразмерные кластеры.

Поляризационные кривые снимали в 30 %-м водном растворе КОН (ч.д.а.) на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ), подготовленном следующим образом. Платиновый ВДЭ с площадью диска 0.2 см^2 механически полировали до зеркального блеска, промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом. На платиновый диск ВДЭ осаждали никель из электролита никелирования (I) состава [9]: NiSO_4 — 200, NaCl — 13, H_3BO_3 — 32 г/л при pH 5, температуре 50°C и плотности катодного тока 20 мА/см^2 в течение 40 мин. В качестве анода использовали металлический никель. Размеры анода значительно превышали размеры катода для обеспечения малой плотности анодного тока во избежание пассивации электрода. Затем на промытый дистиллированной водой от остатков электролита I ВДЭ электрохимически осаждали сплав никель—молибден из электролита состава [10]: никель (в виде сульфата) — 4, молибден (в виде натриевой соли) — 12; сегнетова соль — 200 г/л; водный раствор аммиака — до pH 10–10.5. Электролиз проводили при температуре $35\text{--}40^\circ\text{C}$ и плотности катодного тока 100 мА/см^2 в течение 35–40 мин. Согласно [10] при соблюдении этих условий на катоде осаждается сплав никель—молибден с содержанием молибдена от 25 до 35 % мас.

На подготовленном таким образом ВДЭ снимали катодные поляризационные кривые (ПК) в герметичной ячейке из пирексного стекла объемом 0.20 дм^3 , катодное и анодное пространства которой были разделены стеклянным фильтром № 3.

В качестве вспомогательного электрода в анодном пространстве использовали платиновую жезь. Ячейка была снабжена капилляром Лугина, тонкий конец которого находился в непосредственной близости от поверхности электрода. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.). Скорость развертки потенциала составляла 4 мВ/с . Экспериментальная ячейка была снабжена термостатирующей рубаш-

кой. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи термостата U-4 с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Для удаления растворенного кислорода воздуха раствор электролита продували высокочистым аргонem. Скорость вращения электрода составляла 980 об/мин, что позволило устранить влияние диффузии компонентов реакции в объеме электролита на скорость электродного процесса в исследованном диапазоне плотностей тока. Для отвода газообразных продуктов электродного процесса использовали гидрозатвор, исключающий проникновение кислорода воздуха в ячейку.

Токоподвод в ВДЭ осуществляли через контактный узел, состоящий из вращающегося медного контактного кольца, соединенного с ВДЭ, и двух медеграфитовых стержней, прижимаемых к кольцу в диаметрально противоположных точках. В движение ВДЭ приводили с помощью электродвигателя типа АВ-042-2 через систему шкивов, позволяющую задавать желаемую скорость вращения электрода.

Поляризационные кривые снимали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 при развертке потенциала от значения стационарного бестокового потенциала $E_{\text{ст}}$ до $E_i > E_{\text{ст}}$ (кривые прямого хода) и при развертке потенциала от $E_i > E_{\text{ст}}$ до $E_i = E_{\text{ст}}$ (кривые обратного хода).

На рис. 1 приведен прямой и обратный ход катодных поляризационных кривых (ПК) реакции катодного выделения (РКВ) водорода в растворе 7 М КОН, снятых на никелевом, модифицированном 25–35 % молибдена, вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при температуре

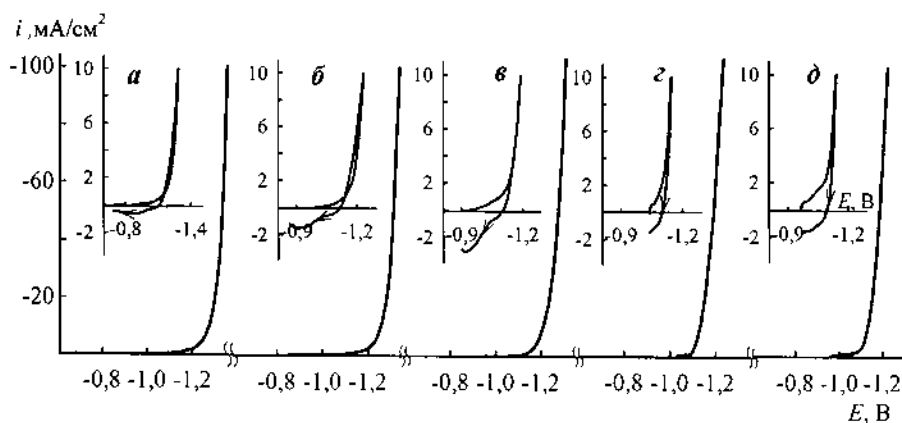


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на вращающемся никелевом электроде, модифицированном сплавом Ni—Mo при температурах (K): а — 298; б — 308; в — 318; г — 328; д — 338.

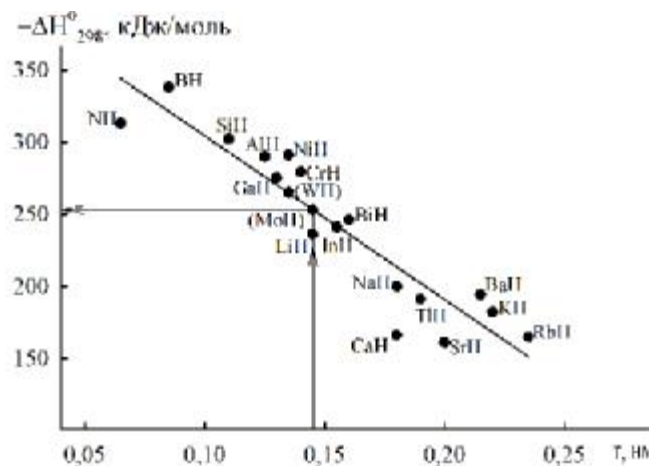


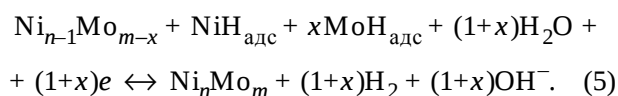
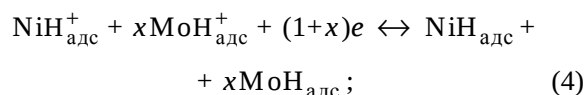
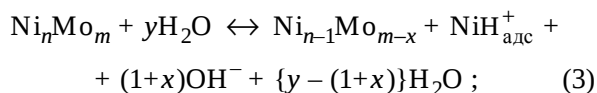
Рис. 2. Зависимость стандартной энтальпии реакции диссоциации моногидридов некоторых металлов от величины атомного радиуса.

(°C): 1 – 25; 2 – 35; 3 – 45; 4 – 55; 5 – 65. Для большей наглядности начальный участок ПК показан увеличенным в 10 раз по сравнению с полной ПК. Сопоставление прямого и обратного хода ПК показывает, что они не совпадают между собой. Очевидно, что наблюдающиеся анодные составляющие (обратные ПК) обусловлены окислением восстановителя. В данном случае такими восстановителями являются гидриды никеля (NiH) и молибдена (MoH), образующиеся при катодной поляризации модифицированного молибденом никелевого катода.

Из рис. 1 видно, что чем выше температура, тем большие величины приобретают анодные токи, обусловленные растворением NiH и MoH. Интересно оценить термодинамическую устойчивость моногидридов NiH и MoH. На рис. 2 показана зависимость стандартных энтальпий реакций диссоциации моногидридов 19 металлов, в том числе NiH и MoH. Энтальпия диссоциации NiH ΔH_{298}^0 равна –291 кДж/моль. Значение ΔH_{298}^0 моногидрида молибдена определили методом сравнительного расчета физико-химических свойств [11]. Из рис. 2 следует, что энтальпия диссоциации ΔH_{298}^0 моногидрида молибдена MoH при атомном радиусе $r_{Mo} = 0.145$ нм [12] составляет –254 кДж/моль.

Как отмечалось выше [8], стандартные потенциалы никеля и молибдена электроотрицательны ($E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0.257$ В, $E_{Mo^{3+}/Mo}^0 = -0.200$ В) и значения их близки между собой. Следовательно, потенциал электрохимического осаждения никель-

молибденового сплава также отрицателен. Поэтому на поверхности вращающегося дискового катода могут протекать как химические Ох-Red-реакции, так и электрохимические:



Устанавливающийся стационарный потенциал никелевого электрода, модифицированного молибденом с образованием сплава, с увеличением температуры до 328 К сдвигается в электроотрицательную сторону: при 298 К $E_{ст} = -0.683$; при 308 К — –0.854; при 318 К — –0.956; при 328 К — –1.035 В. Дальнейшее повышение температуры приводит к смещению стационарного потенциала в сторону более положительных значений: $E_{ст} = -0.960$ В при температуре 338 К. Полученная зависимость $E_{ст}-T$ приведена на рис. 3. Видно, что зависимость $E_{ст}-T$ в области температур 298–318 К (участок А–Б) линейна с угловым коэффициентом $dE/dT = 0.0086$ В/К. При дальнейшем повышении температуры при 322 К зависимость отклоняется от линейности, проходит через максимум при 326 К (участок Б–В) и затем сдвигается в область более положительных потенциалов (участок В–Г).

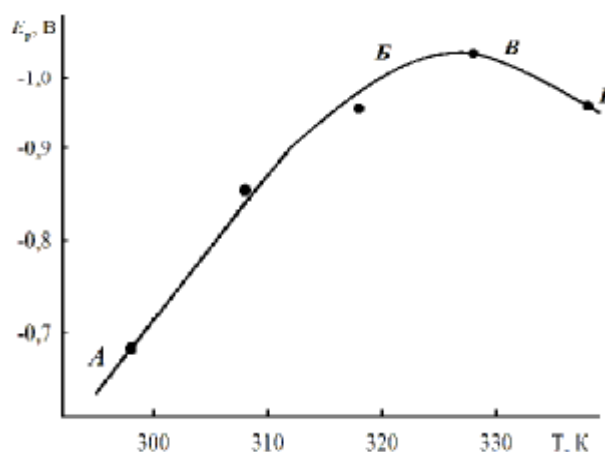
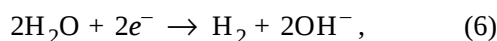


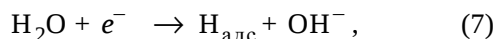
Рис. 3. Зависимость стационарного потенциала никель-молибденового электрода (отн. х.с.э.) от температуры.

Следует отметить, что параллельно реакциям (3)–(5) протекает двухстадийный процесс образования молекулярного водорода:



включающий две последовательные одностадийные реакции.

Первая стадия отвечает реакции Фольмера:

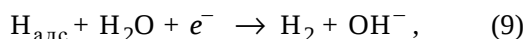


в ходе которой образуется адсорбированный на модифицированном молибдене электроде (ММЭ) атомарный водород $\text{H}_{\text{адс}}$. Перенапряжение выделения водорода на ММЭ определяется по уравнению Батлера–Фольмера [13]:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{БФ}} nF} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{БФ}} nF} \lg i_{\text{к}}, \quad (8)$$

где $\alpha_{\text{БФ}}$ — коэффициент переноса заряда в реакции Батлера–Фольмера; i_0 — ток обмена; $i_{\text{к}}$ — плотность катодного тока; остальные обозначения имеют общепринятые значения; $n=1$ — число электронов, участвующих в катодной реакции электровосстановления молекулы воды с образованием $\text{H}_{\text{адс}}$.

Вторая стадия — необратимая реакция электрохимической десорбции атомарного водорода, протекающая с образованием молекулярного водорода и называемая реакцией Я. Гейровского:

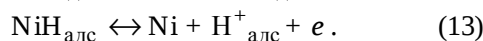
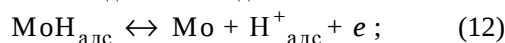
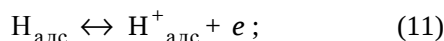


которая в нашем случае является скоростью определяющей.

Для расчета перенапряжения выделения водорода, которое определяется уравнением [2, 3]:

$$\eta_{\text{H}_2} = E_{\text{равн}} - E_i, \quad (10)$$

где E_i — потенциал поляризованного никелевого электрода, модифицированного молибденом; $E_{\text{равн}}$ — равновесный потенциал данного электрода, необходимо знать значение $E_{\text{равн}}$. На поверхности Ni–Mo-электрода в отсутствие внешнего тока равновесный потенциал $E_{\text{равн}}$ должен определяться термодинамическим уравнением Нернста. В данном случае можно говорить о протекании на поверхности модифицированного электрода не менее трех анодных реакций:



Поэтому бестоковый электродный потенциал следует рассматривать как стационарный $E_{\text{ст}}$. Наглядно участие анодных реакций в катодном процессе видно из хода ПК (рис. 1). Однако скорость анодных реакций (12) и (13) мала и для расчета величин перенапряжения выделения водорода $E_{\text{ст}}$ рассматриваем как $E_{\text{равн}}$.

Полученные величины перенапряжения реакции выделения H_2 (η_{H_2}) при температурах 298–338 К приведены на рис. 4. Видно, что графики за-

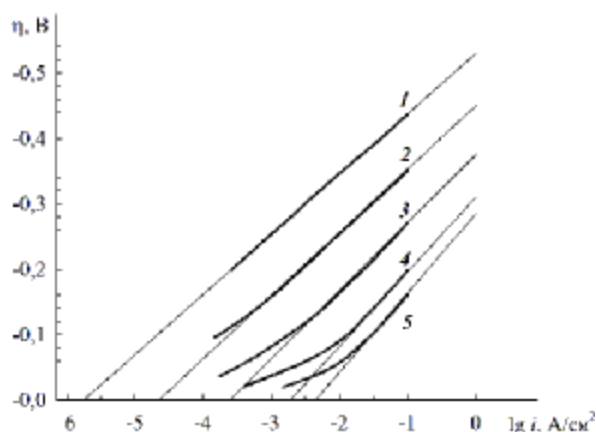


Рис. 4. Зависимость перенапряжения выделения водорода на вращающемся никелевом электроде, модифицированном сплавом Ni–Mo, от температуры (К): 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328; 5 – 338.

висимости $\eta_{\text{H}_2} - \lg i_{\text{к}}$ имеют четко выраженные прямолинейные участки, описываемые уравнением Гейровского [13]:

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{Г}} nF} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{Г}} nF} \lg \theta + \frac{2.303RT}{\alpha_{\text{Г}} nF} \lg i_{\text{к}}, \quad (14)$$

где $\alpha_{\text{Г}}$ — коэффициент переноса электронов, участвующих в реакции электрохимической десорбции атомарного водорода по механизму Гейровского; i_0 — ток обмена, А/см²; n — число электронов, принимающих участие в данной реакции; θ — степень заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода при $i > 0$.

Рассчитанные кинетические параметры (коэффициенты переноса, угловые коэффициенты ПК, токи обмена (А/см²)) и величины перенапряжения РКВ водорода приведены в таблице.

Из таблицы видно, что угловые коэффициен-

Кинетические параметры реакции выделения водорода на никелевом электроде, модифицированном сплавом никель—молибден, при температуре 298—338 К *

T, K	α_i	$b_k^{эксп}, В$	$b_k^{теор}, В$	$\Delta b_k, \%$	$i_0 \cdot 10^5, А/см^2$	$\eta_{H_2}, В$ при $i_k = 1 А/см^2$
298	0.64	0.092	0.118	22.0	0.18	0.530
308	0.62	0.099	0.122	18.8	2.24	0.461
318	0.59	0.107	0.126	15.1	25.12	0.384
328	0.57	0.114	0.130	12.3	190.5	0.310
338	0.57	0.117	0.134	12.7	446.7	0.276

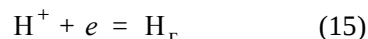
* $\eta_{H_2}^0 = 1.460 В$.

ты $b_k^{эксп}$ меньше теоретических значений для исследованных температур. Различие в значениях этих коэффициентов уменьшается с увеличением температуры.

Коэффициенты переноса электрона реакции выделения водорода, рассчитанные исходя из значений угловых коэффициентов при условии протекания одноэлектродного процесса, $\alpha_i > 0.5$. Согласно классической теории электрохимии для случая симметричного “активированного барьера” $\alpha_i = 0.5$ [13]. Превышение $\alpha_i = 0.5$, казалось бы, свидетельствует о значительном вкладе в кинетику электродного процесса диффузионной составляющей. Для электродного процесса, протекающего полностью под диффузионным контролем, коэффициент переноса электрона должен быть равен единице ($\alpha_i = 1$) [13]. В данном случае при повышении температуры от 298 до 338 К, как видно из таблицы, α_i уменьшается от 0.64 до 0.57. Нам представляется, что, поскольку скорость вращения электрода составляла 980 об/мин, диффузионная составляющая должна отсутствовать и, следовательно, коэффициент переноса заряда при катодном восстановлении водорода $\alpha_i = 0.5$.

Зависимость b_k от температуры обусловлена адсорбционными свойствами атомарного водорода, образующегося при катодной поляризации Ni—Мо-электрода и электронными свойствами никель-молибденового сплава [2]. Поверхность Ni—Мо-электрода в щелочном растворе электролита, если исходить из значений потенциала нулевого заряда ($E_{H_2}^{Ni}$) никеля ($E_{H_2}^{Ni} = -0.250 В$ [14]) и молибдена ($E_{H_2}^{Mo} = -0.300 В$ [14]), заряжена отрицательно. Поэтому на поверхности Ni—Мо-электрода адсорбируются индуцированные протоны моле-

кулы воды [15], а также из-за высокой восстановительной и реакционной способности атомарного адсорбированного водорода (потенциал реакции



E_H равен $-2.1065 В$ [16]), образуются промежуточные продукты — гидриды молибдена и никеля [17—23]. Это приводит к тому, что число электронов n , участвующих в реакции, перенапряжение которой определяется по уравнению Тафеля

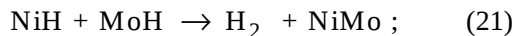
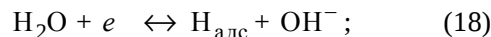
$$\eta_{H_2} = \frac{2.303 RT}{\alpha_T n F} \lg i_0 + \frac{2.303 RT}{\alpha_T n F} \lg i_k \quad (16)$$

и, как следует из формулы

$$n = \frac{2.303 RT}{\alpha b_k F}, \quad (17)$$

составляет 1.14—1.28 в зависимости от температуры. Как следствие, значения угловых коэффициентов графиков зависимости перенапряжения реакции катодного выделения водорода от плотности тока $\eta_{H_2} - \lg i_k$ имеют меньшие значения, чем они должны быть при условии $n=1$ и $\alpha=0.5$.

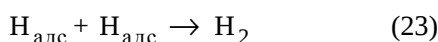
Уравнение Тафеля (16) формально подобно уравнениям Батлера—Фольмера (8) и Гейровского (14), однако в отличие от них описывает реакцию, в которой число участвующих электронов $n > 1$. Процесс катодного выделения водорода, в зависимости от электрокаталитических свойств поверхности модифицированного катода (в данном случае NiMo), может протекать как по реакции молибдизации адсорбированного атомарного водорода с n , значительно меньшим двух ($n=1.14—1.28$), так и по схеме образования гидридов MoH и NiH с компонентами матрицы электрода в соответствии с уравнениями:



Поэтому из-за связывания атомарного водорода в гидриды, а также вследствие протекания химической реакции (21), которая фактически представляет собой химическую реакцию рекомбинации водорода моногидридов никеля NiH и мо-

либдена MoH, угловые коэффициенты ПК b_k в координатах $\eta_{H_2} - \lg i_k$, как показано в таблице, имеют меньшие значения, чем расчетные по уравнениям Гейровского.

Подобный электрохимический механизм реакции катодного выделения (РКВ) водорода на электроде из интерметаллида MoPt₃ (электрокатализатор), был исследован авторами [24]. Интерметаллид MoPt₃ синтезировали плавлением в электрической дуговой печи в атмосфере аргона из чистых Mo и Pt. В этом случае первая стадия РКВ водорода включала сорбцию частиц H_{адс} на электроде по реакции Фольмера. Образование молекулярного водорода на второй стадии проходило по реакции Тафеля:



и по реакции электрохимической десорбции Гейровского (9) с $n > 1$.

Из рис. 4 и таблицы видно, что токи обмена РКВ водорода сильно зависят от температуры и увеличиваются с ростом температуры, например, при 338 К (65 °С) значение i_0 равно $4.467 \cdot 10^{-3}$ А/см², то есть близко к значениям, характерным для благородных металлов [2].

Из температурной зависимости токов обмена, приведенных на рис. 5, была рассчитана энергия активации РКВ водорода (E_a), которая оказалась равной 169.56 кДж/моль. Полученное значение свидетельствует, что скорость реакции выделения водорода на модифицированном молибдене никелевом электроде определяется кинетическими ограничениями.

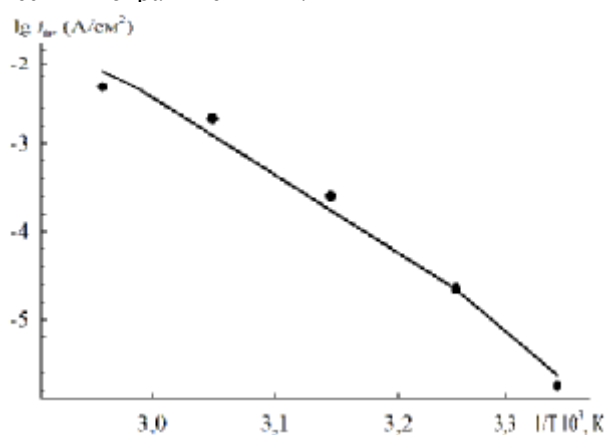


Рис. 5. Определение энергии активации реакции выделения водорода на вращающемся никелевом катоде, модифицированном сплавом Ni—Mo, температурно-кинетическим методом.

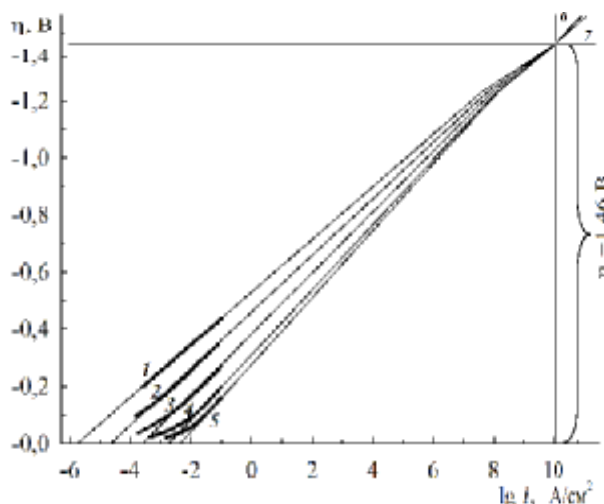


Рис. 6. Определение предельного перенапряжения выделения водорода из 30 %-го раствора КОН на вращающемся никелевом катоде, модифицированном сплавом Ni—Mo, при температурах (К): 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328; 5 – 338; 6 – величина плотности тока, при которой система переходит в безактивационную область; 7 – величина предельного перенапряжения при выделении водорода из воды щелочного электролита.

Следует остановиться еще на одном экспериментальном факте. Как видно из рис. 4, с ростом перенапряжения η_{H_2} зависимость плотности тока от температуры уменьшается. При некотором значении $\eta_{H_2}^0$, которое определяется точкой пересечения экстраполированных прямолинейных участков ПК в координатах $\eta_{H_2} - \lg i_k$, приведенных на рис. 6, и называется предельным, влияние температуры на скорость процесса исчезает. Согласно данным работ [25] и [26] при достижении предельного перенапряжения $\eta_{H_2}^0 = 1.46$ В электрохимическая система переходит в безактивационную область. Из рис. 6 видно, что при достижении $\eta_{H_2} = \eta_{H_2}^0$ ПК может размещаться как параллельно оси ординат (перенапряжений) (рис. 6, кривая 6), так и параллельно оси абсцисс (токов) (кривая 7).

Таким образом, исследованы закономерности катодного выделения водорода на вращающемся дисковом электроде с нанесенным электролизом никель-молибденовым сплавом. Определены угловые коэффициенты зависимости $\eta_{H_2} - \lg i_k$, коэффициенты переноса, токи обмена и рассчитана энергия активации. Определено предельное перенапряжение реакции выделения водорода, равное 1.46 В. Обнаружена сложная температурная

зависимость α_i и b_k , обусловленная адсорбционными свойствами атомарного водорода и образованием при катодной поляризации никель-молибденового электрода моногидридов никеля (NiH) и молибдена (MoH), а также электронными свойствами поверхности исследуемого сплава.

РЕЗЮМЕ. Досліджено закономірності виділення водню з води у 30 %-му розчині КОН на нікелевому електроді, що обертається, модифікованому сплавом Ni—Mo. Визначено кутові коефіцієнти залежностей η_{H_2} —lg i_k , коефіцієнти переносу електрона та струми обміну реакції виділення водню при температурах 298, 308, 318, 328 та 338 К. Експериментальні значення кутових коефіцієнтів поляризаційних кривих (ПК) свідчать про перебіг як реакції електрохімічної десорбції за участю гідридів NiH та MoH, так і хімічної реакції рекомбінації водню моногідридів компонентів катоду з утворенням водню. Виявлено складну температурну залежність коефіцієнтів переносу α_i та кутових коефіцієнтів b_k , обумовлену адсорбційними властивостями атомарного водню моногідридів нікелю та молибдену, що утворюються при катодній поляризації нікель-молибденового електрода, та електронними властивостями цього сплаву. По температурній залежності струмів обміну розраховано значення енергії активації процесу E_i , яке дорівнює 169.56 кДж/моль, що свідчить про кінетичний контроль швидкості катодного виділення водню.

SUMMARY. The regularities of the electrochemical reaction of hydrogen evolution from water in a 30 % solution of KOH at a rotating nickel disk electrode, modified by Ni—Mo alloy, have been studied. The angular coefficients of relations η_{H_2} —lg i_k , electron transfer coefficients and exchange currents of hydrogen evolution reaction have been determined. The experimental angular coefficients values of polarization curves (PC) indicates occurrence of both an electrochemical desorption reaction with the participation of NiH and MoH hydrides and a chemical recombination reaction of monohydride hydrogen of cathode constituents to form hydrogen. A complex temperature dependence of transfer coefficients α_i and angular coefficients b_k , which are due to adsorption properties of atomic hydrogen, monohydrides of nickel and molybdenum, which are formed on cathodic polarization of nickel-molybdenum electrode, and to electronic properties of this alloy has been discovered. On the basis of the temperature dependence of exchange currents the activation energy of this reaction ($E_i = 169.56$ kJ/mol) has been calculated, which indicates kinetic control of hydrogen evolution reaction rate.

1. Stojic D.L., Sovilj S.P., Marceta M.P. et al. // J. Power Sources. -2003. -**118**, № 12. -Р. 315—319.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика

- и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
3. Козин Л.Ф., Гайдин А.В. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 5. -С. 37—42.
4. Birry L., Lasi A. // J. Appl. Electrochem. -2004. -**34**, № 7. -Р. 735—749.
5. Хансен М., Андурко К. Структуры двойных сплавов. -М: Металлургиздат, 1962. -Т. 2.
6. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. -М: Металлургия, 1970. -Т. 2.
7. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. -М: Металлургия, 1973.
8. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard Electrode Potentials. -New York: John Wiley and Sons, 1978.
9. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Чепелева С.А., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия. -2005. -**41**, № 1. -С. 83—90.
10. Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электролитические сплавы. -М.: Машгиз, 1962.
11. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. -М.: Наука, 1965.
12. Вайнштейн В.К., Фридкин В.М., Иденбом В.Л. Современная кристаллография. -М: Наука, 1979. -Т. 2.
13. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М: Мир, 2003.
14. Хейфец В.Л., Красиков Б.С., Ротинян А.Л. // Электрохимия. -1970. -**6**, вып. 7. -С. 916—924.
15. Козин Л.Ф., Машкова Н.В. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 10. -С. 106—115.
16. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
17. Gafarian M., Mahjani M.G., Hosseini M. // Electrochemistry at the Turn of the millennium: 5-st. Annu. ISE Meet. Warsaw, 3-8 Sept., 2000. -Warsaw, 2000.
18. Шавкунов С.П., Толкачев А.Б. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 7. -С. 805—811.
19. Conway B.E., Tilak B.V. // Electrochim. Acta. -2002. -**47**, № 22—23. -Р. 3571—3594.
20. Shih Ren-Jai, Oliver Su.Y., Perng Tsong P. // J. Electrochem. Soc. -2005. -**152**, № 8. -Р. A1479—A1482.
21. Кузнецов В.В., Калинкина А.А., Пишеникина Т.В., Балабаев В.В. // Электрохимия. -2008. -**44**, № 12. -С. 1449—1457.
22. Fan C., Piron D.L., Slebo A., Paradis P. // J. Electrochem. Soc. -1994. -**141**, № 2. -Р. 382—387.
23. Hu C.-C., Weng C.-Y. // J. Appl. Electrochem. -2000. -**30**, № 4. -Р. 499—506.
24. Jarsic J., Vracar Lj., Neophytides S.G., Kzstajic N.I. // New Mater. Electrochem. Syst. -2004. -**7**, № 3. -Р. 205—212.
25. Городынский А.В. Вольтамперометрия: Кинетика стационарного электролиза. -Киев: Наук. думка, 1988.
26. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975.

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

Поступила 15.07.2009

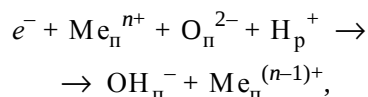
О.А. Стадник, Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, Л.И. Железнова

**СОСТАВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА**

Исследован состав оксидных соединений молибдена, синтезированных электрохимическим методом. Методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии установлено, что полученные соединения являются оводненными оксидами молибдена.

В качестве электродных материалов в химических источниках тока (ХИТ) используются различные материалы — оксиды металлов, халькогениды, некоторые полимерные материалы. Целесообразно остановиться на материалах оксидного характера, поскольку они более экономичны, экологичны, а также удобнее в эксплуатации. При выборе оксидного соединения на роль катодного материала ХИТ необходимо учитывать, что изменение его объема в результате внедрения иона Li^+ или H^+ не должно превышать увеличения кристаллической решетки на 16—20 %. Если эта величина больше 20 %, то внедрение иона происходит необратимо [1]. Это явление особенно важно в случае вторичного ХИТ, где внедрение протона или лития в кристаллическую решетку должно быть максимально обратимым. В оксидных системах с разупорядоченной структурой процессы разряда-заряда протекают значительно быстрее, то есть скорость массопереноса существенно выше и сам процесс является более обратимым. Это показано на примерах работы оксидных соединений марганца, хрома, меди в качестве катодных материалов [2, 3].

Нами разработан электрохимический способ синтеза оксидных соединений молибдена с разупорядоченной структурой. Активность соединения определяется наличием в его составе редокс-систем $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{(n-1)+}$, которые закреплены гидроксидными группами [4], выражающими степень дефектности структуры соединения и могут служить мерой его электрохимической активности. Гидроксидные группы образуются в процессе электрохимической реакции перехода протонов через границу раздела оксид/раствор по уравнению [5]:



где $\text{Me}_\text{п}^{n+}$, $\text{Me}_\text{п}^{(n-1)+}$, $\text{O}_\text{п}^{2-}$ и $\text{OH}_\text{п}^-$ — соответственно ионы металла, $\text{O}_\text{п}^{2-}$ и $\text{OH}_\text{п}^-$, находящиеся в поверхностном слое кристаллической решетки оксида, а $\text{H}_\text{р}^+$ — ионы H^+ в растворе.

Цель данного исследования — определение состава оксидных соединений молибдена, синтезированных электрохимическим методом из водных фторсодержащих электролитов.

Оксидные соединения молибдена получали в виде порошков на пластине из нержавеющей стали марки Х18Н10Т из электролитов состава, г·л⁻¹: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 10; HF — 1–4.

Условия электролиза: комнатная температура (18—25 °С); плотность тока — 0.25–0.5 А·дм⁻², время электролиза — 30 мин. После электролиза катод трижды промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Анализ состава соединений проводили атомно-адсорбционным методом и с помощью энергодисперсного микроскопа JSM 6490 LV.

Дериватографиметрические измерения выполняли на приборе Q-1500^oD системы Paulik–Erdey в интервале температур 20—500 °С со скоростью нагрева 5 °/мин в платиновом тигле с эталоном Al_2O_3 . Навеска образца составляла 380 мг.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре Specord M-80 в области 250—4000 см⁻¹ в виде таблеток с KBr. Прессование проводилось без вакуумирования.

Вид полученного осадка и его состав приведены на рис. 1 и в таблице. Из их данных следует, что основными компонентами соединения являются молибден и кислород. Обнаружены также небольшие количества примесей фтора и кальция, сорбированных оксидом из электролита при его получении. Общее содержание молибдена в осадке определяется концентрацией HF в электролите (рис. 2). Увеличение количества фтористоводородной ки-

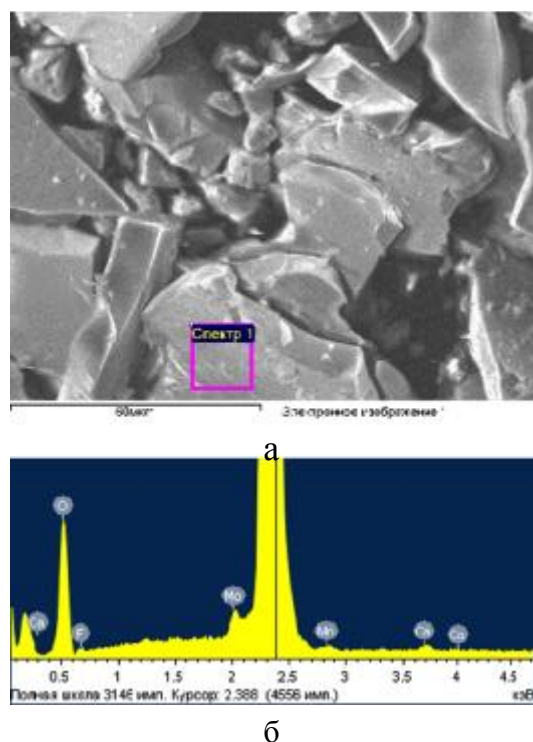


Рис. 1. Электронная микрофотография (а) и данные электронного микрозондового анализа (б) оксидного соединения молибдена, синтезированного электрохимическим методом.

Состав осадка по спектральным данным рис. 1

Элемент	Весовой	Атомный	Соединение
	%		
F _K	1.04	1.95	
Ca _K	0.37	0.32	CaO (0.51 %)
Mo _L	65.62	24.35	MoO ₃ (98.45 %)
O	32.97	73.38	
Итоги	100.0		

слоты в электролите приводит к уменьшению металла в осадке.

Термогравиметрический анализ показал наличие эндотермических эффектов при температурах 65, 172, 284 и 337 °С (рис. 3). Эндотермический эффект при низкой температуре обусловлен потерей сорбированной воды оксидного соединения. Потеря массы в этих условиях составляет 5.8 %. Это соответствует 1.2 молекулы воды. Эндотермические эффекты, наблюдаемые при 172, 284 и 337 °С, связаны с удалением гидроксидных групп из объема

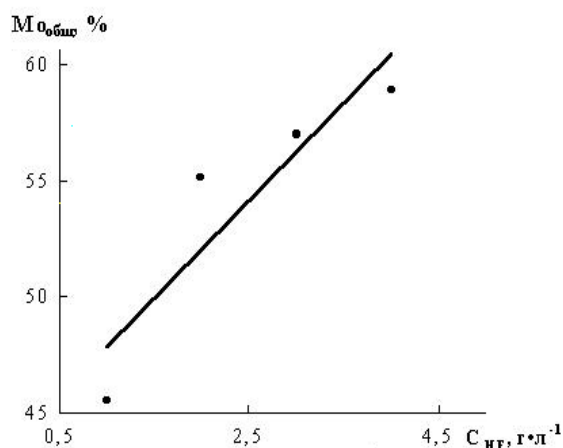


Рис. 2. Зависимость содержания молибдена в осадке от концентрации лиганда в электролите.

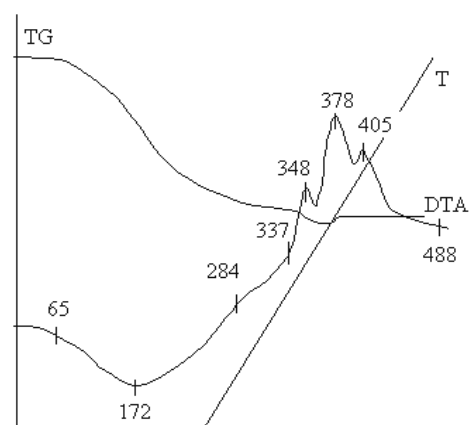


Рис. 3. Дериватограмма оксидного соединения молибдена.

образца. Общая потеря массы образца в температурном интервале 65—337 °С равна 12.3 %, что соответствует 2.6 молекулы воды.

Экзоэффекты в температурном интервале 337, 435 объясняются структурными преобразованиями оксидного соединения. Прирост массы при этом составляет 1.1 %, что обусловлено присоединением кислорода воздуха при нагревании.

Данные ИК-спектров согласуются с результатами термогравиметрии. ИК-спектр исследуемого соединения приведен на рис. 4. Его анализ показал наличие молекул воды и гидроксогрупп. Так, широкая интенсивная полоса поглощения в области 3700 см⁻¹ соответствует ν_{H₂O} молекул воды, а полоса при 3300 см⁻¹ — химически связанным гидроксогруппам. Подтверждением этому вы-

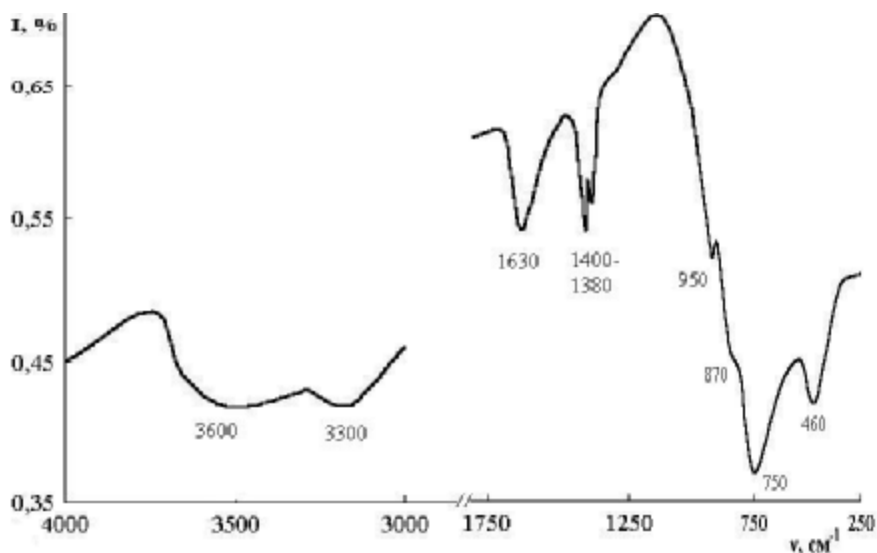


Рис. 4. ИК-спектр оксидного соединения молибдена.

воду является наличие в ИК-спектре полосы при 1630 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям OH^- -групп [6]. Поскольку водный электролит, из которого синтезировано оксидное соединение молибдена, содержит NH_4^+ -ионы, расщепленную полосу при $1400\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ можно от-

нести к $\nu_{\text{NH}_4^+}$ -колебаниям в комплексе оксофторомолибдата аммония [7, 8].

Таким образом, электрохимически синтезированные оксидные соединения молибдена являются оводненными, как и ранее описанные [3], и имеют следующий состав: Mo — 43–59 %, O — 29–45 %, H_2O с гидроксидной группой ~12 %, отвечающий формуле

$\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, где $x = 0.62\text{--}0.78$; $y = 0.57\text{--}3.2$; $z = 0.29\text{--}0.86$. Нестехиометричность состава оксида молибдена, а также его значительная оводненность позволяют сделать заключение о разупорядоченной структуре $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ [9], что свидетельствует о высокой каталитической активности материала [3], в результате чего он может быть рекомендован в качестве катода в различных энергопреобразующих устройствах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено склад оксидних сполук молибдену, синтезованих електрохімічним методом. Методами термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії встановлено, що отримані сполуки є гідратованими оксидами молибдену.

SUMMARY. Composition of the molybdenum oxide compound, synthesized by the electrochemical method has been investigated. By the methods of the thermogravimetry, IR-spectroscopy and electron microscopy has been established, that obtained compounds are hydrated molybdenum oxides.

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. -М.: Энергоиздат, 1992.
2. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Филатов К.В., Гор-

дынский А.В. // Докл. АН. -1992.-№ 11. -С. 136—139.

3. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Стадник О.А., Власенко Н.Е. // Тези конф. Нанорозмірні системи. -НАНСИС 2004, 12–14 жовтня 2004. -Київ. -С. 72.
4. Brenet J.P. // J. Power Sources. -1979. -4, № 2. -Р. 183—186.
5. Луковцев П.Д. // Электрохимия. -1968. -4, № 4. -С. 379—383.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
7. Nygist R.A., Kagel R.O. Infrared spectra of inorganic compound. -New York; London: Acad. Press, 1971.
8. Опаловский А.А., Федотова Т.Д. Гидрофториды. -Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1973.
9. Зломанов В.П. // Сорос. образоват. журн. -2001. -№ 5. -С. 29—35.

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

Поступила 09.09.2009

УДК 543.824

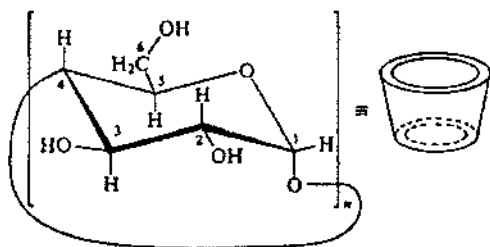
С.В. Рябов, В.В. Бойко, В.І. Бортницький, Т.В. Дмитрієва, Л.В. Кобріна, Ю.Ю. Керча

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОДЕРЖАНИХ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ КОМПЛЕКСІВ ВКЛЮЧЕННЯ СІЛІЛОВАНОГО ПОХІДНОГО β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ З ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ *

Аналіз температурної залежності зміни інтенсивності виділення летких продуктів піролізу сілілірованого похідного β -циклодекстрину (β -ЦД-Si) з 4-нітрофенолом та барвником — нільським блакитним, склад йонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків при різних температурах, їх індивідуальна питома інтенсивність показали можливість одержання у водному середовищі стійких комплексів включення між β -ЦД-Si і 4-нітрофенолом та між β -ЦД-Si і барвником — нільським блакитним. Запропоновані можливі схеми утворення комплексів включення між досліджуваними речовинами.

Останнім часом у джерелах водопостачання виявляють різноманітні органічні сполуки, що входять до складу миючих засобів, косметичних та фармацевтичних препаратів тощо, які негативно впливають на стан здоров'я людини. Низький вміст цих забруднювачів у воді ускладнює їх вилучення традиційними методами водопідготовки, тому актуальним є пошук та створення ефективних сорбентів з добре розвинутою пористою структурою, які можна використовувати для очистки водного середовища. З цієї точки зору увагу науковців привертають циклодекстрини (ЦД) та їх похідні.

Циклодекстрини являють собою циклічні олігомери глюкози, побудовані з α -1,4-зв'язаних залишків D-глюкопіранози [1]. Часто молекулу ЦД відображають як усічений конус, на верхньому вінці (більш широкому) якого розташовані вторинні гідроксильні групи, а на нижньому (вузькому) — первинні (в деяких випадках така форма може значно відхилитися від ідеальної симетрії):



Найбільш розповсюдженими є α -, β - та γ -циклодекстрини, для яких $n = 6, 7$ та 8 глюкопіраноз-

них фрагментів, а розмір їх порожнини становить 0.57, 0.78 та 0.93 нм відповідно, що є оптимальним для утворення стійких комплексів включення з органічними молекулами різних розмірів [2—5]. Атоми водню Н(3) та Н(5) зорієнтовані усередину порожнини молекули, гідроксильні групи — назовні, а завдяки розташуванню електронегативних атомів кисню у середині кільця внутрішня порожнина ЦД має гідрофобний характер, зовнішня частина макроциклу ЦД, навпаки, є гідрофільною.

Для захисту гідроксильних груп ЦД (як правило, в положенні 6, а іноді в положенні 2) часто використовують реакцію сілілювання [6]. Однією з переваг цього процесу є те, що сіліл-етерний зв'язок, який утворюється завдяки цій реакції, має достатньо високу стабільність у широкому інтервалі умов різних хімічних реакцій без ризику його спонтанного зняття.

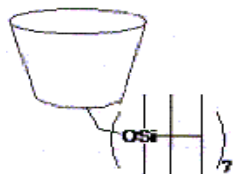
Унікальна будова молекул циклодекстринів та їх здатність утворювати комплекси включення типу гість-хазяїн з різними органічними молекулами (чи їх фрагментами), які комплементарні за розміром та формою внутрішній порожнині ЦД, робить їх перспективними для одержання сорбентів, в тому числі для використання у водному середовищі.

Мета даної роботи — дослідження можливості одержання комплексів включення у воді сілілірованого похідного β -циклодекстрину (β -ЦД) з органічними сполуками, зокрема 4-нітрофенолом та барвником — нільським блакитним.

* Робота виконана за підтримки УНТЦ (проект № 3643).

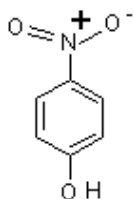
Об'єктами дослідження були:

– сіліліроване похідне β -циклодекстрину — 6-О-диметил(2,3-диметил-2-бутил-силіл)- β -циклодекстрин, який синтезували за методиками, описаними в [6, 7], вміст β -ЦД — 58.35 % :

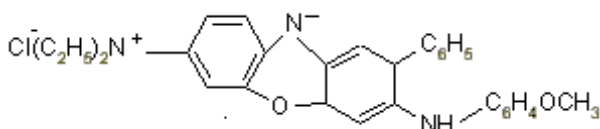


β -ЦД-Si;

– 4-нітрофенол (4-НФ), продукт фірми Merck, ММ 139.11:



– барвник — нільський блакитний (НБ), ММ 485.0:



– зразок 1, одержаний з водного розчину 4-нітрофенолу при додаванні відповідної кількості β -ЦД-Si;

– зразок 2, одержаний з водного розчину нільського блакитного при додаванні відповідної кількості β -ЦД-Si.

Зразки 1 та 2 одержували, додаючи до водних розчинів 4-нітрофенолу та нільського блакитного β -ЦД-Si у мольному співвідношенні, яке становило для системи β -ЦД-Si : 4-нітрофенол = 1:1 та для β -ЦД-Si : нільський блакитний = 1:2. Розчини постійно перемішували при кімнатній температурі протягом двох діб, в подальшому розчинник випаровували і отримані зразки сушили до постійної маси.

Вихідні речовини та одержані зразки досліджували методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який, як відомо, є досить інформативним методом для характеристики складних органічних об'єктів, і дозволяє оцінювати особливості молекулярної будови останніх за складом продуктів їх термодеструкції [8, 9].

Вивчення складу летких продуктів та інтенсивності їх виділення при піролізі досліджуваних зразків проводили на мас-спектрометрі МХ-1321,

який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1—4000. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували впродовж 30 хв при температурі 25 °С безпосередньо у комірці мас-спектрометра. Відкачування піролітичної комірки, підключеної до аналізатора спектрометра, проводили до тиску $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па через вакуумний вентиль та джерело йонів мас-спектрометра. Всі з'єднувальні комунікації, включаючи вакуумний вентиль, обігрівались до температури, яка запобігає конденсації на них продуктів піролізу. Піроліз проводили в умовах лінійно програмованого нагріву в області температур 25—400 °С зі швидкістю нагрівання (6 ± 1) °С/хв. Точність визначення температури зразка ± 1 °С. Для зменшення інерційності піроліз досліджуваних зразків проводили в тонкостінних ампулах з безперервною відкачкою легких фрагментів.

Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження виконували за спеціально розробленою комп'ютерною програмою, яка дозволяє реєструвати інтенсивність кожного газоподібного компонента по інтегральній площі під відповідними піками. Одержані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, що наведені у каталогах [10, 11].

Вивчалась температурна залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів (загальний йонний струм J , ум.од.) термодеструкції досліджуваних зразків, склад йонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків при різних температурах, їх індивідуальна питома інтенсивність, яку відображали в умовних одиницях.

Як видно з рис. 1 (крива 1), виділення летких продуктів при піролізі сілілірованого похідного β -ЦД починається при 100 °С, причому від 150 до 250 °С загальний йонний струм утворення газоподібних компонентів майже залишається незмінним у межах 25 ум.од. (табл. 1). При 150 °С у мас-спектрі β -ЦД-Si реєструється 16 йонних фрагментів, найбільш інтенсивними з яких є леткі компоненти з масовими числами $m/z = 75$ та 149, які за структурою можуть бути віднесені до кремнійвмісних груп β -ЦД-Si (табл. 2), а також леткі з $m/z = 18, 17, 43, 44$, що утворюються внаслідок руйнації глюкопіранозних кілець. Основний процес термодеструкції вихідного β -ЦД-Si відбувається в межах 250—300 °С з максимумом при 280 °С. При цій температурі фіксується 65 йонних фрагментів із загальним йонним струмом їх виділення 246 ум.од. (табл. 1).

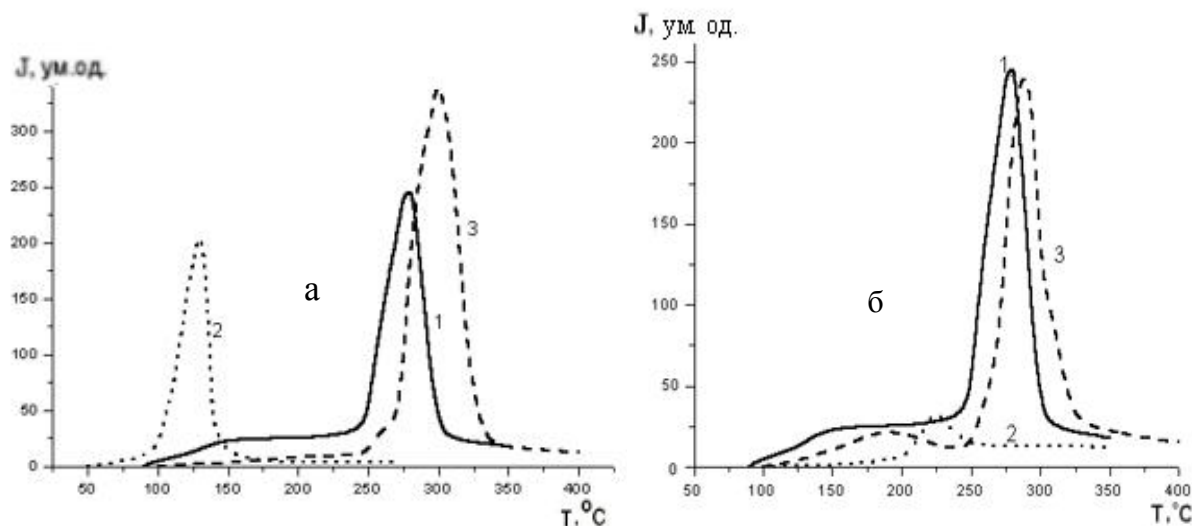


Рис. 1. Температурна залежність загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: *а* — 1 — β -ЦД-Si, 2 — 4-нітрофенолу, 3 — зразок 1 (β -ЦД-Si : 4-нітрофенол = 1:1); *б* — 1 — β -ЦД-Si, 2 — нільського блакитного, 3 — зразок 2 (β -ЦД-Si + нільський блакитний).

Т а б л и ц я 1

Температура розкладання (T), загальний йонний струм (J) та кількість йонних фрагментів (K) при піролізі сілілірованого похідного β -циклодекстрину, 4-нітрофенолу, нільського блакитного та комплексів включення сілілірованого похідного β -циклодекстрину з 4-нітрофенолом (1:1) та нільським блакитним (1:2)

Об'єкт дослідження	T , °C	J , ум.од.	K , од.
β -ЦД-Si	150	25	16
	280	246	65
4-Нітрофенол	130	205	32
Нільський блакитний	220	28	11
β -ЦД-Si + 4-нітрофенол (зразок 1)	300	340	61
β -ЦД-Si + нільський блакитний (зразок 2)	200	21	7
	290	242	25

У мас-спектрі даного об'єкту дослідження при 280 °C найбільшу питому інтенсивність мають йонні фрагменти з $m/z = 75$, 117 та 89, що пов'язані з деструкцією сілілірованих блоків (табл. 2). Далі по інтенсивності реєструються піки легких компонентів з $m/z = 18$, 43 та 73, 31 та 84, які є продуктами розпаду глюкопіранозних кілець. Таким чином, при піролізі сілілірованого похідного β -ЦД у вакуумі відбувається руйнування як кремнійвмісних груп β -ЦД-Si, так і глюкопіранозних кілець циклодекстрину.

4-Нітрофенол, як показано на рис. 1, *а* (крива

2), розкладається в діапазоні температур 100—140 °C з максимумом загального йонного струму ($J=205$ ум.од.) при 130 °C (табл. 1). У мас-спектрі цієї речовини при даній температурі реєструються 32 йонних фрагмента, з яких найбільшу питому інтенсивність мають нітрофенол ($m/z=139$) та циклопентадієнілкатіон ($m/z=65$).

Аналіз температурної залежності виділення летких продуктів термодеструкції зразка 1 (β -ЦД-Si : 4-нітрофенол = 1:1) (рис. 1, *а*, крива 3) показує, що даний об'єкт дослідження зберігає термостабільність до 250 °C, тобто до цієї температури майже не відбувається виділення летких компонентів. У порівнянні з β -ЦД-Si максимум виділення газоподібних компонентів зміщується на

20 °C у більшу сторону, при цьому загальний йонний струм підвищується майже на 100 ум.од. (табл. 1). Між тим питома інтенсивність йонних фрагментів, які можна віднести до глюкопіранозних кілець циклодекстрину (від $m/z=17$ до $m/z=60$), або зменшується на 20—50 % (для легких фрагментів з $m/z=17$, 18, 28, 29, 31, 32, 44, 60), або майже не змінюється (для легких фрагментів з $m/z=39$, 41, 43, 45, 53) (табл. 2). В той же час спостерігається підвищення в 1.1—1.5 рази питомої інтенсивності легких компонентів, які можна віднести до кремнійвмісних фрагментів ($m/z=75$,

Т а б л и ц я 2

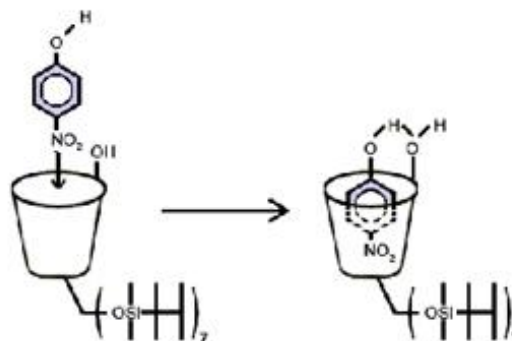
Вірогідний склад йонних фрагментів та інтенсивність їх виділення (I) при піролізі в мас-спектрах β -ЦД-Si, 4-нітрофенолу, нільського блакитного та комплексів включення сілірованого похідного β -циклодекстрину з 4-нітрофенолом (1:1) та нільським блакитним (1:2)

m/z	Йонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.					
		β -ЦД-Si	4-НФ	β -ЦД-Si + 4-НФ	НБ	β -ЦД-Si + НБ	
		280 °C	130 °C	300 °C	220 °C	200 °C	290 °C
15	CH_3^-	1.19	—	0.82	—	—	0.09
16	CH_4^-	—	—	—	1.13	—	—
17	$\text{OH}^-, \text{NH}_3^-$	1.13	—	1.08	1.85	0.12	0.15
18	H_2O	7.27	0.37	6.50	2.45	1.85	2.21
29	$-\text{C}_2\text{H}_5, \text{CHO}$	2.04	0.13	1.28	—	—	0.45
31	$-\text{CH}_2\text{OH}$	3.23	—	2.21	—	—	0.73
36	HCl	—	—	—	1.15	—	—
39	C_3H_3	0.34	7.76	0.42	—	—	—
41	C_3H_5	2.19	—	2.30	—	—	0.58
43	$\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{CHO}$	5.56	—	5.45	—	—	1.39
44	$\text{CO}_2, \text{CH}_3\text{CHO}, \text{CH}_2\text{CHOH}$	1.61	—	1.55	—	—	0.15
53	C_4H_5	—	1.96	—	—	—	—
59	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	2.68	—	2.87	—	—	0.58
60	$\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	0.57	—	0.42	—	—	0.03
63	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	—	1.96	—	—	—	—
65	Циклопентадієніл-катіон	—	8.94	—	—	—	—
69	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$	1.23	—	2.05	—	—	0.19
73	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	4.27	—	4.33	—	—	0.85
	O						
75	$\text{OH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2^-, -\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	12.62	—	14.31	—	1.29	3.88
81	C_6H_9	—	1.72	0.10	—	—	—
84	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	2.97	—	4.86	—	0.24	0.46
89	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	3.56	—	3.76	—	—	0.54
103	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.03	—	1.13	—	—	—
109	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	—	2.96	—	—	—	—
117	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	10.17	—	10.71	—	—	1.68
139	4-нітрофенол	—	10.09	—	—	—	—

117, 103, 59, 89). Слід відмітити відсутність у мас-спектрі зразка 1 при температурі 300 °C йонних фрагментів, що характерні для 4-нітрофенолу, а саме легких фрагментів з $m/z=53, 63, 65, 109, 139$ (табл. 2). Аналізуючи дані ПМС, можна припустити, що молекули 4-НФ (“гостя”), міцно зв’язуючись з порожниною β -ЦД (“хазяїном”), вірогідно, послаблюють зв’язки $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$, що і приводить до підвищення питомої інтенсивності сілійних фрагментів у мас-спектрі зразка 1.

Таким чином, одержані результати можна трактувати як наявність стійкого комплексу включення β -ЦД-Si з 4-НФ, що утворився, очевидно, за уча-

стю гідроксилів верхнього вінцю макроцикла β -ЦД-Si згідно зі схемою:



У свою чергу, термодеструкція барвника нільського блакитного відбувається в діапазоні температур 200—250 °С з максимумом загального йонного струму виділення летких продуктів при температурі 220 °С (рис. 1, б, крива 2). При цій температурі утворюються 11 йонних фрагментів з невеликим загальним йонним струмом 28 ум.од. (табл. 1). У мас-спектрі цієї речовини, знятому при даній температурі, найбільш інтенсивними є піки, які, виходячи з будови НБ, належать воді ($m/z=18$), гідроксилам або аміаку ($m/z=17$), хлористому водню ($m/z=36$) та метану ($m/z=16$) (табл. 2).

Термограма зразка 2 (β -ЦД-Si з нільським блакитним) відрізняється наявністю двох температурних областей газовиділення: перший при 150—225 °С (з максимумом при 200 °С) та другий при 250—325 °С (з максимумом при 290 °С) (рис. 1, б, крива 3). При цьому на першому максимумі виділяється всього 7 летких продуктів із загальним йонним струмом 21 ум.од. (табл. 1). Основним продуктом піролізу в першій температурній області є вода ($m/z=18$), далі за інтенсивністю йде продукт з $m/z=75$, який відповідає кремнійорганічному фрагменту β -ЦД-Si, третім за інтенсивністю є легкий компонент з $m/z=84$, який, очевидно, можна ідентифікувати як циклопентанон (табл. 2). Тобто в даному температурному діапазоні реєструються газоподібні продукти, що характерні для мас-спектру β -ЦД-Si.

У порівнянні з вихідним β -ЦД-Si другий температурний максимум виділення легких фрагментів при піролізі зразка 2 зміщується на 10 °С у бік вищих температур. Водночас кількість йонних фрагментів, що утворюються при температурі максимуму (тобто при 290 °С), зменшується в 2.6 рази (табл. 1). Одержані результати можуть свідчити про більш міцні нековалентні зв'язки в зразку (β -ЦД-Si з НБ) у порівнянні з вихідним β -ЦД-Si. Слід відзначити відсутність у мас-спектрі хлористого водню, який є характерним для мас-спектру НБ.

Перелік 10 найбільш інтенсивних йонних фрагментів, які зареєстровані в мас-спектрах β -ЦД-Si при 280 °С, та зразка 2 при 290 °С практично однаковий. Між тим, як видно з табл. 3, питома інтенсивність летких продуктів у мас-спектрі зразка 2 набагато нижча, ніж в мас-спектрі β -ЦД-Si, причому незалежно від деструкції якого типу фрагментів β -ЦД-Si (глюкопіранозних кілець чи кремнійвмісних груп) вони утворились.

Аналізуючи наведені вище дані, можна при-

Т а б л и ц я 3

Питома інтенсивність йонних фрагментів (I) у мас-спектрах β -ЦД-Si та зразка 2 (β -ЦД-Si з нільським блакитним)

m/z	I , ум.од.		Показник зменшення $I_{\beta\text{-ЦД-Si}}/I_{\text{зразок 2}}$
	β -ЦД-Si, 280 °С	Зразок 2, 290 °С	
17	11295	1521	7.43
18	72722	22112	3.29
29	20400	4468	4.57
31	32310	7324	4.41
43	55604	13864	4.01
59	26807	5849	4.58
73	42736	8469	5.05
75	126241	38802	3.25
84	29689	4595	6.46
89	35610	5372	6.63
117	101654	16764	6.06

пустити, що частина молекули нільського блакитного взаємодіє з гідрофобною порожниною сілілірованого β -ЦД, а інша частина НБ утворює зв'язки з кремнійвмісними групами β -ЦД-Si.

Таким чином, одержані результати свідчать про утворення у водному середовищі комплексів включення β -ЦД-Si з такими шкідливими для здоров'я людини органічними сполуками, як 4-нітрофенол та барвник нільський блакитний, і тому можна у подальшому припустити можливість використання сілілірованих похідних β -ЦД для сорбції згаданих токсикантів з водного середовища.

РЕЗЮМЕ. Аналіз температурної залежності інтенсивності виділення летучих продуктів піролізу силілізованого производного β -циклодекстрина з 4-нітрофенолом і красителем нільським голубим, состав ионных фрагментов, которые образуются при терморазложении образцов при разных температурах, их индивидуальная удельная интенсивность показали возможность образования в водной среде стойких комплексов включения между производным β -ЦД и 4-нітрофенолом, а также нільським голубим. Предложены возможные схемы образования комплексов включения между исследуемыми веществами.

SUMMARY. Thermal mass-spectrometry has been employed to investigate a process of thermal destruction of the inclusion complexes of β -cyclodextrin silyl-deriva-

tive with 4-nitrophenol and dye-Nilotic blue, accordingly. The decomposition behavior of both inclusion complexes under programmed temperature rise up to 400 °C has been studied.

1. Szejtli J. Cyclodextrin Technology. -Dordrech: Kluwer, 1988.
2. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -98. -P. 1743—1753.
3. Uekama K., Hirayama F., Irie T. // Ibid. -1998. -98. -P. 2045—2076.
4. Del Valle E.M.M. // Proc. Biochem. -2004. -39. -P. 1033—1046.
5. Shimpi S., Chauhan B., Shimpi P. // Acta Pharm. -2005.

-55, № 2. -P. 139—156.

6. Coleman A.W., Zhang P., Ling C.-C. // Carbohydrate Res. -1992. -224. -P. 307—309.
7. Dittmann H., Scharwachter K., Konig W. // Ibid. -2000. -324. -P. 75—96.
8. Терентьев П.Б. Масс-спектрометрия в органической химии. -М.: Высш. шк., 1979.
9. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
11. Каталог сокращенных масс-спектров. -Новосибирск: Наука, 1981.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 17.06.2009

УДК 678.02:678.664

Т.Л. Малишева, С.В. Головань

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СУМІШАХ ПОЛІВІНІЛХЛОРИД—ПОЛІУРЕТАНОВИЙ ЕЛАСТОМЕР

Досліджено вплив хімічної будови поліуретанових еластомерів на мікрофазову структуру і фізико-механічні властивості бінарних полімерних систем на основі полівінілхлориду в широкому діапазоні складів. Створені композиційні матеріали з підвищеними характеристиками міцності.

Структурні особливості полівінілхлориду і можливість модифікації хлорвмісного полімеру низькомолекулярними, олігомерними та високомолекулярними сполуками дозволяє створювати на його основі композиційні матеріали з широким діапазоном експлуатаційних властивостей [1]. Для поліпшення спеціальних властивостей матеріалу, таких як міцність, зносостійкість, еластичність, стійкість до багаторазових вигинів, в якості полімерного модифікатора використовують поліуретанові термоеластоласти [2]. Відомо [3], що мікрофазова сумісність полімерних компонентів у бінарній системі істотно залежить від хімічної будови поліуретанових еластомерів (ПУ). ПУ, синтезовані на основі олігоетерів, термодинамічно несумісні з хлорвініловим полімером і мікрогетерогенні композити характеризуються низькою міцністю в усьому діапазоні складів, що значно обмежує області їх застосування. Одним з ефективних методів поліпшення сумісності компонентів у бінарних полімерних сумішах та регулювання їхніх фі-

зико-механічних властивостей є введення в макроланцюг гомополімерів активних полярних груп, між якими утворюються різні міжмолекулярні взаємодії. Формування фізичної сітки водневих зв'язків у таких системах приводить до підвищення міжфазної адгезії, зменшення ступеня мікрофазового розділення компонентів і покращення деформаційно-механічних властивостей композитів.

Метою даного дослідження є встановлення впливу хімічної будови поліуретанових еластомерів на мікрофазову структуру і фізико-механічні властивості бінарних полімерних систем на основі полівінілхлориду в широкому діапазоні складів.

Поліуретановий еластомер ПУ-1 синтезували на основі олігооксипропіленгліколю молекулярної маси 1000 (ОПГ) і толуїлєндіізоціанату (суміш 2.4 та 2.6 ізомерів ТДІ у співвідношенні 65:35) у масі за температури 353—358 К. Поліуретансечовини (ПУМ) з різною концентрацією жорстких сегментів ($C_{ж.с.}$) у ланцюзі отримували на основі

© Т.Л. Малишева, С.В. Головань, 2009

Т а б л и ц я 1

Поліуретанові еластomers

Полімер	$C_{ж.с},$ %	$[\eta],$ м ³ /кг	Густина, $\cdot 10^{-3}$ кг/м ³	G	E_{100}	ξ	$l_{ост}$
				МПа		%	
ПУ-1	—	0.074	1.012	0.2	—	—	—
ПУМ-2	6.5	0.110	1.082	18.0	1.5	1300	40
ПУМ-3	34.0	0.082	1.140	33.0	7.5	500	10
ПУМ-4	4.5	0.085	1.078	5.2	1.3	1380	90
ПУМ-5	25.0	0.090	1.103	19.6	6.8	1100	45

ОПГ, ТДІ та ароматичного подовжувача ланцюга 4,4'-діамінодифенілметану (ПУМ-2, ПУМ-3) або аліфатичного подовжувача ланцюга води (ПУМ-4, ПУМ-5) двостадійним методом у розчині диметилформаміду (ДМФА) за методикою [4]. Вихідні компоненти очищували відповідно до методик для синтезу поліуретанів. Характеристична в'язкість ($[\eta]$) і механічні властивості поліуретанових еластомерів наведені у табл. 1. Використовували полівінілхлорид (ПВХ) марки С-7059М ($M=7 \cdot 10^4$, визначена віскозиметричним методом), концентрація хлору за даними елементного аналізу складала 56.3 %. Хлористий літій (х.ч.) зневоднювали прожарюванням при температурі 823 К. Плівкові матеріали товщиною 200—300 мкм отримували відливом розчину суміші полімерів у ДМФА на фторопластову підкладку з наступною термообробкою при температурі 298—233 К до постійної ваги.

Теплофізичні властивості полімерів досліджували на скануючому мікрокалориметрі типу ДСК-2М в інтервалі температур від 173 до 473 К при швидкості нагрівання 2 К/хв (похибка вимірювання теплоємності складала ± 2 %). Зразки у вигляді плівок вивчали через 3 місяці після приготування.

ІЧ-спектри полімерів та композитів одержували за допомогою спектрометра Тензор-37 з Фур'є-перетворенням у діапазоні хвиль 400—4000 см⁻¹. Плівкові зразки товщиною 10—15 мкм отримували з розчину ДМФА на тефлонових підкладках і наступної

термообробки за температури 333 К до повного видалення розчинника.

Вимірювання механічних характеристик (межі міцності при розтягуванні, модуля пружності при 100 %-му подовженні, відносно подовження, залишкову деформацію) проводили на універсальній машині FU-1000 при швидкості переміщення рухливого затиску 35 мм/хв відповідно до ГОСТ 14236-81.

Міжмолекулярні взаємодії в сумішах 1 %-их розчинів полімерів у ДМФА досліджували методом віскозиметрії на капілярному віскозиметрі Уббелодє за

температури 298 К. Розрахунки відхилення приведеної в'язкості ($\Delta\eta_{пр}, \%$) розчину суміші полімерів від їх адитивного значення, яка характеризує відсутність взаємодії в системі, проводили за методикою [5].

Досліджені теплофізичні властивості полімерів та бінарних композицій наведені у табл. 2.

Як видно, в ПУ-1 розкльовання аморфної олігоетерної фази (T_{c1}) спостерігається в області 206—236 К. Температура скльовання (T_{c2}) ПВХ складає 343 К. Бінарні композиції характеризуються наявністю двох температурних переходів скльовання, тому є гетерогенними. Варто зазначи-

Т а б л и ц я 2

Теплофізичні властивості ПУ і композитів

ПУ	ПУ : ПВХ	ΔT_{c1}	T_{c1}	$\Delta C_{p'}$ кДж/кг·К	ΔT_{c2}	T_{c2}	$\Delta C_{p'}$ кДж/кг·К	T_{c3} К
		К			К			
ПУ-1	100	30	228	0.52	—	—	—	
	70 : 30	40	232	0.47	20	353	0.15	
	30 : 70	40	243	0.21	50	353	0.30	
ПУМ-2	100	60	243	0.79	—	—	—	
	70 : 30	50	254	0.52	30	358	0.22	
	30 : 70	50	238	0.21	50	348	0.44	
ПУМ-3	100 : 0	50	251	0.50	20	—	—	363
	70 : 30	60	264	0.53	40	353	0.35	
	30 : 70	40	233	0.24	60	323	0.64	
ПУМ-4	100	50	241	0.80	—	—	—	
	30 : 70	50	238	0.32	50	340	0.50	
ПУМ-5	100	50	248	0.65	40	—	—	343
	70 : 30	60	258	0.70	30	356	0.15	
	30 : 70	50	248	0.27	40	328	0.40	

ти, що температурний інтервал склування олігоетерної мікрофази ПУ в композиції з масовою часткою 30 % ПВХ зміщується в область більш високих температур. Незначне підвищення T_{c1} можна пояснити тим, що ПВХ є неактивним наповнювачем в поліуретановій матриці, а для наповнених полімерних систем збільшення T_c пов'язане зі структурними змінами поверхневого шару та адсорбційною взаємодією, яка обмежує молекулярну рухливість макромолекул ПУ [6]. T_{c2} ПВХ у даній полімерній суміші підвищується до 353 К.

Введення в еластомер 6.5 % полярних жорстких блоків (ЖБ) на основі ароматичного подовжувача ланцюга (ПУМ-2) приводить до обмеження сегментальної рухливості гнучких блоків, і T_{c1} зростає до 243 К. У ПУМ-3 жорсткі блоки, концентрація яких досягає 34 %, виділяються в окрему мікрофазу з утворенням доменної структури з температурою розклування (T_{c3}) 363 К. Внаслідок термодинамічної несумісності та мікрофазового розділення гнучких і жорстких блоків в еластомері ПУМ-5, синтезованому на основі аліфатичного подовжувача ланцюга, на термограмі з'являються два температурних переходи, причому T_{c1} та T_{c3} порівняно з ПУМ-3 мають нижчі значення, що свідчить про більш низьку ступінь мікросегрегації ЖБ.

Дослідження теплофізичних властивостей композитів на основі ПУМ-2, ПУМ-3 та ПУМ-5 показали, що при формуванні їхньої структури за наявності в еластомерній матриці диспергованої 30 %-ї фази ПВХ температурний інтервал розклування олігоетерної мікрофази розширюється і T_{c1} підвищується на 10–13 К. При вмісті в хлорвмісному полімері 30 %-го еластомеру температура склування ПВХ знижується залежно від будови та концентрації полярних жорстких блоків. Максимальне зменшення T_{c2} спостерігається в системі ПУМ-3/ПВХ. Вочевидь, полімерні композиції характеризуються гетерогенною структурою, але тенденція до підвищення T_{c1} і зниження T_{c2} мікрофаз полімерів пов'язана з покращенням процесу взаємодифузії компонентів і підвищенням ступеня їхньої фазової сумісності. Отримані дані свідчать про істотний вплив будови та концентрації жорстких блоків у ПУМ на сумісність

з макромолекулами хлорвмісного полімеру.

Сумісність компонентів у полімерній суміші зумовлена конкуренцією між різними типами міжмолекулярних взаємодій, серед яких істотне значення мають водневі зв'язки між протонодонорним α -воднем хлорвінілових полімерів і карбонільними групами поліуретанів [7]. Формування сітки міжмолекулярних водневих зв'язків у поліуретанових еластомерах і сумішах полімерів досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Загальний ступінь уретанових груп, які утворюють водневі зв'язки, звичайно оцінюють по смузі валентних коливань NH-груп в області 3200–3500 cm^{-1} , а розподіл C=O уретанових груп по типу утворення Н-зв'язків — по смузі амід 1 [8]. Зазначені області варті окремої уваги, оскільки при утворенні водневих зв'язків NH-групи є донорами, а карбоніли (C=O) — акцепторами протонів. На рис. 1 представлені ІЧ-спектри в області смуг поглинання NH та C=O у вихідних полімерах та сумішах з вмістом 30 % ПВХ. Смугу поглинання 1600 cm^{-1} використовували як внутрішній стандарт з урахуванням її інтенсивності від концентрації бензольних кілець у полімері.

За смугами поглинання самоасоційованих сечовинних ($\text{C}=\text{O}_{cb}$) та уретанових ($\text{C}=\text{O}_{ub}$) карбонільних груп, які зв'язані водневими зв'язками (ВЗ) і знаходяться в жорсткосегментних доменах, та неасоційованих карбонілів ($\text{C}=\text{O}_f$) уретанових фрагментів, NH-групи яких зв'язані ВЗ з киснем олігоетеру, проводять відносну оцінку сегрегації жорстких сегментів в олігоетерній матриці. Смуги

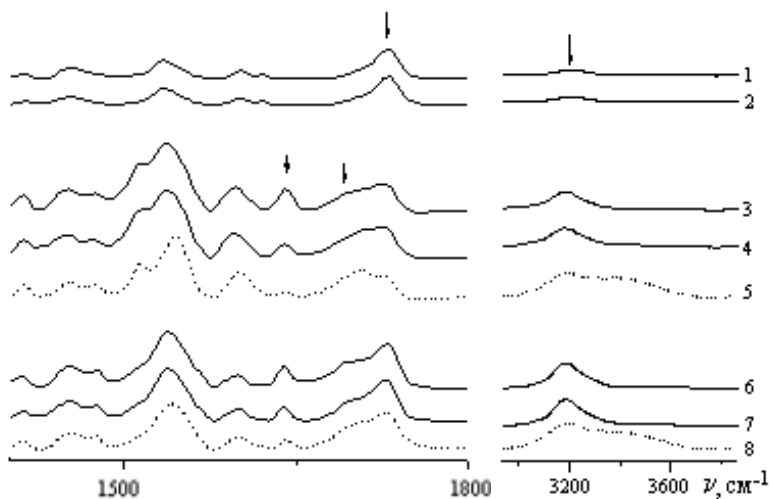


Рис. 1. ІЧ-спектри ПУ-1 (1); ПУ-1/ПВХ (2); ПУМ-3 (3); ПУМ-3/ПВХ (4); ПУМ-3/LiCl (5); ПУМ-5 (6); ПУМ-5/ПВХ (7); ПУМ-5/LiCl (8).

валентних коливань (ν), оптична густина (D_i), інтегральна інтенсивність NH_b (A_{NH}) зв'язаних ВЗ та частка самоасоційованих сечовинних карбонільних груп (X_b), яку розраховували за методикою [9], наведені у табл. 3.

Т а б л и ц я 3

Інтенсивності смуг валентних коливань карбонільних та NH_b -груп

Зразок	$\text{C}=\text{O}_{cb}$			$\text{C}=\text{O}_f$		NH_b	
	ν, cm^{-1}	D_i	$X_b, \%$	ν, cm^{-1}	D_i	ν, cm^{-1}	A_{NH}
ПУ-1	—	—	—	1730	3.45	3300	1.12
ПУ-1/ПВХ	—	—	—	1730	3.92	3300	0.95
ПУМ-3	1640	0.90	19.0	1725	3.66	3287	4.00
ПУМ-3/ПВХ	1640	0.53	11.0	1728	3.78	3286	4.05
ПУМ-3/LiCl	1640	0.18	3.5	1728	0.87	3293	6.37

У спектрі ПУ-1 наявність інтенсивної смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}_f$ -груп і слабоінтенсивної смуги NH_b -груп свідчить про слабкі міжмолекулярні взаємодії макромолекул. Введення хлорвмісного полімеру в матрицю еластомеру впливає незначною мірою на сітку Н-зв'язків у системі. Оптична густина смуги $\text{C}=\text{O}_f$ збільшується, а інтегральна інтенсивність A_{NH} дещо зменшується.

Вплив сечовинних груп на фазове розділення і доменну структуру поліуретансечовин розглядають як наслідок різної полярності жорстких та гнучких сегментів, а також як результат утворення водневих зв'язків між сечовинним карбонілом та двома NH -групами ЖБ. У ПУМ NH -групи повністю самоасоційовані [10]. У досліджуваних сегментованих ПУМ-3 та ПУМ-5 реалізується різний ступінь мікрофазового розділення. В еластомері на основі ароматичного подовжувача ланцюга концентрація карбонілів самоасоційованих сечовинних груп більше, внаслідок чого утворюється більш упорядкована доменна структура. При введенні в сегментовані ПУМ ПВХ спостерігаються зміни в області валентних коливань карбонільних груп. Зменшення інтенсивності смуг поглинання $\text{C}=\text{O}_{cb}$ і $\text{C}=\text{O}_{ub}$, що проявляється у вигляді плеча, порівняно з вихідним еластомером, свідчить про погіршення ступеня сегрегації ЖБ, причому вплив хлорвмісного полімеру на доменну структуру в ПУМ-3 більше, ніж у ПУМ-5, оскільки частка X_b зменшується на 41 і 22 %

відповідно. Про погіршення мікросегрегації гнучких та жорстких сегментів поліуретанів у полімер-полімерних сумішах з ПВХ йдеться в роботі [11]. Незважаючи на розрив водневого зв'язку $\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}$ інтегральна інтенсивність NH_b у суміші не зменшується. Можна припустити утворення нової сітки ВЗ за участю протона сечовинних груп та аніона Cl^- макромолекул ПВХ, оскільки відомо про утворення водневого зв'язку між галоїд-аніоном неорганічних солей і атомами водню амідних [12] і уретансечовинних груп [13]. З метою встановлення участі протона NH сечовинних груп ПУМ в утворенні ВЗ з аніоном хлору на рис. 1 приведені ІЧ-спектри полімерів із вмістом 5 % неорганічної солі LiCl. Як видно, при введенні LiCl у ПУМ-3 і ПУМ-5 у спектрах спостерігається зниження оптичної густини смуги $\text{C}=\text{O}_{cb}$ та з'являється смуга 3450 cm^{-1} (NH , не зв'язані ВЗ), що також свідчить про погіршення мікросегрегації ЖБ в олігоетерній матриці. Аналогічні структурні зміни в ПУМ спостерігали при введенні неорганічної солі в роботі [13]. Збільшення інтегральної інтенсивності NH_b зв'язують із утворенням ВЗ між аніоном хлору і протоном сечовинних груп. Перерозподіл інтенсивностей смуг — зменшення вільних від асоціації карбонільних груп і збільшення $\text{C}=\text{O}_{ub}$ — пояснюють утворенням комплексів між катіоном і киснем карбонільних груп [12]. Порівняльний аналіз спектрів показав, що при введенні LiCl і хлорвмісного полімеру спостерігаються ідентичні зміни в погіршенні самоасоціації жорстких сегментів, але ефект руйнування домен-

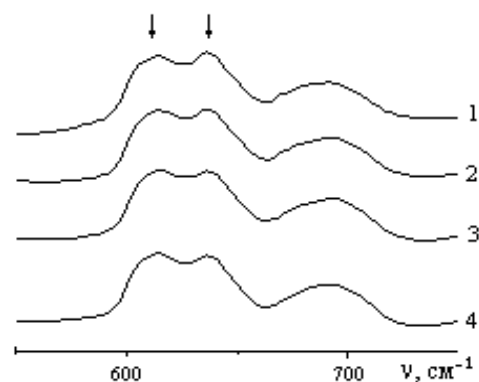


Рис. 2. Фрагменти ІЧ-спектрів композитів на основі ПУ-1 (1); ПУМ-2 (2); ПУМ-3 (3); ПУМ-5 (4).

ної структури за присутності неорганічної солі значно більший, ніж у випадку з ПВХ.

Зміни в ІЧ-спектрі ПВХ в області валентних коливань С–Сl при введенні 30 % еластомеру наведені на рис. 2. Відносну інтенсивність смуг 615, 638, 693 см^{-1} використовують для оцінки кристалічності, стереорегулярності і конформаційних перебудов у ПВХ [14]. Оскільки смуга 615 см^{-1} визначається валентними коливаннями в атактичній (невпорядкованій) області, а смуга 638 см^{-1} зв'язана з синдіотактичними кристалічними елементами, то відношення їхніх оптичних густин ($D_{638}/D_{615}=K$) застосовують для оцінки ступеня кристалічності ПВХ. Значення K ПВХ у суміші з ПУ-1 складає 1.011. Зменшення K у сумішах на основі ПУМ-3 до 0.97, а ПУМ-5 — до 0.98 підтверджує значний вплив еластомеру на конформаційні характеристики макромолекул ПВХ і зниження його ступеня кристалічності.

Таким чином, спектральний аналіз показав вплив хімічної структури ПУМ на формування фізичної сітки міжмолекулярних взаємодій у полімерних сумішах з утворенням ВЗ між NH сечовинних груп жорсткого сегменту і аніоном хлору макромолекул ПВХ. Це підтверджує дані теплофізичних досліджень міжфазної сумісності компонентів у системі.

Взаємозв'язок між полімер-полімерною сумісністю і хімічною структурою поліуретанових еластомерів підтверджується даними віскозиметрії. Добре відомо [15], що процес асоціації і структуроутворення макромолекул у розчинах сумішей полімерів визначається енергією взаємодій між різнорідними макромолекулами гомополімерів та розчинником. Залежність приведеної в'язкості ($\Delta\eta_{\text{пр}}$), розрахованої за методикою [16], від складу полімерної суміші наведена на рис. 3. $\Delta\eta_{\text{пр}}$ сумішей ПУ-1/ПВХ у ДМФА знаходиться практично на рівні адитивних значень, що підтверджує відсутність сильних міжмолекулярних взаємодій в системі. У розчинах сегментованих ПУМ спостерігаються як позитивні, так і негативні відхилення $\Delta\eta_{\text{пр}}$ від адитивних значень. Ефективний розмір надмолекулярних утворень залежить від термодинамічної гнучкості еластомеру та співвідношення полімерів у суміші. Макромолекули ПВХ у розчині ДМФА приймають форму пухких клубків зі ступенем скручування $\alpha'=0.505$ [17]. У розчинах сумішей сегментованих ПУМ-2 та ПУМ-3 позитивні відхилення $\Delta\eta_{\text{пр}}$ свідчать про утворення розгалужених асоціатів, розмір яких збільшу-

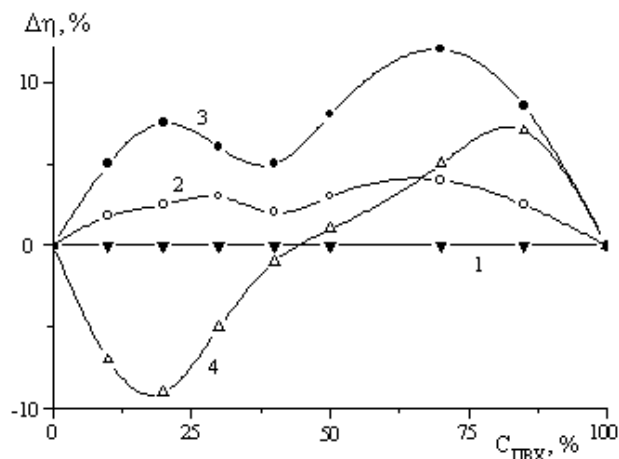


Рис. 3. Залежність $\Delta\eta_{\text{пр}}$ від складу композиту на основі ПУ-1 (1); ПУМ-2 (2); ПУМ-3 (3); ПУМ-5 (4).

ється при підвищенні концентрації полярних ЖБ на основі ароматичного подовжувача ланцюга. Утворення розгалужених асоціатів з максимальним розміром при вмісті 30—70 % хлорвінілового полімеру свідчить про підвищення енергії міжмолекулярних взаємодій у системі і узгоджуються з даними ДСК про поліпшення сумісності компонентів. Зниження жорсткості макроланцюга ПУМ-5, синтезованого на основі аліфатичного подовжувача ланцюга, приводить до ущільнення та зниження розміру макромолекулярних клубків у розчині з вмістом до 30 % ПВХ, завдяки тому, що $\Delta\eta_{\text{пр}}$ знаходиться нижче адитивних значень. При збільшенні концентрації ПВХ вище 50 % утворюються розгалужені асоціати.

Таким чином, енергія міжмолекулярних взаємодій та надмолекулярна структура сумішей полімерів у розбавлених розчинах значною мірою залежать від концентрації та полярності жорстких блоків ПУМ.

Структурні особливості композитів визначають їх механічні властивості. Полімерні суміші ПУ-1/ПВХ, внаслідок термодинамічної несумісності компонентів, при вмісті 30—50 % хлорованого полімеру характеризуються низькими показниками міцності (G) в межах 5—16 МПа, які знаходяться нижче їх адитивних значень (рис. 4).

Введення в макроланцюг еластомеру полярних жорстких блоків, які сегрегують в домени і виконують роль вузлів фізичної сітки в олігоетерної матриці, сприяє підвищенню міцності (табл. 1), модуля пружності при 100 % подовженні (E_{100}) та зниженню відносного подовження (ξ) і

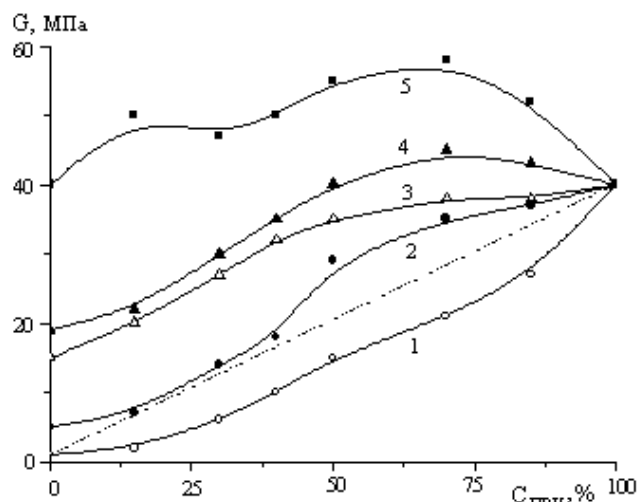


Рис. 4. Залежність міцності від складу композиту на основі ПУ-1 (1), ПУМ-2 (2), ПУМ-4 (3), ПУМ-5 (4), ПУМ-3 (5).

залишкової деформації ($l_{ост}$) полімерів, що узгоджується з загальноприйнятими уявленнями про мікрофазову структуру сегментованих поліуретанів [18]. При введенні 4.5–6.5 % полярних жорстких блоків в еластomers (ПУМ-2 і ПУМ-4) міцність бінарних систем зростає, що зумовлено підвищенням міжфазної адгезії. При збільшенні концентрації полярних угруповань у ПУМ-3 та ПУМ-5 композити характеризуються показниками міцності, вищими за адитивні значення.

Таким чином, направлена функціоналізація поліуретанового еластомеру дозволяє регулювати процеси структуроутворення і мікрофазової сумісності компонентів у суміші, а також створювати композити з покращеними фізико-механічними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние химического строения полиуретановых эластомеров на микрофазовую структуру и физико-механические свойства бинарных полимерных систем на основе поливинилхлорида в широком диапазоне составов. Созданы композиционные материалы с повышенными характеристиками прочности.

SUMMARY. Influence of a chemical structure polyurethane elastomers on a microphase structure and physico-mechanical properties of binary polymer systems based on polyvinylchloride are investigated. New composite materials with heightened strength characteristics are created.

1. Штаркман Б.П. // Пластификация поливинилхлорида. -М.: Химия, 1975.
2. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. // Модифицированные полиуретаны. -Киев: Наук. думка, 1983.
3. Мальшева Т.Л. // Композиционные полимерные материалы. -1998. -Вып. 20, № 1.-С. 31–36.
4. Коноплянко Г.М., Кафенгауз И.М., Петров Е. // Химия и технол. полиуретанов. -1972. -С. 146–153.
5. Николаева О.В., Будтова Т.В., Калужная Л.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1999. -**41**, № 7. -С. 1176–1181.
6. Липатов Ю.С. // Физическая химия наполненных полимеров. -М.: Химия, 1977.
7. Garcia D. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1986. -**27**, № 1. -P. 259–260.
8. Ватулев В.Н., Лантуй С.В., Керча Ю.Ю. // Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1987.
9. Limin Wo, Dan Li, Bo You // J. Appl. Polym. Scien. -2001. -**80**. -P. 252–260.
10. Paik Sung C.S., Hu C.B., Wu C.S. // Macromolecules. -1980. -**13**, № 1. -P. 111–116.
11. Xiao F., Shen D., Zhang X. // Polymer. -1987. -**28**, № 13. -P. 2335–2345.
12. Лантуй С.В., Керча Ю.Ю., Гайдук Р.Л., Ватулев В.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1985. -**27**, № 2. -С. 93–98.
13. Кафенгауз А.П., Фролов Ю.М., Наумов Г.М., Конопленко Г.М. // Синтез и физикохимия полимеров. -1976. -Вып. 18. -С. 73–77.
14. Gonzales N., Fernandez-Berridi M. // J. Appl. Polym. Scien. -2006. -**101**. -P. 1731–1737.
15. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Чирко К.С. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -2003. -**45**, № 8. -С. 1350–1354.
16. Николаева О.В., Будтова Т.В., Калужная Л.М. // Там же. -1999. -**41**, № 7. -С. 1176–1181.
17. Сафронов С.М., Березина Е.М., Терентьева Г.А. // Там же. -2001. -**43**, № 4. -С. 751–754.
18. Керча Ю.Ю. // Физическая химия полиуретанов. -Киев: Наук. думка. -1979.