

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 74
январь
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

БІЛОУС А.Г. Складні оксиди металів для надвисокочастотних і високопроникних діелектриків 3

Неорганічна та фізична хімія

ВОЛКОВ С.В., ФОКІНА З.А., ПЕХНЬО В.І., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б. Електронні спектри галкогенхлоридних комплексів платинових металів 22

ЗАТОВСЬКИЙ І.В., ІВАНЕНКО В.І., СЛОБОДЯНИК М.С., БАУМЕР В.М., ШАРКІНА Н.О. Вольфрамвмісні складні фосфати $K_2M^{IV}W(PO_4)_2$ ($M^{II} = Mg, Ni, Co$) — гетеровалентно заміщені аналоги $KTiOPO_4$ 27

РОЙК О.С., ГАЛУШКО С.М., КАЗІМІРОВ В.П., САМСОННІКОВ О.В., СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е. Рентгенодифракційне дослідження структури розплавів $Al-Cu$ 32

ВОРОНОВ А.П., ДІСТАНОВ В.Б., РОШАЛЬ О.Д. Кристали КДП, модифіковані органічними люмінофорами: критерії вбудовування люмінофорів 36

ОЛЕКСЕНКО Л.П., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., ЧЕНЬ Ю., ЛУЦЕНКО Л.В. Активність Ag -вмісних цеолітних каталізаторів у реакції окиснення CO 42

ГОМОНАЙ В.І., ГОЛУБ Н.П., БАРЕНБЛАТ І.О., СЕКЕРЕШ К.Ю. Фізико-хімічні та каталітичні властивості $Co-Ni-P$ -системи 47

Електрохімія

ОМЕЛЬЧУК А.О., УСКОВА Н.М., БЛИЗНЮК А.В., МНІХ В.М. Формування реакційного шару при анодній поляризації Ga -, Sb -, $GaSb$ -електродів у розчині гідроксиду натрію 51

КОЧЕТОВА С.А., САВЧУК А.В., БУРЯК М.І., ТУМАНОВА Н.Х. Електрохімія молибдену в низькотемпературних розплавах 55

Аналітична хімія

НАДЖАФОВА О.Ю., РОЖАНЧУК Т.С., ЗАЙЦЕВ В.М., ШЕВЧЕНКО В.В. Вольт-амперометричне визначення $Mo(VI)$ за допомогою модифікованого вуглеситалового електрода 59

КОРМОШ Ж.О., ГУНЬКА І.П., БАЗЕЛЬ Я.Р. Спектрофотометричне визначення диклофенаку з використанням астрафлосину 64

Содержание

Колонка редколлегии

БЕЛОУС А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков 3

Неорганическая и физическая химия

ВОЛКОВ С.В., ФОКИНА З.А., ПЕХНЬО В.И., ЯНКО О.Г., ХАРЬКОВА Л.Б. Электронные спектры галкогенхлоридных комплексов платиновых металлов 22

ЗАТОВСКИЙ И.В., ИВАНЕНКО В.И., СЛОБОДЯНИК Н.С., БАУМЕР В.Н., ШАРКИНА Н.О. Вольфрамсодержащие сложные фосфаты $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) — гетеровалентно замещенные аналоги $KTiOPO_4$	27
РОИК А.С., ГАЛУШКО С.М., КАЗИМИРОВ В.П., САМСОННИКОВ А.В., СОКОЛЬСКИЙ В.Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al—Cu	32
ВОРОНОВ А.П., ДИСТАНОВ В.Б., РОШАЛЬ А.Д. Кристаллы КДП, модифицированные органическими молекулами: критерий встраивания люминофоров	36
ОЛЕКСЕНКО Л.П., ЯЦИМИРСКИЙ В.К., ЧЕНЬ Ю., ЛУЦЕНКО Л.В. Активность Ag-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окисления CO	42
ГОМОНАЙ В.И., ГОЛУБ Н.П., БАРЕНБЛАТ И.О., СЕКЕРЕШ К.Ю. Физико-химические и каталитические свойства Co—Ni—P-системы	47
Электрохимия	
ОМЕЛЬЧУК А.А., УСКОВА Н.М., БЛИЗНЮК А.В., МНИХ В.М. Формирование реакционного слоя при анодной поляризации Ga-, Sb-, GaSb-электродов в растворе гидроксида натрия	51
КОЧЕТОВА С.А., САВЧУК А.В., БУРЯК М.И., ТУМАНОВА Н.Х. Электрохимия молибдена в низкотемпературных расплавах	55
Аналитическая химия	
НАДЖАФОВА О.Ю., РОЖАНЧУК Т.С., ЗАЙЦЕВ В.Н., ШЕВЧЕНКО В.В. Вольт-амперометрическое определение Mo (VI) с помощью модифицированного углесталлового электрода	59
КОРМОШ Ж.О., ГУНЬКА И.П., БАЗЕЛЬ Я.Р. Спектрофотометрическое определение диклофенака с использованием астрафлосина	64

Contents

Editorial board's column

BELOUS A.G. Complex oxides of metals for microwave and high-permittivity dielectrics	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

VOLKOV S.V., FOKINA Z.A., PEKHNO V.I., YANKO O.G., KHARKOVA L.B. Electronic spectra of chalcogen chloride complexes of platinum metals	22
ZATOVSKY I.V., IVANENKO V.I., SLOBODYANIK N.S., BAUMER V.N., SHARKINA N.O. $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) tungsten containe complex phosphates which are aliovalent analogs of $KTiOPO_4$	27
ROIK A.S., GALUSHKO S.M., KAZIMIROV V.P., SAMSONNIKOV O.I., SOKOLSKII V.Ye. The X-ray diffraction study of structure of liquid Al—Cu alloys	32
VORONOV A.P., DISTANOV V.B., ROSHAL A.D. KDP crystals modified with organic molecules: lumiphore embedding criteration	36
OLEKSENKO L.P., YATSIMIRSKY V.K., CHEN Yu., LUTSENKO L.V. The activity of Ag-containing zeolite catalysts in the reaction of CO oxidation	42
GOMONAI V.I., GOLUB N.P., BARENBLAT J.O., SEKERESH K.Yu. Physico-chemical and catalytic properties of Co—Ni—P system	47

Electrochemistry

OMEL'CHUK A.O., USKOVA N.M., BLYSNIYUK A.V., MNIKH V.M. Formation of reaction layer on Ga-, Sb-, GaSb-electrodes at anodic polarization in a sodium hydroxide solution	51
KOCHETOVA S.A., SAVCHUK A.V., BURYAK N.I., TUMANOVA N.Kh. Tha electrochemical behaviour of molybdenum in low-temperature melts	55

Analytical Chemistry

NADZHAFOVA O.Yu., ROZHANCHUK T.S., ZAITSEV V.N., SHEVCHENKO V.V. Voltammetric determination Mo (VI) by means of modified carbon electrode	59
KORMOSH Zh.O., GUN'KA I.P., BAZEL Ya.R. Spectrophotometric determination of diclofenac with using of astraflorsine	64

Редколлегия журнала продолжает публикацию статей видных ученых и специалистов о тенденциях и перспективах развития приоритетных разделов современной химии. Представляемый читателю обзор по одному из интенсивно развиваемых разделов физикохимии твердого тела, а именно сложным оксидным системам для нужд сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков, принадлежит перу известного ученого в этой области члена-корреспондента Национальной академии наук Украины А.Г. Белоуса.

Обнаружены не только сложные оксидные системы, имеющие различную кристаллическую структуру, для СВЧ-диэлектриков, но и проанализированы главные требования, предъявляемые к их параметрам, возможные области их практического использования, а главное, дальнейшие перспективы их целенаправленного поиска и применения.

УДК 501.134.5-537

А.Г. Белоус

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ И ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Рассмотрены сложные оксидные системы, имеющие различную кристаллическую структуру, на основе которых были разработаны термостабильные сверхвысокочастотные (СВЧ) диэлектрики. Проанализированы основные требования, которым должны удовлетворять параметры СВЧ-диэлектриков. Проведен анализ возможных областей применения СВЧ-диэлектриков и намечены перспективные направления дальнейших исследований.

1. Введение. Разработка современных систем телекоммуникаций требует создания новых материалов с высоким уровнем электрофизических параметров в СВЧ-диапазоне. В частности, эти материалы одновременно должны иметь в СВЧ-диапазоне высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon \geq 20$), низкие диэлектрические потери ($\operatorname{tg} \delta \leq 10^{-3} - 10^{-4}$) и высокую термостабильность электрофизических свойств (температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK\epsilon \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Такие материалы могут быть использованы при разработке резонансных элементов радиофильтров, твердотельных генераторов, подложек гибридных схем СВЧ, позволяют существенно уменьшить размеры систем связи и улучшают их параметры. Кроме того, с их применением снижаются производственные и эксплуатационные расходы современных систем связи.

Выбор величины диэлектрической проницаемости СВЧ-материалов в значительной степени обусловлен частотным диапазоном работы систем связи, типом возбуждающей волны и требованиями оптимальных размеров диэлектрического элемента. Величина ϵ определяет размеры радиокомпонентов. Влияние микроминиатюризации основано на том,

что длина электромагнитной волны в диэлектрике уменьшается обратно пропорционально $\sqrt{\epsilon}$. Поэтому в дециметровом диапазоне волн, как правило, требуются высокодобротные термостабильные материалы с высоким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 80 - 600$), в то время как в сантиметровом и миллиметровом диапазонах необходимы термостабильные материалы с $\epsilon \sim 15 - 30$, но которые отличались бы экстремально высокой электрической добротностью ($Q \cdot f \geq 80000$, где $Q = 1/\operatorname{tg} \delta$; f — частота в ГГц).

Следует отметить, что низкие диэлектрические потери в диапазоне частот СВЧ ($10^9 - 10^{11}$ Гц) характерны только для оптического и инфракрасного механизмов поляризации. Другие механизмы поляризации, как правило, приводят к значительным диэлектрическим потерям [1].

В случае оптической поляризации диэлектрики характеризуются небольшим отрицательным температурным коэффициентом проницаемости ($TK\epsilon \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Однако диэлектрический вклад оптической поляризации обычно незначительный. Поэтому высокие значения диэлектрической проницаемости одновременно с высокой темпера-

турной стабильностью диэлектрических параметров и низкими диэлектрическими потерями могут наблюдаться только в диэлектриках, где основной вклад в поляризацию вносит инфракрасный механизм поляризации [1, 2]. Этот механизм связан со смещением катионной и анионной подрешеток в электрическом поле, что возможно только в ионных кристаллах. Вклад инфракрасного механизма поляризации в величину диэлектрической проницаемости может находиться в пределах $\Delta\epsilon_{\text{ик}} = 1\text{--}10^4$ в СВЧ-диапазоне. Температурная нестабильность ϵ , как правило, увеличивается с ростом величины ϵ . Большая величина инфракрасной поляризации обычно обусловлена наличием в кристалле мягкой моды, частота которой, в зависимости от температуры, изменяется по критическому закону $\omega_T = A\sqrt{T-Q}$, что приводит, в соответствии с соотношением Лидейна–Сакса–Теллера (ЛСТ)

$$\frac{\epsilon_{\text{СВЧ}}}{\epsilon_{\text{опт}}} = \prod_i \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}, \quad (1)$$

к закону Кюри–Вейсса для диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_{\text{СВЧ}} = \epsilon_L + \frac{C}{T-Q}, \quad (2)$$

где ω_L и ω_T — частоты продольных и поперечных оптических фононов в центре зоны Бриллюэна (один из поперечных фононов мягкий); C — постоянная; Q — температура Кюри–Вейсса; ϵ_L — диэлектрический вклад, слабо зависящий от температуры [1].

Частоту поперечных и продольных оптических фононов можно рассчитать по уравнениям:

$$\begin{aligned} \omega_T^2 &= \frac{c}{m} - \frac{nq^2}{3\epsilon m} \cdot \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}; \\ \omega_L^2 &= \frac{c}{m} + \frac{2nq^2}{3\epsilon_0 m} \cdot \frac{\epsilon_\infty + 2}{3}, \end{aligned} \quad (3)$$

где c — параметр упругой связи фононов; m — приведенная масса; q , n — заряд и концентрация ионов; ϵ_0 — электрическая постоянная [1].

От температуры зависят параметры c , n , $\epsilon_{\text{опт}}$, которые с ее ростом уменьшаются вследствие термического расширения (решеточный ангармонизм). Из системы (3) видно, что ω_L незначительно зависит от температуры, так как определяется суммой двух членов, в то время как изменение $\omega_T(T)$ может быть существенным, поскольку ω_T зависит от разности двух составляющих (см. уравнения (3)). Температурное изменение этой разности зависит от того, какой эффект преобладает: изменение c/m (уменьшаемого) или изменение вычитаемого, завися-

щего от n , $\epsilon_{\text{опт}}$. В зависимости от ω_T изменяется с температурой и диэлектрический вклад $\Delta\epsilon_{\text{ик}}$ [1]:

$$\Delta\epsilon_{\text{ик}} = \epsilon_{\text{СВЧ}} - \epsilon_{\text{опт}} = \frac{nq^2}{m\omega_T^2\epsilon_0} \cdot \left(\frac{\epsilon_{\text{опт}} + 2}{3} \right)$$

Приведенный анализ показывает принципиальную возможность влияния химического состава на вклад различных механизмов поляризации и, как следствие, на величину диэлектрической проницаемости и потерь, а также на их температурные изменения в СВЧ-диапазоне.

В данной работе рассматриваются структурные особенности, электрофизические свойства и области возможного применения неорганических сверхвысокочастотных (СВЧ) диэлектриков на основе оксидных систем.

2. СВЧ-диэлектрики на основе твердых растворов $(\text{La,Ca})(\text{Ti,Al})\text{O}_3$. СВЧ-диэлектрики часто синтезируют на основе твердых растворов, например, $\text{Ba}(\text{Zn,Mg})_{1/3}(\text{Nb,Ta})_{2/3}\text{O}_3$ [3–5], $(\text{La,Ca})(\text{Ti,Al})\text{O}_3$ [6, 7] и др. Сущность этого подхода заключается в том, что твердые растворы образуются в результате взаимодействия фаз, принадлежащих одной кристаллической структуре, которые имеют в СВЧ-диапазоне различный характер температурной зависимости проницаемости и низкие диэлектрические потери. Параэлектрик характеризуется низкими диэлектрическими потерями, например CaTiO_3 , который кристаллизуется в структуре перовскита, в системе $\text{CaTiO}_3\text{--LaAlO}_3$ может быть использован как фаза с отрицательным температурным коэффициентом проницаемости ($TK\epsilon < 0$) [6]. В то же время LaAlO_3 можно применять в качестве фазы со структурой перовскита, имеющей $TK\epsilon > 0$ [8]. Изменяя соотношение $\text{CaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$, можно управлять величиной $TK\epsilon$. Положительный $TK\epsilon$ в диэлектриках в СВЧ-диапазоне обычно указывает на наличие высокотемпературного фазового перехода, связанного с существованием спонтанно поляризованного состояния (сегнетоэлектрики, анти-сегнетоэлектрики). Однако материалы, в которых присутствует спонтанная поляризация, имеют, как правило, значительные диэлектрические потери в СВЧ-диапазоне, что недопустимо для создания высокочастотных диэлектриков. В LaAlO_3 спонтанная поляризация отсутствует. Следует отметить, что материалов, имеющих $TK\epsilon > 0$ в СВЧ-диапазоне и низкие диэлектрические потери, крайне мало. Поэтому разработка высокочастотных СВЧ-диэлектриков с высокой ϵ и положительным температурным коэффициентом проницаемости $TK\epsilon > 0$ представляет самостоятельный научный и практический интерес.

3. Управление величиной $TК\epsilon$ воздействием на фононный спектр. Как следует из анализа выражений (3), воздействуя на фононный спектр, можно управлять характером температурной зависимости ϵ в СВЧ-диапазоне. Одним из путей влияния на фононный спектр в некоторых типах структур могут быть изо- и гетеровалентные замещения в катионных подрешетках. В качестве примера мы выбрали материалы системы $La_{2/3-x}(Na,K)_{3x}TiO_3$, которые кристаллизуются в структуре дефектного перовскита в широких пределах изменения x (рис. 1). В этой системе ионы лантана в степени окисления +3 частично замещаются

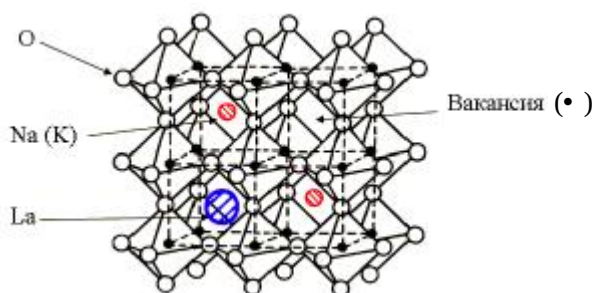


Рис. 1. Кристаллическая структура перовскита системы $La_{2/3-x}(Na,K)_{3x}TiO_3$.

щелочными ионами натрия или калия в степени окисления +1. Замещение проводится таким образом, чтобы выполнялось условие электронейтральности. Величина x изменялась от 1/24 до 1/6. При этом в одной кристаллической подрешетке одновременно могли располагаться ионы лантана, щелочные ионы (натрий или калий) и структурная вакансия — незаполненная кристаллическая позиция. Мы надеялись, что при таком гетеровалентном замещении должен был измениться фононный спектр и, как следствие, характер температурной зависимости ϵ в СВЧ-диапазоне.

Материалы системы $La_{2/3-x}(Na,K)_{3x}TiO_3$ не характеризуются высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров. Диэлектрические свойства этих материалов были изучены в широком частотном диапазоне [9, 10]. Установлено, что, уменьшая количество структурных вакансий, используя гетеровалентное замещение в подрешетках, размещая различные ионы в вакантные кристаллографические положения, можно существенно влиять на уровень диэлектрических потерь (рис. 2) [11].

Как показали исследования, гетеровалентные замещения в катионных подрешетках существенно влияют и на величину $TК\epsilon$. Для объяснения этого эффекта были изучены ИК-спектры отражения материалов системы $La_{2/3-x}M_{3x}TiO_3$ [12]. Анализ ИК-

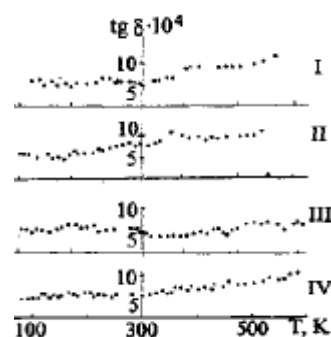


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрических потерь ($tg\delta$) в системе $La_{2/3-x}(Na,K)_{3x}TiO_3$ на частоте $1.2 \cdot 10^{10}$ Гц: I — $La_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$; II — $Nd_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$; III — $La_{1/2}Na_{1/4}K_{1/4}TiO_3$; IV — $La_{7/12}Na_{1/4}^{1/6}TiO_3$.

спектров отражения позволил рассчитать параметры дисперсионных осцилляторов (табл. 1). Известно, что в материалах, кристаллизующихся в перовскитной структуре, существует одно низкочастотное колебание кристаллической решетки, которое ответственно за высокое значение ϵ в СВЧ-диапазоне [13]. Частичное гетеровалентное замещение ионов в кристаллической подрешетке приводит к появлению низкочастотного колебания, заметно влияющего на величину диэлектрической проницаемости. При этом существенно повышается температурная стабильность диэлектрических параметров. Таким образом, предложенный подход воздействия на фононный спектр может быть использован при разработке новых СВЧ-диэлектриков с высокой температурной стабильностью диэлектрических свойств.

Т а б л и ц а 1

Параметры дисперсионных осцилляторов системы $(La_{2/3-x}M_{3x}^{1/3-2x})TiO_3$ *

$La_{1/2}Na_{1/4}K_{1/4}TiO_3$ ($\epsilon = 106$)				$La_{7/12}Na_{1/4}^{1/6}TiO_3$ ($\epsilon = 87$)			
ω_{TO}	ω_{LO}	$\Delta\epsilon$	g	ω_{TO}	ω_{LO}	$\Delta\epsilon$	g
см ⁻¹				см ⁻¹			
116	163	74.0	0.75	133	178	55.0	0.64
198	258	22.0	0.44	201	224	19.5	0.31
237	334	3.0	0.21	230	265	4.1	0.30
336	375	0.2	0.33	270	343	1.8	0.26
381	489	0.4	0.16	345	460	0.2	0.10
554	747	1.2	0.10	563	694	1.0	0.11
785	816	0.1	0.12	789	860	0.3	0.30

* $\epsilon_{\infty} = 5.1$.

4. СВЧ-диэлектрики на основе $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La—Gd}$). Материалы системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La—Gd}$) (BLTss) являются перспективными для разработки на их основе термостабильных высокочастотных СВЧ-диэлектриков с высокой проницаемостью ($\epsilon \approx 80\text{—}100$) [14—16]. Кристаллизуются они в структуре KW-бронзы (рис. 3), которая также включает элементы перовскитной структуры [17—19]. В этой структуре октаэды, как и в перовските, соединяются своими вершинами в параллельные прямолинейные цепочки. Однако кислородные октаэды, в отличие от структуры перовскита, соединяются таким образом, что образуют пяти-, четырех- и треугольные каналы, в которых могут располагаться ионы А, имея при этом координационные числа 15, 12, 49 соответственно. Эта структура позволяет прово-

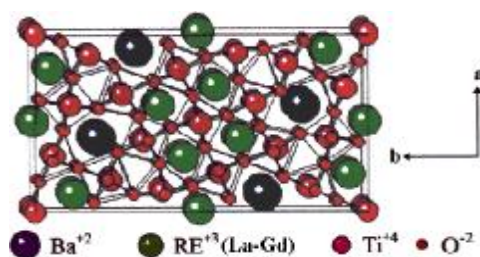


Рис. 3. Элементарная ячейка $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ [19].

дить в широких пределах изо- и гетеровалентные замещения в катионных подрешетках, управлять количеством незаполненных кристаллографических положений в подрешетке А, влиять на частичное перераспределение ионов А между пяти-, четырех- и треугольными каналами и, как следствие, управлять электрофизическими свойствами в СВЧ-диапазоне, включая температурный характер ϵ .

При исследовании материалов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La—Gd}$), кристаллизующихся в структуре KW-бронзы, особое внимание было уделено изучению реакции образования и аномальному поведению температурных характеристик диэлектрических параметров. Следует отметить, что знания о реакциях, которые протекают при синтезе соединений, могут позволить уменьшить диэлектрические потери. Образование материалов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$) при использовании метода твердофазных реакций изучалось на составах, соответствующих $x = 0.75, 1.5, 2.0$. В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , Sm_2O_3 и TiO_2 . Было показано, что это — многостадийный процесс, который сопровождается образованием промежуточных фаз, например, $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$, BaTi_4O_9 , BaTiO_3 [20]. Установлено, что независимо

от величины x вначале образуется фаза $\text{Ba}_{3.9}\text{Ln}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, которая принадлежит твердым растворам $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ и соответствует максимальному значению x . Образование остальных фаз, принадлежащих области твердых растворов типа $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, происходит в результате взаимодействия промежуточных фаз $\text{Ba}_{3.9}\text{Ln}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ и метатитаната бария (BaTiO_3). Фаза $\text{Ba}_{3.9}\text{Ln}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ так же, как и материалы системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ кристаллизуются в структуре KW-бронзы, что делает невозможным идентификацию фазы $\text{Ba}_{3.9}\text{Ln}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ только по данным рентгенофазового анализа. Поэтому дополнительно использовали EDS- и TEM-анализ [20]. Последний показал, что даже когда весь BaTiO_3 прореагировал, гомогенность материалов еще не была достигнута (рис. 4, а). Если время спекания керамики было относительно коротким, присутствовала фаза, например, $\text{Ba}_{3.9}\text{Sm}_{9.4}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ (рис. 4, а), которая соответствовала низким и высоким значениям x в пределах образования твердых растворов $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. Концентрация структурных дефектов уменьшалась, а гомогенность материалов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ увеличивалась только в случае длительного времени спекания керамики ($t \geq 3$ ч) (рис. 4, б).

Электрофизические характеристики $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ сильно зависят от ионов в подрешетке А (r_A) [16, 21, 22]. При изменении редкоземельного иона в подрешетке А от La до Gd уменьшается величина диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь в BLTss. В то же время температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK\epsilon$ увеличивается и изменяет знак в ряду редкоземельных ионов, которые располагаются в подрешетке А, при переходе от Nd до Sm [22, 23]. При исследовании материалов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$, где $x = 1.5$, нами впервые была обнаружена аномалия на температурной зависимости диэлектрической проницаемости [23]. Позже были выявлены аномалии в температурных зависи-

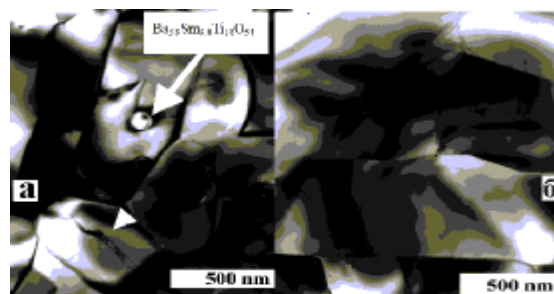


Рис. 4. Результаты TEM-анализа керамики $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$: время спекания 1 ч (а), более 3 ч (б).

мостях диэлектрических параметров (ϵ , $\text{tg}\delta$) и в остальных материалах системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ [24]. Природа этих аномалий оставалась невыясненной. Более того, не было информации о существовании температурных аномалий диэлектрических параметров в других барий-лантаноидных аналогах, включая La-, Nd-, Gd-содержащие $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$. Поэтому мы попытались выяснить причину температурных аномалий диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, поскольку это позволяет установить природу термостабильности электрофизических свойств в данных системах.

Было найдено, что в La- и Nd-содержащих BLTss температурные аномалии диэлектрических параметров наблюдаются при низких температурах в широком частотном диапазоне, включая субмиллиметровую область (рис. 5) [25], причем температурное положение этих аномалий зависит не от частоты измерения, а только от химического состава.

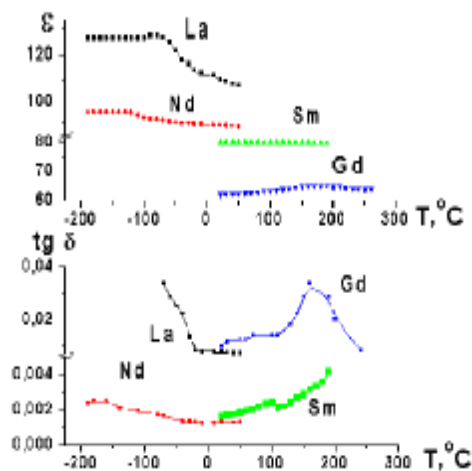


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрических параметров твердых растворов $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) на частоте 10 ГГц.

В Sm- и Gd-содержащих системах аномалии диэлектрических параметров появляются при температурах выше комнатных (рис. 5). Подобный характер температурные зависимости диэлектрических параметров имеют при возникновении сегнетоэлектрического или антисегнетоэлектрического упорядочения. Однако в случае BLTss петли гистерезиса не наблюдались, а температурная зависимость ϵ не подчинялась закону Кюри–Вейсса, что указывало на отсутствие спонтанно-поляризованного состояния в этих материалах. Можно полагать, что возникновение диэлектрических аномалий связано с присутствием неизвестных фазовых переходов.

Поэтому были изучены с помощью методов низкотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии (LT-DSC) и высокотемпературного рентгеноструктурного анализа образцов системы $\text{Ba}_{6-x}\text{Ln}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 1.0$), в которых диэлектрические аномалии ϵ и $\text{tg}\delta$ наблюдались при температурах 100–120 °C. Нами не были установлены фазовые переходы [24], что было подтверждено авторами [26], которые проводили синхротронные рентгеноструктурные исследования образцов $\text{Ba}_{4.5}\text{Sm}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ в температурном интервале 10–295 К. Эти данные указывают на отсутствие структурных переходов в температурных интервалах, где отмечались аномалии диэлектрических параметров. Можно заключить, что температурные аномалии диэлектрических параметров не связаны с особенностями приготовления образцов и наличием структурных переходов.

На основании проведенного анализа было сделано предположение, что природа аномалии диэлектрических параметров связана с гармоническими и ангармоническими колебаниями кристаллической решетки BLTss, которые имеют различный характер влияния на температурное поведение диэлектрических параметров [25].

Как показали исследования, температурные зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ в значительной степени зависят от гармонических и ангармонических мод колебаний кристаллической решетки. Поэтому с помощью различных гетеро- и изовалентных замещений в катионных подрешетках можно влиять на фоновый спектр кристаллической решетки и, как следствие, получать материалы с высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров, которые применяются в современных системах связи деци- и сантиметрового диапазонов волн [27–30].

5. СВЧ-диэлектрики с "мобильной подрешеткой". Авторы [31] сообщили о разработке новых СВЧ-диэлектриков с высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров на основе твердых растворов, где одна из фаз (литийсодержащая $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$) имела положительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $T\text{K}\epsilon > 0$. Однако объяснение природы этого факта в литературе отсутствовало.

Фаза $\text{La}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$, кристаллизующаяся в структуре перовскита, принадлежит твердым растворам системы $\text{Ln}_{2.3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ (Ln — редкоземельные элементы, M — щелочной ион) (рис. 6). В этой системе ионы M частично замещают ионы редкоземельных элементов. При этом сохраняется условие электронейтральности [32, 33]. Если $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$,

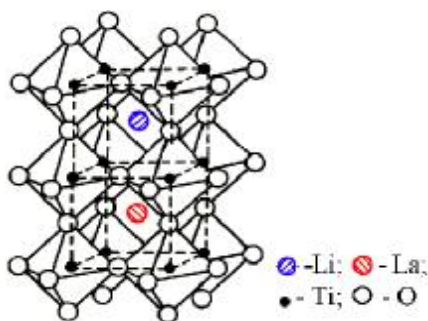


Рис. 6. Структура перовскита $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3+x}\text{TiO}_3$.

материалы кристаллизуются в структуре перовскита и характеризуются низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta \leq 10^{-3}$), высокой проницаемостью в СВЧ-диапазоне (около 100) и $TK\epsilon < 0$ [34]. В то же время при $M = \text{Li}$ образуется система твердых растворов, в которой в одной подрешетке одновременно находятся ионы редкоземельных элементов, ионы лития, структурные вакансии, характеризующиеся $TK\epsilon > 0$. Ионы лития могут перемещаться вдоль структурных каналов, обеспечивая высокую проводимость по литию [35, 36], положительный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости $TK\epsilon > 0$ и значительные диэлектрические потери в СВЧ-диапазоне. Последнее недопустимо при создании высокодобротных диэлектриков. Однако, как показали исследования, величину диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне можно значительно уменьшить, понизив уровень проводимости ионов лития. Последнее достигается замещением ионов лантана редкоземельными ионами с меньшим ионным радиусом. Это приводит к уменьшению размеров структурных каналов, в которых располагаются ионы лития, что обеспечивает понижение величины диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне за счет уменьшения мобильности ионов лития в структуре. При этом сохраняется $TK\epsilon > 0$. В результате были получены твердые растворы, в которых редкоземельные ионы одновременно замещаются щелочными ионами с большими (Na, K) и малыми (Li) ионными радиусами, характеризующиеся высокой температурной стабильностью диэлектрических параметров в СВЧ-диапазоне (табл. 2) [37].

6. СВЧ-диэлектрики на основе антисегнетоэлектриков — параэлектриков. Величина диэлектрической проницаемости приведенных выше термостабильных СВЧ-диэлектриков не превышает 80—100. Для получения более высоких значений проницаемости наряду с оптическим и инфракрасным механизмами поляризации необходимо подключить другие ме-

ханизмы поляризации, связанные со спонтанно-поляризованным состоянием. Один из возможных путей разработки термостабильных СВЧ-резонансных элементов — создание двухслойных систем. Каждый из слоев должен иметь высокую электрическую добротность Q ($Q = 1/\text{tg}\delta$), высокую проницаемость и различный по знаку $TK\epsilon$ [38]. Известно большое число высокодобротных диэлектриков, которые в СВЧ-диапазоне характеризуются $TK\epsilon < 0$ (в основном параэлектрики), тогда как с $TK\epsilon > 0$ их мало (монокристаллы LiNbO_3 , LiTaO_3 , LiAlO_3).

Т а б л и ц а 2

Диэлектрические параметры материалов системы $\text{Sm}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3-(1-x)\text{Sm}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ на 10 ГГц

x	ϵ	$TK\epsilon$, ppm/°C (20–100 °C)	Q (10 ГГц)
0	80	–520	1300
0.30	95	–240	100
0.50	90	–140	150
0.55	85	–50	200
0.58	80	–5	200
0.60	75	+60	200
0.10	52	+580	100

Кроме того, они характеризуются в СВЧ-диапазоне относительно невысокими значениями ϵ ($\epsilon < 50$) и их использование в этом диапазоне позволяет получить двухслойные резонансные диэлектрические элементы с эффективной проницаемостью ($\epsilon_{\text{эф}}$) не выше 50. Поэтому нами исследовалась возможность использования в качестве высокодобротных материалов с $TK\epsilon > 0$ антисегнетоэлектриков на основе теллурсодержащих перовскитов типа Pb_2BTeO_6 (B — ионы двухвалентных металлов) [39, 40]. Было установлено, что температурная зависимость ϵ кобальт-теллурида свинца ($\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6$) в СВЧ-диапазоне проходит через максимум (фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое) при 380 К (рис. 7). При комнатной температуре материалы этой группы имеют высокие значения диэлектрической проницаемости $\epsilon > 110$. В температурном интервале 220—350 К зависимость $\epsilon(T)$ близка к линейной и имеет $TK\epsilon \sim 700 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. На основе параэлектриков (TiO_2 , CaTiO_3 , SrTiO_3) и антисегнетоэлектрика $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6$ были приготовлены двухслойные резонансные элементы: $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6\text{—TiO}_2$, $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6\text{—CaTiO}_3$, $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6\text{—SrTiO}_3$. Для сравнения были исследованы известные двухслойные резонан-

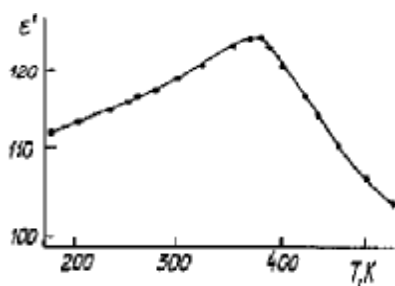


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости Pb_2CoTe_6 на частоте 10 ГГц.

сные диэлектрические элементы $\text{LiNbO}_3\text{—TiO}_2$. Из данных табл. 3 и рис. 8 видно, что двухслойные резонансные элементы на основе $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6\text{—SrTiO}_3$ характеризуются в СВЧ-диапазоне высокими эффективной проницаемостью ($\epsilon_{\text{эф}} \approx 135$), добротностью ($Q_{10 \text{ ГГц}} \sim 900$) и температурной стабильностью диэлектрических параметров ($T\text{К}\epsilon$ стремится к нулю) [40]. Конечно, двухслойные системы имеют ряд недостатков, поскольку требуют механического соединения различных слоев.

Термостабильные СВЧ-диэлектрики с высокими проницаемостью ($\epsilon \sim 430$) и добротностью ($Q_{1 \text{ ГГц}} \sim 700$) были получены авторами [41] на ос-

Т а б л и ц а 3

Свойства двухслойных резонансных элементов на 10 ГГц

Материалы системы	$Q_{\text{эф}}$	$\epsilon_{\text{эф}}$
$\text{Pb}_2\text{CoTe}_6\text{—TiO}_2$	1000	110
$\text{Pb}_2\text{CoTe}_6\text{—CaTiO}_3$	900	125
$\text{Pb}_2\text{CoTe}_6\text{—SrTiO}_3$	900	135
$\text{LiNbO}_3\text{—TiO}_2$	3000	49

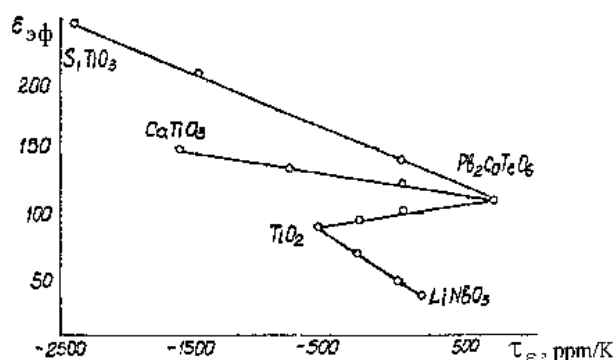


Рис. 8. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\text{эф}}$) двухслойных резонансных элементов от температурного коэффициента частоты (τ_f) на 10 ГГц.

нове системы $\text{Ag}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$, характеризующейся спонтанно поляризованным состоянием. Однако в материалах, в которых присутствует спонтанно поляризованное состояние, увеличение значения диэлектрической проницаемости всегда сопровождается повышением диэлектрических потерь, что ухудшает технические характеристики СВЧ-элементов, изготовленных на их основе.

7. СВЧ-диэлектрики на основе спонтанно поляризованных фаз. Материалы, в которых присутствует фазовый переход из спонтанно-поляризованного в неполяризованное состояние при высоких температурах, характеризуются положительным $T\text{К}\epsilon$. Как правило, в области фазового перехода в диапазоне СВЧ значения $\text{tg}\delta$ высокие, что связано с наличием подвижных доменных стенок (сегнетоэлектрики). Особенностью антисегнетоэлектриков является неподвижность доменных стенок. Это приводит к тому, что, например, антисегнетоэлектрик $\text{Pb}_2\text{CoTeO}_6$ характеризуется относительно невысоким значением $\text{tg}\delta$ при комнатных температурах в СВЧ-диапазоне [40]. В ряде случаев и сегнетоэлектрики имеют низкие значения $\text{tg}\delta$, например, монокристалл LiNbO_3 , у которого фазовый переход наблюдается при высокой температуре ($> 1200^\circ\text{C}$).

Интересно было выяснить возможность создания термостабильных СВЧ-диэлектриков на основе твердых растворов, образованных сегнетоэлектриками и/или антисегнетоэлектриками, которые характеризуются высокой температурой фазового перехода, а также материалов, имеющих дефектную (вакансионную) кристаллическую структуру. С этой целью исследовались материалы системы твердых растворов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$), которые образованы в результате взаимодействия фазы $\text{Ln}_{2/3} \cdot \frac{4}{3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой дефектного перовскита (рис. 9) и фазы NaNbO_3 со структурой перовскита (рис. 10), в которой переход из спонтанно-поляризованного состояния в неполяризованное наблюдается при высокой температуре ($> 520^\circ\text{C}$).

Анализ рентгеновских данных поликристаллических образцов $\text{Ln}_{2/3}\text{Na}_{3x} \cdot \frac{4}{3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) показал, что в зависимости от x образуются твердые растворы, относящиеся к трем разным пространственным группам. С увеличением x тип пространственной группы последовательно изменяется в ряду $Pmmm \rightarrow Pmmn \rightarrow Pbcn$. В интервале $0 \leq x \leq 0.24$ независимо от Ln твердые растворы имеют структуру дефектного перовскита ($\text{Ln}_{2/3} \cdot \frac{4}{3}\text{Nb}_2\text{O}_6$), где $\bullet$ — вакансии в катионной подрешетке с пространственной группой $Pmmm$ [42].

При увеличении степени x независимо от типа

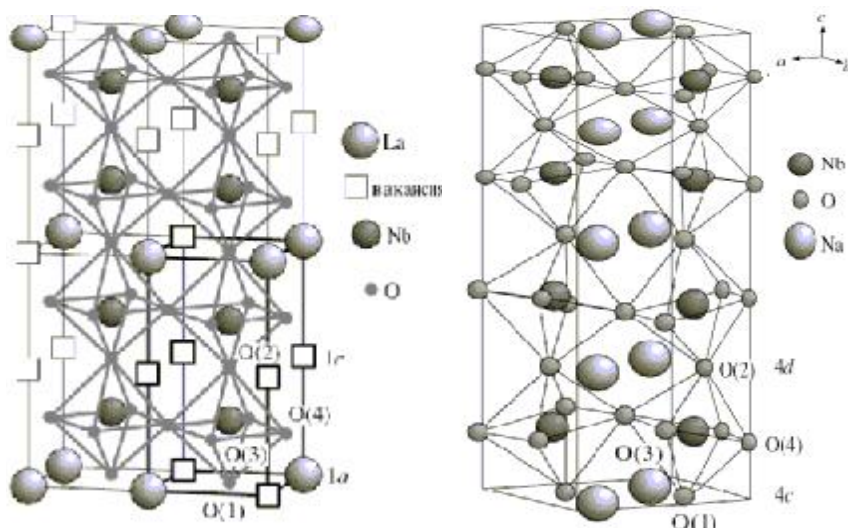


Рис. 9. Структура $\text{Ln}_{2/3}\text{Na}_{4/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ типа дефектного перовскита (пр.гр. $Pm\bar{m}m$): позиции атомов La (1a) 0 0 0; Nb (2t) $1/2\ 1/2\ z$; O(1) (1f) $1/2\ 1/2\ 0$; O(2) (1h) $1/2\ 1/2\ 1/2$; O(3) (2s) $1/2\ 0\ z$; O(4) (2r) $0\ 1/2\ z$; позиции вакансий (1c) 0 0 $1/2$.

Рис. 10. Структура NaNbO_3 типа перовскита при комнатной температуре (пр.гр. $Pbcm$): позиции атомов Na(1) (4c) $x\ 1/4\ 0$; Na(2) (4d) $x\ y\ 1/4$; Nb (8c) $x\ y\ z$; O(1) (4c) $x\ 1/4\ 0$; O(2) (4d) $x\ y\ 1/4$; O(3) (8c) $x\ y\ z$; O(4) (8c) $x\ y\ z$.

Ln пространственная группа изменяется от $Pm\bar{m}m$ к $Pm\bar{m}n$. В неодимсодержащих твердых растворах изменение пространственной группы практически не приводит к изменению нормированного объема элементарной ячейки V/Z , в лантансодержащих — монотонное изменение $V/Z(x)$ сопровождается незначительным перегибом в области концентраций натрия, соответствующей переходу от $Pm\bar{m}m$ к $Pm\bar{m}n$. Наблюдаемые отличия в характере зависимостей $V/Z(x)$, вероятно, связаны с тем, что величина ионного радиуса Na^+ меньше, чем замещаемого иона La^{3+} , в то время как отличия в величинах ионных радиусов Na^+ и Nd^{3+} незначительны. Близость величин ионных радиусов Na^+ и Nd^{3+} приводит к существованию более широкой концентрационной области ($0.24 \leq x \leq 0.54$), соответствующей пространственной группе $Pm\bar{m}n$, для неодимсодержащих твердых растворов по сравнению с лантансодержащими ($0.24 \leq x \leq 0.45$).

В интервалах $0.54 \leq x \leq 0.66$ в случае неодима и $0.45 \leq x \leq 0.66$ — для лантана, кристаллическая структура твердых растворов $\text{Ln}_{2/3}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ относится к пространственной группе $Pbcn$, характерной для NaNbO_3 при комнатной температуре [43]. Фактически, при увеличении содержания натрия в системе наблюдается снижение симметрии твердых растворов от $Pm\bar{m}m$ к $Pm\bar{m}n$ и к $Pbcn$.

Материалы $\text{La}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0$)

характеризуются высоким значением проницаемости (130 и 160 соответственно) и относительно низкими диэлектрическими потерями (в обоих случаях $\text{tg}\delta$ порядка $2-5 \cdot 10^{-3}$ на частоте 10 ГГц). Дисперсия диэлектрической проницаемости отсутствует. На температурной зависимости $\epsilon(T)$ материалов $\text{La}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Nd}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в СВЧ-диапазоне наблюдаются перегибы. В области низких температур значение ϵ слабо меняется с ростом температуры.

С увеличением значений x в материалах системы $\text{Ln}_{2/3}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) величина $\text{TK}\epsilon$ изменяет знак от отрицательных до положительных значений. Концентрационные зависимости диэлектрических параметров в СВЧ-диапазоне приведены на рис. 11. В пределах $0 \leq x \leq 0.24$ (пространственная группа $Pm\bar{m}m$) повышение концентрации натрия

приводит к незначительному увеличению значе-

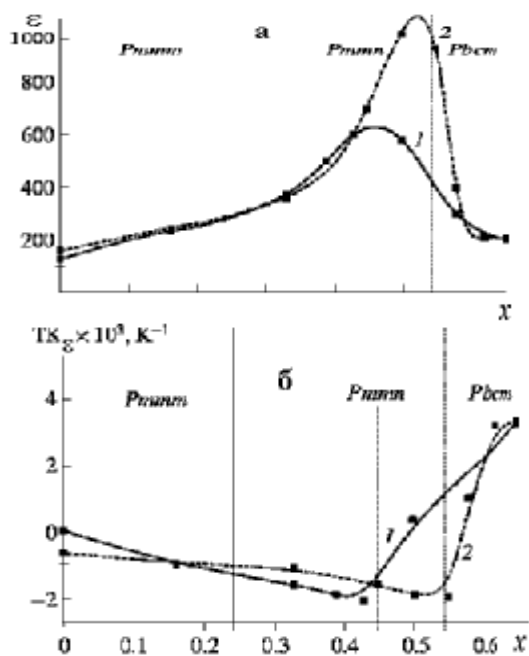


Рис. 11. Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (б) от содержания натрия в твердых растворах $\text{Ln}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (1) и $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Na}_{3x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2).

ния проницаемости независимо от типа редкоземельного элемента (La или Nd), что объясняется возрастанием концентрации катионных вакансий.

В пределах пространственной группы $Pmmn$ величина проницаемости значительно увеличивается с ростом x , проходя через максимум, когда тип пространственной группы изменяется от $Pmmn$ до $Pbcm$. Исследования показали возможность создания термостабильных диэлектриков на основе системы $Ln_{2/3}Na_{3x} \cdot 4/3-2xNb_2O_6$ ($Ln = La, Nd$), которые в СВЧ-диапазоне характеризуются высокой проницаемостью ($\epsilon \sim 300-600$) и относительно низкими диэлектрическими потерями ($tg\delta \sim 2-7 \cdot 10^{-3}$) [44–47].

Рассмотренные выше системы в СВЧ-диапазоне характеризуются относительно высокой термостабильностью электрофизических свойств ($TK\epsilon \sim 10^{-5}-10^{-6} K^{-1}$), электрической добротностью $Q \cdot f \leq 12000$ и относительно высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 80-600$). Это позволяет разрабатывать на их основе элементы для систем связи дециметрового диапазона, где особенно важны вопросы микроминиатюризации, для решения которых необходимы высокие значения ϵ .

Однако в сантиметровом и особенно в миллиметровом диапазоне волн требуются материалы, имеющие относительно низкие значения проницаемости (10–30). При этом они должны обладать очень высокими значениями электрической добротности ($Q \cdot f \geq 80000-100000$). Рассмотрим некоторые системы, которые являются перспективными для этих целей.

8. СВЧ-диэлектрики на основе $M_{1-x}Nb_2O_6$ (M — Mg, Co, Zn) со структурой колумбита. Среди известных на сегодняшний день СВЧ-диэлектриков значительный интерес представляют ниобаты $M^{2+}Nb_2O_6$ (M — Mg, Co, Zn) со структурой колумбита. Кристаллическая структура колумбита $A^{2+}Nb_2O_6$ представляет собой бесконечные зигзагообразные цепи кислородных октаэдров, соединенных общими ребрами (рис. 12) [48]. Для этой структуры возможно перераспределение кристаллографических позиций, находящихся в кислородных октаэдрах, между ионами A^{2+} и Nb^{5+} [48]. При этом можно ожидать, что размер иона A^{2+} и соотношение катионов Nb^{5+} : A^{2+} в элементарной ячейке будут влиять на кристаллографические искажения структуры колумбита и, как следствие, на фазовый состав и электрофизические свойства синтезированных материалов.

Материалы $ZnNb_2O_6$ и $MgNb_2O_6$ характеризуются высокой электрической добротностью (3000 и

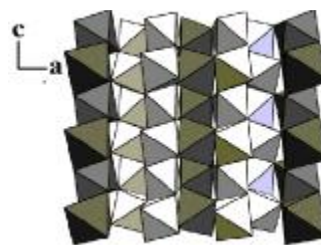
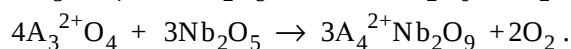
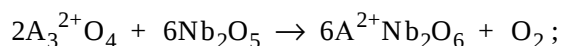


Рис. 12. Структура колумбита $A^{2+}Nb_2O_6$.

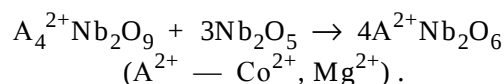
9400 соответственно) и диэлектрической проницаемостью (23 и 20 соответственно) [49–51]. В отличие от магний- и цинксодержащих ниобатов литературные данные о диэлектрических свойствах ниобата кобальта $CoNb_2O_6$ весьма противоречивы. Например, в работе [49] сообщалось о низких значениях добротности для $CoNb_2O_6$ ($Q \cdot f = 11000$), в то время как в [51] приведены более высокие ($Q \cdot f = 40000$). Ранее [52, 53] было показано, что получение однофазных материалов $M^{2+}Nb_2O_6$ в значительной мере зависит от условий их синтеза. Так, сложность получения однофазного ниобата магния со структурой колумбита объясняется, в частности, одновременным образованием двух фаз — колумбита $MgNb_2O_6$ и корунда $Mg_4Nb_2O_9$ [54]. Следует отметить, что в системе $Mg-Nb-O$ образуется ряд соединений: $MgNb_2O_6$, $Mg_4Nb_2O_9$, $Mg_5Nb_4O_{15}$, $Mg_{1/3}Nb_{11(1/3)}O$ [55, 56], однако только фазы $MgNb_2O_6$ (структура колумбита) и $Mg_4Nb_2O_9$ (структура корунда) стабильны при комнатной температуре [57]. Поэтому даже после длительной термообработки при высокой температуре ($T > 1100^\circ C$) [53] промежуточные фазы присутствовали в конечном продукте (как правило, фаза корунда). В подобных случаях на фазовый состав и электрофизические свойства существенное влияние может оказывать даже незначительное отклонение от стехиометрии. В связи с этим нами было исследовано влияние малых отклонений от стехиометрии в материалах $A^{2+}Nb_2O_6$ (A — Co, Mg, Zn) со структурой колумбита на фазовый состав, микроструктуру и СВЧ-свойства [58–60].

Нами было показано, что образование кобальт- и магнийсодержащих ниобатов со структурой колумбита при использовании метода твердофазных реакций является многостадийным процессом. При этом в интервале температур $700-1000^\circ C$ происходят параллельно два процесса образования ниобатов со структурой колумбита $A^{2+}Nb_2O_6$ и структурой корунда $A_4^{2+}Nb_2O_9$ (A^{2+} — Co^{2+} , Mg^{2+}):



При более высоких температурах ($> 1000^\circ C$)

образование структуры колумбита происходило при взаимодействии фазы $A_4^{2+}Nb_2O_9$ с не прореагировавшим Nb_2O_5 :



В то же время синтез $ZnNb_2O_6$ со структурой колумбита происходит в интервале температур 500–800 °С без образования промежуточных продуктов.

При отклонении от стехиометрии в системе $A_{1+x}Nb_2O_6$ ($A^{2+} — Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$), когда $x < 0$, образцы содержали две фазы — основную фазу $A^{2+}Nb_2O_6$ со структурой колумбита и фазу Nb_2O_5 , концентрация которой возрастала с увеличением x (рис. 13). При $x > 0$ во всех трех системах существует узкая область концентраций, в которой образцы однофазны. При дальнейшем отклонении

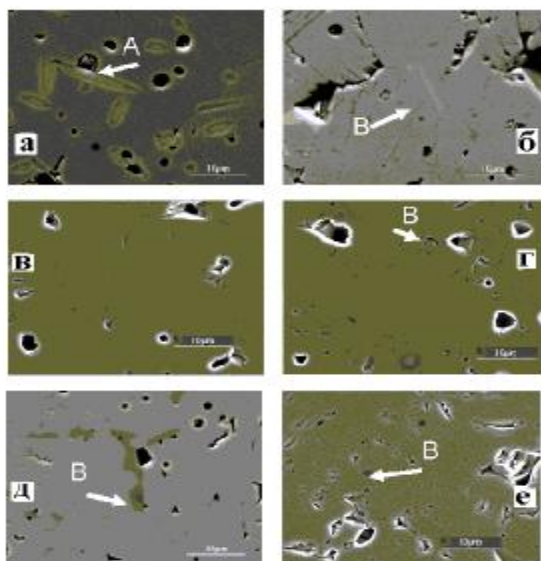


Рис. 13. Микрофотографии шлифов поликристаллических образцов состава $Co_{1-x}Nb_2O_{6-x}$ с $x=0.05$ (а), $x=0.03$ (б), $x=0$ (в), $x=-0.03$ (г), $x=-0.05$ (д, е), спеченных при 1500 °С в течение 1 ч (а–е, г), 6 ч (д): А — Nb_2O_5 , В — $Co_4Nb_2O_9$.

от стехиометрии в сторону увеличения избытка кобальта, магния или цинка образуются дополнительные фазы.

Неожиданными оказались результаты исследования электрофизических свойств в СВЧ-диапазоне. При $x < 0$, когда присутствовали следы второй фазы Nb_2O_5 , образцы характеризовались низкими значениями электрической добротности. В то же время экстремально высокие значения электрической добротности ($Q \cdot f$) наблюдались при $x > 0$ (рис. 14). Например, в $Mg_{1+x}Nb_2O_6$ величина $Q \cdot f$ достигала

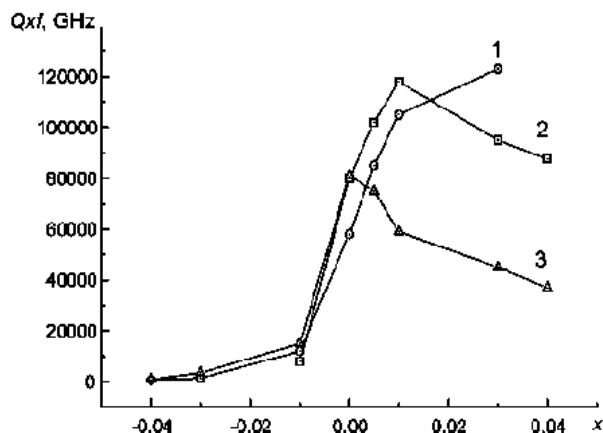


Рис. 14. Концентрационные зависимости произведения $Q \cdot f$ образцов системы $A_{1-x}Nb_2O_6$, где А = Mg (1), Zn (2), Co (3). Образцы спекались на воздухе 8 ч при 1400 (1 и 3) и 1300 °С (2).

значений 128000 при $x \geq 0.03–0.05$ в многофазных образцах, в которых одновременно с основной фазой $MgNb_2O_6$ (структура колумбита) присутствовала фаза $Mg_4Nb_2O_9$ (структура корунда). Объясняется это высокими значениями электрической добротности ($Q \cdot f \sim 230000$) дополнительной фазы $Mg_2Nb_4O_9$. Однако дальнейшее отклонение от стехиометрии приводит к значительному понижению значений проницаемости, связанному с тем, что ϵ фазы корунда равнялась 11. Этот пример интересен тем, что каждая из фаз $MgNb_2O_6$ и $Mg_2Nb_4O_9$ характеризуется определенными преимуществами и недостатками. И только многофазные материалы на их основе имеют в СВЧ-диапазоне как относительно высокую проницаемость ($\epsilon \sim 20$), так и высокую электрическую добротность ($Q \cdot f \sim 128000$).

9. СВЧ-диэлектрики на основе $Ba(M_{1/3}^{2+}M_{2/3}^{5+})O_3$ ($M^{2+} — Mg, Zn, Co, Ni$; $M^{5+} — Ta, Nb$) с экстремально высокой электрической добротностью. Впервые соединения $Ba(B_{1/3}^{2+}B_{2/3}^{5+})O_3$, где $B^{2+} — Mg, Zn, Co, Ni$; $B^{5+} — Ta, Nb$ (кристаллическая структура перовскита), были синтезированы авторами [61–64]. В них наблюдается упорядочение ионов в подрешетке В типа 2:1, в которой два слоя, заполненные ионами B^{5+} , чередуются с одним слоем, заполненным ионами B^{2+} . Авторы [65, 66] показали, что танталсодержащие материалы обладают высоким значением электрической добротности в СВЧ-диапазоне. Следует отметить, что синтез этих материалов связан со многими проблемами. Керамика спекается при высокой температуре, что может приводить к значительному испарению компонентов (кобальта, цинка), и, как следствие, к ухудшению электрических свойств. При синтезе методом твердофазных реакций

в керамике часто присутствуют дополнительные фазы $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ [67], которые отрицательно влияют на величину электрической добротности. Для предотвращения этого авторы [68] проводили синтез из растворов, где в качестве исходных компонентов применяли растворы, содержащие Mg^{2+} , Ta^{5+} , к которым прибавляли раствор аммиака с оксихинолином. Было установлено, что в этом случае однофазный продукт $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ образуется после 1300°C без промежуточных фаз. Однофазный $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ был получен и по методу твердофазных реакций, с использованием в качестве исходных компонентов высокоактивных реагентов [67—69].

При синтезе танталсодержащих материалов значительной проблемой было получение высокоплотной керамики. Поэтому Nomura с соавторами [70] предложил получать плотную керамику ($\rho \approx 7520 \text{ кг/м}^3$), дополнительно используя примеси марганца. Matsumoto и Niiga [7] для этих же целей применяли быстрый нагрев (330°C/мин), что позволило достичь 96 % теоретической плотности. Для ускорения спекания и упорядочения ионов в подрешетке В авторами [72—74] были предложены в качестве исходных реагентов предварительно синтезированный MTa_2O_6 ($\text{M} — \text{Mg, Zn}$) и BaCO_3 . Repoult с сотрудниками [75] синтезировал мелкодисперсный $\text{Ba}(\text{MgTa})\text{O}_3$ методом золь-гель. В этом случае плотную керамику удавалось получить без дополнительных присадок.

Значительное влияние на величину электрической добротности в перовскитах типа $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ оказывают тип и степень упорядочения ионов в подрешетке В [76]. Было установлено, что, проводя частичное замещение ионов в подрешетке В ионами Zr^{4+} , Ti^{4+} , W^{6+} , можно увеличить степень упорядочения ионов типа 1:2 и, как следствие, повысить величину электрической добротности [77, 78].

На упорядочение ионов в подрешетке В влияние оказывают также незначительные замещения ионов в подрешетке А. Так, в работе [77] показано, что частичное замещение ионов Ba^{2+} ионами La^{2+} в магний-танталате бария приводит к переходу упорядочения ионов подрешетки В от типа 2:1 (пространственная группа $Pm\bar{3}I$) к типу 1:1 (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Подобные изменения типа упорядочения ионов в подрешетке В были обнаружены при частичном замещении ионов бария ионами лантана в цинк-ниобате бария со структурой перовскита [78]. Этот результат показывает, что тип упорядочения ионов в подрешетке В очень чувствителен к химическому составу и технологии получения. Упорядочение типа 1:1 ионов подрешетки В в соеди-

нениях $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ объяснялось в рамках модели "space—charge" [79, 80], согласно которой позиции в упорядоченной структуре $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ (тип 1:1) могут занимать только ионы B^{2+} и B^{5+} . Поскольку в этом случае в кристаллической фазе не будет выполняться условие электронейтральности, то можно предположить, что домены упорядоченной кристаллической фазы (тип упорядочения 1:1), которая имеет некомпенсированный заряд, находятся в разупорядоченной, обогащенной ионами B^{5+} матрице, в результате чего и выполняется условие электронейтральности по объему материала.

Однако при исследовании системы твердых растворов $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 — x\text{La}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$) было показано, что упорядочение типа 1:2 сохраняется в интервале $0 \leq x \leq 0.5$ [78], в то время как в интервале $0.05 \leq x \leq 0.6$ наблюдается упорядочение 1:1 ионов в подрешетке В. При этом агрегация отсутствовала. Исследование микроструктуры не выявило существование области разупорядоченной перовскитной фазы, что предполагалось в модели "space—charge". Поэтому для описания упорядочения 1:1 ионов в подрешетке В была предложена модель "random—site" [78, 81—83]. Согласно этой модели упорядочение 1:1 в приведенных выше системах описывается следующим образом. Есть две чередующиеся кристаллографические плоскости, в которых располагаются ионы подрешетки В. Одна из них занята катионами B^{5+} , в то время как другая — катионами B^{2+} и оставшимися катионами B^{5+} , которые в данной кристаллографической плоскости разупорядочены.

Таким образом, в соединениях со структурой перовскита типа $\text{Ba}(\text{M}_{1/3}^{2+}\text{M}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ ионы подрешетки В могут быть полностью разупорядочены, а также упорядочены по типу 1:2 или 1:1. Расчет энергии кристаллической решетки упорядоченной и разупорядоченной структур показал [84], что упорядоченная характеризуется более низкой энергией Маделунга, что указывает на стабильность структуры. Как показали исследования электрофизических свойств соединений $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$, упорядочение ионов в подрешетке В существенно влияет на величину электрической добротности [85].

Следует отметить, что соединения со структурой перовскита $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$ и упорядочением типа 1:1 катионов в подрешетке В, как правило, характеризуются относительно невысокими значениями электрической добротности [86]. Ее наивысшее значение наблюдается в соединениях $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. В них В-катионы стехиометрически упорядочены в гексагональной элементарной ячейке $Pm\bar{3}I$ (упорядочение 2:1), в которой

слои катионов Ta^{5+} и $Zn(Mg)^{2+}$ последовательно располагаются вдоль (111) кристаллографической плоскости (рис. 15). Катионные слои разделены слоями кислорода, смещенными по направлению к малым пятивалентным катионам тантала [85]. Ве-

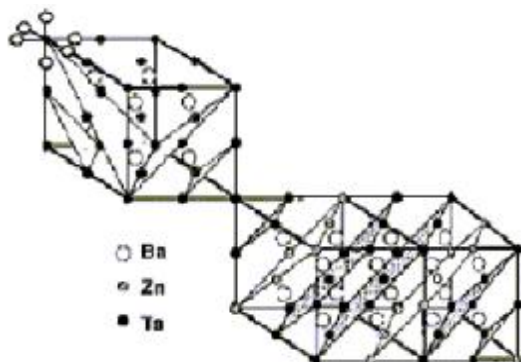


Рис. 15. Схематическое представление катионного упорядочения 1:2 в $Ba(Zn_{1/3}Ta_{1/3})O_3$. Сверху слева показаны два возможных (111) направления для ориентации Zn и Ta в перовскитной структуре; ниже справа показан один из возможных вариантов 1:2 упорядочения. Ионы кислорода упущены для ясности [81].

личина электрической добротности очень чувствительна к упорядочению в В-подрешетке [65, 87]. Ее удастся существенно увеличить, используя дополнительный отжиг. Например, величина $Q \cdot f$ повышалась от 60000 до 168000 после дополнительного отжига при 1350 °C в течение 120 ч [65].

Tamura и др. [88] показали, что добротность в $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ можно улучшить введением малой концентрации (<4 % мол.) $BaZrO_3$ (BZ). При этом значительно сокращается время спекания керамики, необходимое для получения высоких значений электрической добротности (было получено $Q \cdot f = 105000$ при добавлении 4 % мол. BZ). Это объяснялось образованием дефектов в подрешетке В, присутствие которых ускоряло упорядочение катионов в этой подрешетке. По мере увеличения концентрации BZ менялся тип упорядочения (когда замещение достигает 4 % мол.), система становится 1:1 упорядоченной и имеет удвоенную ячейку. Подобные закономерности также наблюдались при добавлении к $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ небольших количеств $BaWO_4$ [89] и $BaSnO_3$ [90]. Индивидуальные соединения $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ и $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ позволяют получить высокие значения электрической добротности, однако их электрофизические свойства характеризуются невысокой термостабильностью. Поэтому для повышения термостабильности электрических свойств синтезируют материалы на основе твердых растворов, где

крайние члены имеют различные по знаку температурные зависимости проницаемости. Материалы на основе твердых растворов обладают более высокой термостабильностью, однако величина электрической добротности уменьшается по сравнению с индивидуальными соединениями, что, в частности, можно объяснить снижением упорядочения катионов в подрешетке В. На основе твердого раствора, например $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3 - Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, получены материалы, обладающие высоким уровнем электрофизических свойств: $\epsilon = 30-40$, $TK\epsilon = (0-28) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $Q_{8 \text{ ГГц}} = 15000$ [91].

На сегодняшний день материалы на основе танталосодержащих перовскитов обладают самыми высокими значениями электрической добротности в СВЧ-диапазоне среди диэлектриков с повышенным значением ϵ . Однако сложность их синтеза — высокие температуры спекания ($T_{\text{сп}} > 1600 \text{ } ^\circ\text{C}$), необходимость длительного дополнительного отжига ($T_{\text{отж}} \approx 1500 \text{ } ^\circ\text{C}$, 20—120 ч), низкая повторяемость свойств, а также высокая цена тантала (в 2000 г. цена реагентов, содержащих тантал, увеличилась на 500 %) — требует поиска новых перспективных систем. Поэтому в последние годы внимание уделяется именно ниобийсодержащим соединениям $Ba(Nb_{2/3}B_{1/3}^{2+})O_3$, где B^{2+} — Mg, Zn, Co, кристаллизующимся в структуре перовскита [92—94].

Эти материалы спекаются при более низкой температуре и для них необходимы более дешевые реагенты. Однако их основным недостатком являются более низкие значения электрической добротности по сравнению с танталосодержащими перовскитами [95, 96]. Нами впервые было показано, что материалы на основе $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ в ряде случаев могут иметь экстремально высокую электрическую добротность ($Q \cdot f \approx 150000$) [97]. Появились новые сообщения [5, 98, 99], указывающие на перспективность создания высокودобротных СВЧ-диэлектриков на основе ниобийсодержащих перовскитов. Однако имеется много нерешенных вопросов, относящихся, в первую очередь, к природе диэлектрических потерь в этих материалах и нахождению путей управления ими, а также к повышению стабильности в получении высоких значений электрической добротности. Поэтому в ближайшие годы можно ожидать значительной активности исследователей в этом направлении.

10. Многофазные СВЧ-диэлектрики. Обычно высокое значение добротности наблюдается в однофазных системах. Более того, в случае сложных катионных подрешеток необходимо, чтобы ионы были упорядочены по определенному типу [81, 82]. В многофазных системах, которые отличаются хи-

мической неоднородностью, как правило, наблюдаются значительные диэлектрические потери (относительно низкая добротность). Однако при исследовании полтитанатов бария нами было показано, что могут образовываться многофазные системы, имеющие проницаемость $\epsilon = 36\text{—}39$, высокую электрическую добротность и термостабильность электрофизических свойств. При добавлении оксида цинка к полтитанатам бария дополнительно образуется фаза $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ [100], химически не взаимодействующая с основной фазой. Образуется многофазная система, в которой основная и дополнительная фазы имеют различную по знаку зависимость $\epsilon(T)$, что обеспечивает реализацию эффекта объемной термокомпенсации и, как следствие, высокую термостабильность электрофизических свойств ($TK\epsilon = \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в СВЧ-диапазоне. Полученные многофазные диэлектрики имеют высокий уровень электрической добротности ($Q_{10 \text{ ГГц}} \sim 6500\text{—}7000$).

Еще одним примером многофазных СВЧ-диэлектриков являются материалы TiO_2 , а именно соединения MgTiO_3 , Mg_2TiO_4 , которые имеют высокие величины добротности ($Q_{10 \text{ ГГц}} \sim 5000\text{—}10000$) и диэлектрической проницаемости (14 и 16 соответственно) [101]. Недостатком этих материалов является температурная нестабильность электрофизических параметров ($TK\epsilon = (40\text{—}50) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Для повышения величины электрической добротности ионы магния частично замещали ионами кобальта, а для повышения температурной стабильности электрофизических свойств добавляли небольшие количества параэлектрической фазы CaTiO_3 , которая характеризуется высоким отрицательным значением $TK\epsilon$. Как показали исследования, в этом случае образуются многофазные системы (рис. 16) химически не взаимодействующих фаз [102—104]. Это позволило получить термостабильные СВЧ-диэлектрики с величиной проницаемости около 18—20, высокими значениями электрической доброт-

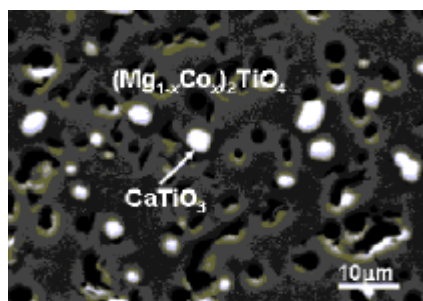


Рис. 16. Микрофотография шлифа керамики состава $0.93[0.98\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - 0.02\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$.

ности ($Q \cdot f \geq 5000\text{—}10000$) и термостабильностью электрических свойств. Можно полагать, что высокие значения Q обеспечиваются тем, что размеры химической неоднородности значительно меньше длины электромагнитной волны в диэлектрике и потому не приводят к заметному рассеянию электромагнитных волн.

11. Анализ физических свойств СВЧ-диэлектриков. Основное внимание при анализе физических свойств СВЧ-диэлектриков уделяется температурному коэффициенту диэлектрической проницаемости ($TK\epsilon$) и диэлектрическим потерям ($\text{tg}\delta$). Выражение для $TK\epsilon$ можно вывести непосредственно из уравнения Клаузиуса–Мосотти [105]:

$$TK\epsilon = \frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{\epsilon} \left[\frac{v}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial v} \right)_T a_l + \frac{1}{3\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - a_l \right], \quad (4)$$

где a_l — коэффициент линейного температурного расширения.

Следует отметить, что в уравнении (4) поляризация α равна сумме поляризаций всех атомов ячейки, объем которой v , только если все атомы структуры имеют кубическое окружение. Это имеет место, например, в случае щелочно-галогидных кристаллов. В более сложных структурах применяют эффективную поляризацию α [106]. Например, для перовскитной структуры эффективную поляризацию $\alpha_{\text{эф}}$ получают введением дополнительной ионной составляющей поляризации $\Delta\alpha^i$ к электронной и ионной поляризации всех атомов в элементарной ячейке. В этом случае в выражении (4) последний член — a_l нужно записать как $a_l \Delta\alpha^i$ [105]. Анализ величины $TK\epsilon$ различных материалов в зависимости от химического состава показал [107], что большое положительное значение $TK\epsilon$ в щелочно-галогидных кристаллах, вероятно, возникает в результате высокой ионной поляризуемости α^i и большого температурного расширения a_l . Существуют соединения, например, LaAlO_3 , SrZrO_3 , поведение $\epsilon(T)$ которых иное, чем параэлектриков. Объясняется это наличием несегнетоэлектрических фазовых переходов [105], связанных с поворотом кислородных октаэдров. Подобные несегнетоэлектрические фазовые переходы обнаружены, например, в системе $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [108]. Было показано, что структурные переходы сопровождаются изменением знака $TK\epsilon$, хотя величина ϵ не претерпевает заметных изменений, характерных для спонтанно-поляризованного состояния. Подобные зависимости обнаружены также в системе $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [109]. При из-

менении x наблюдается корреляция между величиной толеранс-фактора (t) и наклоном кислородных октаэдров, что и приводит к изменению знака $TK\epsilon$.

При исследовании диэлектрических потерь в СВЧ-диэлектриках рассматривают три источника потерь: 1) в идеальном кристалле, связанные с ангармонизмом, который обусловлен взаимодействием между фононами кристалла, что ведет к затуханию оптических фононов; такие потери обычно называют собственными (intrinsic) потерями; 2) в реальном гомогенном материале, вызванные отклонением в периодичности решетки или периодичности дефектов (точечные дефекты, легирующие атомы, вакансии или спаренные дефекты, которые ведут к квазисвязанным состояниям); такие дефекты приводят к рассеянию фононов; 3) в реальных негомогенных кристаллических материалах, вызванные существованием дислокаций, границ зерен, включая и вторые фазы; эти дефекты обычно называют внешними (extrinsic) потерями.

Дисперсия ϵ для инфракрасной поляризации обычно описывается уравнением Друде–Лорентца:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 - (\omega/\omega_T)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_T)}, \quad (5)$$

где ϵ_{∞} — проницаемость на оптических частотах; ω_T — частота поперечной оптической моды; $(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$ — диэлектрическая сила осциллятора; Γ — относительное затухание.

Используя уравнение (5), можно оценить диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$), относящиеся к затуханию фононов в СВЧ-диапазоне (собственные потери) ($\omega \gg \omega_T$):

$$\text{tg}\delta \approx \Gamma \frac{\omega}{\omega_T^4} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0}. \quad (6)$$

Даже в идеальном кристалле потери могут возникать за счет проявления ангармонизма колебаний. При этом могут преобладать трехфононные и четырехфононные взаимодействия, при которых $\Gamma \sim T$ и $\Gamma \sim T^2$ соответственно [110]. Уравнение (6) показывает, что в случае доминирования собственных потерь произведение электрической добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) и частоты f ($\omega = 2\pi f$) есть величина постоянная, которая применяется для анализа СВЧ-диэлектриков.

Для определения собственных потерь обычно используют ИК-спектроскопию [111, 112], поскольку на ИК-частотах величина собственных потерь значительно выше внешних. Определив собственные потери на ИК-частотах, можно аппроксимировать

величину $Q \cdot f = \text{const}$ на СВЧ-частоты и тем самым рассчитать внешние потери, связанные с несовершенством керамики, которые можно уменьшить, улучшая технологию.

Одним из важных вопросов, относящихся к определению диэлектрических потерь в СВЧ-керамике, является возможность определения собственных потерь исключительно по данным ИК-спектроскопии. С этой целью авторы [113, 114] исследовали несколько соединений типа $\text{Ba}(\text{B}_{1/2}\text{V}_{1/2})\text{O}_3$ в широком частотном (10^2 — 10^{14} Гц) и температурном (20–600 К) диапазоне. На основании полученных данных пришли к следующим выводам:

- СВЧ-потери, рассчитанные из ИК-спектров по уравнению (6) могут быть интерпретированы как нижняя граница внутренних потерь;

- экстраполированные СВЧ-потери по ИК-данным систематически ниже полученных в соответствии с микроскопической теорией [115];

- величина внутренних потерь коррелирует с толеранс-фактором (t); увеличение внутренних потерь с уменьшением t указывает на то, что основной вклад в них вносит низкочастотная мода колебаний;

- величина внутренних потерь изменяется с величиной ϵ по закону $\text{tg}\delta \sim \epsilon^a$, где $a = 4$.

Не менее важно выяснить влияние катионного упорядочения на СВЧ-потери. Ранее [61] было показано, что упорядочение катионов в $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ позволяет уменьшить СВЧ-потери. Однако при исследовании материалов системы $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4$ было установлено, что замещение ионов Zr^{4+} ионами Sn^{4+} приводит к подавлению упорядочения катионов [116], а величина Q при этом растет [108]. Вероятно, в системе $(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_4$ рост Q , при замещении ионов Zr^{4+} с большим ионным радиусом на ионы Sn^{4+} с меньшим ионным радиусом, связан с уменьшением собственных потерь.

12. Применение СВЧ-диэлектриков. Сверхвысокочастотные диэлектрики применяются в современных системах связи при изготовлении диэлектрических резонаторов (ДР) различных типов, подложек для гибридных интегральных схем СВЧ. На основе диэлектрических резонаторов разрабатываются радиофильтры, их используют также при изготовлении твердотельных генераторов. В интервале частот 150 МГц – 3 ГГц часто применяют коаксиальные резонаторы, поверхность которых металлизирована (рис. 17). Высота четвертьволнового коаксиального резонатора определяется по формуле:

$$l = \frac{\lambda_0}{4} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}, \quad (7)$$

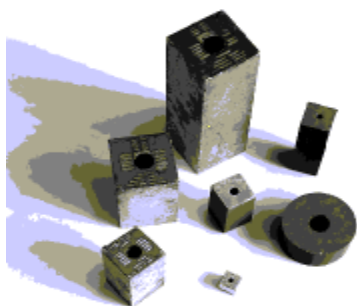


Рис. 17. Коаксиальные диэлектрические резонаторы.

где λ_0 — длина электромагнитной волны в вакууме; ϵ — величина диэлектрической проницаемости в рабочем диапазоне частот.

На более высоких частотах, как правило, используют открытые резонаторы (рис. 18), диаметр которых определяется по формуле:

$$D = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}}. \quad (8)$$

Характеристическими для диэлектрических резонаторов (коаксиальных и открытых) обычно являются моды TE_{01S} и H_{01S} .

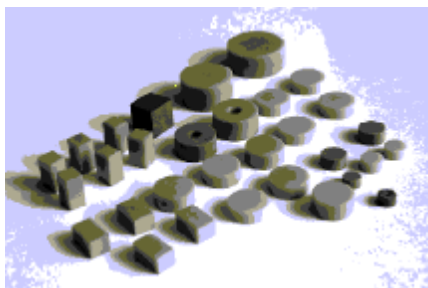


Рис. 18. Открытые диэлектрические резонаторы.

Величина добротности (Q) коаксиального резонатора определяется как диэлектрическими потерями в диэлектрике, так и потерями в металлическом покрытии резонатора, которые могут быть значительными, поэтому величина Q коаксиальных резонаторов, как правило, меньше 1000, что является их недостатком. В то же время электрическая добротность открытых резонаторов определяется только диэлектрическими потерями в диэлектрике (собственными и внешними). Поэтому электрическая добротность открытых резонаторов больше 1000. Поскольку открытые резонаторы имеют высокое значение Q , их можно использовать в дециметровом диапазоне частот (около 1 ГГц), хотя в этом случае их размеры становятся большими.

Размеры открытых диэлектрических резонато-

ров, работающих на характеристических модах TE_{01S} и H_{01S} , становятся очень малыми на частотах выше 30 ГГц, что делает невозможным их применение в этом диапазоне. Поэтому на частотах выше 30 ГГц целесообразно использовать нестандартные моды колебаний, например, моды шепчущих галерей (*whispering gallery mode*).

Современные системы связи, в которых применяются диэлектрические резонаторы, работают в интервале температур $-40 \div 80$ °С. Поэтому требуется высокая термостабильность резонансной частоты диэлектрического резонатора. Необходимо, чтобы температурный коэффициент частоты стремился к нулю, он определяется как

$$TK\epsilon = \frac{1}{f_p} \frac{\Delta f_p}{\Delta T}, \quad (9)$$

где f_p — резонансная частота диэлектрического резонатора; Δf_p — изменение резонансной частоты диэлектрического резонатора в интервале температур ΔT .

Диэлектрические резонаторы используют для стабилизации частоты генераторов, которые, в свою очередь, применяются в радарх, различных системах связи. На частотах ниже 200 МГц часто применяют кварцевые резонаторы, в интервале частот 1000—3000 МГц — коаксиальные, выше 3000 МГц — открытые резонаторы [117].

На основе диэлектрических резонаторов разрабатывают малогабаритные полосно-пропускающие фильтры, частотно-разделительные устройства (рис. 19) [118].

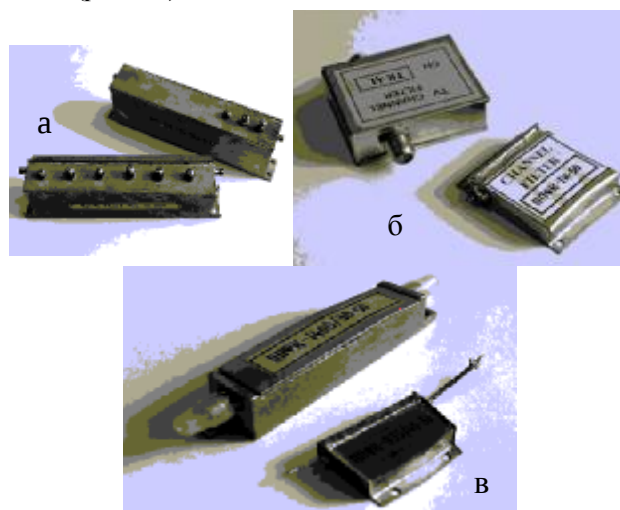


Рис. 19. Полосно-пропускающие фильтры на диэлектрических резонаторах: для высокой мощности сигнала (а), переключения телевизионных каналов (б), СВЧ-генераторов (в).

Диэлектрические резонаторы применяются также при создании антенн нового поколения. Преимуществом таких антенн являются: малые размеры, простота, относительно большая полоса излучения, простая схема связи ко всем обычно применяемым линиям передач; возможность получать различные излучательные характеристики, используя различные моды резонатора [119].

Как упоминалось выше, применение диэлектрических резонаторов, работающих на TE_{01S} и H_{01S} модах, ограничено в миллиметровом диапазоне, поскольку размеры резонаторов становятся слишком малы. Поэтому в миллиметровом диапазоне целесообразно применять диэлектрические резонаторы, работающие на модах шепчущих галерей [120—122]. Кроме того, в таких резонаторах относительно легко подавлять паразитные моды. Следует отметить, что величина электрической добротности в резонаторах, использующих моды шепчущих галерей, ограничена только собственными потерями в материале, в отличие от коаксиальных и открытых резонаторов.

13. Заключение. Высокодобротные СВЧ с высокой термостабильностью электрофизических свойств могут быть разработаны на однофазных и многофазных системах. Однофазные СВЧ-диэлектрики получают на основе твердых растворов [6, 17, 70], используя гетеровалентные замещения в одной из кристаллических подрешеток и, тем самым, влияя на фонный спектр [11], а также создавая "мобильной" одну из кристаллографических подрешеток [123]. В то же время высокодобротные термостабильные СВЧ-диэлектрики на основе многофазных систем разрабатывают, используя эффект объемной термокомпенсации [58—60, 98, 100, 103].

В течение последнего десятилетия сверхвысокочастотные диэлектрики с повышенным значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 10$) более чем другие факторы способствуют значительной миниатюризации и уменьшению цены современных систем связи. Следует отметить, что остается значительный потенциал для дальнейшей микроминиатюризации и удешевления современных систем связи благодаря применению элементной базы, изготовленной на основе СВЧ-диэлектриков.

В зависимости от частотного диапазона современных систем связи необходимы СВЧ-диэлектрики с различными свойствами. В дециметровом диапазоне волн наряду с высокой термостабильностью электрофизических свойств и электрической добротностью требуются высокие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 100$), что обеспечивает эффективное решение вопросов микромини-

атюризации. В настоящее время этим требованиям наиболее удовлетворяют твердые растворы на основе барий-лантаноидных титанатов ($Ba_{6-x}Ln_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ ($Ln = La—Gd$)), имеющие структуру калиево-вольфрамовой бронзы, величину $\epsilon \approx 80—100$. Однако природа термостабильности электрофизических свойств в этих твердых растворах окончательно не выяснена, имеются только качественные объяснения, что существенно сдерживает поиск новых перспективных СВЧ-диэлектриков с высокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 100$). Присутствие в диэлектриках спонтанной поляризации одновременно с ростом ϵ ведет к значительному увеличению диэлектрических потерь (величина электрической добротности понижается), что существенно ухудшает технические характеристики элементов связи на их основе. Поэтому приобретение фундаментальных знаний, необходимых для получения термостабильных высокодобротных материалов с $\epsilon \geq 150—200$, является важнейшей проблемой при разработке современных систем связи дециметрового диапазона.

В сантиметровом и миллиметровом диапазонах волн, где длина электромагнитных волн значительно меньше по сравнению с дециметровым диапазоном, требуются сверхвысокочастотные термостабильные диэлектрики с экстремально высокими значениями добротности. При этом величины диэлектрической проницаемости могут быть относительно невысокими ($\epsilon = 15—30$). На сегодняшний день наиболее высокими значениями добротности обладают танталсодержащие перовскиты. Однако сложность их приготовления и высокая цена требуют поиска новых перспективных соединений и он идет по нескольким направлениям. В частности, проводятся исследования по разработке ниобийсодержащих перовскитов, по созданию многофазных систем, в которых реализуется эффект объемной термокомпенсации. Вероятно, в ближайшие годы именно эти направления будут основными при разработке высокодобротных СВЧ-диэлектриков сантиметрового и миллиметрового диапазонов, хотя поиск новых перспективных соединений всегда будет актуальным. При этом необходимо будет решить целый ряд задач, относящихся к физике и химии твердого тела. В частности, необходимо исследовать природу внешних потерь, связанных с различными структурными дефектами, в том числе с наличием границ зерен, упорядочением кристаллических подрешеток и доменной наноструктуры. Особый научный и практический интерес будут представлять исследования, направленные на разработку термостабильных диэлектриков, которые бу-

дуг применяться в качестве диэлектрических резонаторов миллиметрового диапазона с использованием мод шепчущих галерей. Это требует существенного повышения однородности (химической и структурной) диэлектриков.

Важной проблемой является создание перестраиваемых резонансных элементов. Вероятно, с этой целью необходимо будет разрабатывать многослойные (объемные и пленочные) материалы, которые будут включать одновременно термостабильную диэлектрическую фазу и нелинейную магнитную или электрическую фазу.

Таким образом, синтез, исследование структуры и свойств новых высокодобротных СВЧ-диэлектриков является важным научно-техническим направлением в химии твердого тела.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано основні вимоги, яким повинні відповідати параметри термостабільних надвисокочастотних (НВЧ) діелектриків. Розглянуто складні оксидні системи, що мають різну кристалічну будову, на основі яких було розроблено НВЧ-діелектрики. Проведено аналіз можливих областей використання НВЧ-діелектриків та визначено перспективні шляхи подальших досліджень.

SUMMARY. The main requirements to the parameters of temperature stable microwave (MW) dielectrics have been analyzed. Complex oxide systems with various crystal structures, which were used for the development of MW dielectrics have been discussed. The analysis of potential application fields of MW dielectrics has been carried out, and the promising directions of the further research have been determined.

1. Поплавко. Ю.М. Физика диэлектриков. -Киев: Виц. шк., 1980.
2. Поплавко Ю.М., Белоус А.Г. // Диэлектрики и полупроводники. -1984. -25. -С. 3—15.
3. Chool-Woo Ahu, Hyun-Jung Jang, Sahn Nahm et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2003. -23. -Р. 2473, 2474.
4. J-Nan Lin, Chih-Ta Chia, Hsiang-Lin Liu et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -41. -Р. 6952—6956.
5. Chcol-Woo Ahn, Sahn Nahm, Seok-Jin Yoou et al. // Ibid. -2003. -42. -Р. 6964—6968.
6. Лымарь Т.Ф., Майдюкова Т.М., Мудролюбова Л.П., Прохватилов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1969. -5. -Р. 1773—1775.
7. Gassanov L.G., Rotenberg B.A., Narytnyak T.N., Mudrolyubova L.P. // Elektronnaya Tekhnika. Ser. Electronica SVCh. -1981. -6. -Р. 21—25.
8. Бовтун В.П., Цыкалов В.Г., Зонин З.Н. // Диэлектрики и полупроводники. -1981. -19. -С. 28—32.
9. Белоус А.Г., Бутко В.И., Новицкая Г.Н. и др. // Физика тв. тела. -1985. -27, № 7. -С. 2013—2016.
10. Белоус А.Г., Бутко В.И., Полянецкая С.В. // Укр.

- хим. журн. -1984. -50, № 11. -С. 1139—1142.
11. Белоус А.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1998. -34, № 6. -С. 331—346.
12. Бутко В.И., Белоус А.Г., Евтушенко Н.П. // Физика тв. тела -1986. -28. № 4. -С. 1181—1183.
13. Князев А.С., Поплавко Е.М., Захаров В.П., Алексеев В.В. // Там же. -1973. -15, № 10. -Р. 3006—3010.
14. Kolar D., Stadler Z., Gaberscek S., Suvorov D. // Ber. Dt. Keram. Ges. -1978. -55, № 7. -Р. 346—348.
15. Ohsato H., Nishigaki S., Okuda T. // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -31. -Р. 3136—3140.
16. Negas T., Davies P.K. // Ceram. Trans. -1995. -№ 53. -Р. 179—196.
17. Матвеева Р.Г., Варфоломеев М.Б., Илюшенко Л.С. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 1. -Р. 31—34.
18. Rawn C.J., Birnie D.P., Bruck M.A. et al. // J. Mater. Res. -1998. -13. -Р. 187.
19. Ubig R., Reaney I.M., Lee William E. // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. -82, № 5. -Р. 1336—1338.
20. Belous A., Ovchar O., Valant M., Suvorov D. // J. Mater. Res. -2001. -16, № 8. -Р. 2350—2356.
21. Ohsato H., Imaeda M., Takagi Y. et al. // ISAF XI: Proceed. -1998. -№ 129.
22. Valant M., Suvorov D., Rawn C.J. // Jpn. J. Appl. Phys. -1995. -38, № 5A. -Р. 2820—2826.
23. Бутко В.И., Белоус А.Г., Ненашева Е.А. и др. // Физика тв. тела. -1984. -26, № 10. -С. 2951—2955.
24. Belous A., Ovchar O., Valant M., Suvorov D. // Appl. Phys. Lett. -2000. -11, № 77. -Р. 1707—1709.
25. Belous A., Ovchar O., Valant M., Suvorov D. // J. Appl. Phys. -2002. -92, № 7. -Р. 3917—3922.
26. Tang C.C., Roberts M.A., Azough F. et al. // J. Mater. Res. -2002. -17. -Р. 675—682.
27. Декларац. пат. № 58005 А, Н 01В 3/12. -Опубл. 15.07.2003.
28. Декларац. пат. № 58007 А, Н 01В 3/12. -Опубл. 15.07.2003.
29. Декларац. пат. № 58009 А, Н 01В 3/12. -Опубл. 15.07.2003.
30. Декларац. пат. № 58008 А, Н 01В 3/12. -Опубл. 15.07.2003.
31. Takahashi H., Baba Y., Ezaki K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -30. -Р. 2339—2342.
32. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1987. -23, № 8. -С. 1330—1332.
33. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Там же. -1987. -23, № 3. -С. 470—472.
34. Белоус А.Г., Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В., Горников Ю.И. // Журн. неорган. химии. -1987. -32, № 2. -С. 283—286.
35. Белоус А.Г., Бутко В.И., Новицкая Г.Н. и др. // Укр. физ. журн. -1986. -31, № 4. -С. 576—581.
36. Белоус А.Г., Гаврилова Л.Г., Полянецкая С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 7. -С. 460, 461.
37. Belous A., Ovchar O. // J. Eur. Ceram. Soc. -2003. -14, № 23. -Р. 2525—2528.
38. Plourde I.K. // In IEEE, GMTT. Int. Microwave symp., Colorado. -1973. -Р. 202—204.
39. Белоус А.Г., Поплавко Ю.М. // Физика тв. тела.

- 1976. -18. -С. 2248—2451.
40. Белоус А.Г., Политова Е.Д., Веневцев Ю.Н. и др. // Электронная техника. Сер.Электроника, СВЧ. -1981. -331, № 7. -С. 45, 46.
 41. Valant M., Suvorov D., Hoffman C., Sommariva H. // J. Eur. Ceram. Soc. -2001. -21. -P. 2647—2654.
 42. Трунов В.К., Евдокимов А.А., Фролов А.М., Аверина И.М. // Кристаллография. -1981. -26. -С. 189—191.
 43. Sakowski-Cowley A.C., Luraszewich K., Megaw H.D. // Acta Crystallogr. Sect. B. -1969. -25. -P. 851—856.
 44. Мишук Д.О., Вьюнов О.И., Овчар О.В., Белоус А.Г. // Неорган. материалы. -2004. -40, № 12. -С. 1508—1514.
 45. Belous A.G. // J. Eur. Ceram. Soc. -2006. -26. -P. 1821—1826.
 46. Декларац. пат. № 54166 А, Н 01Р 7/10. -Опубл. 17.02.2003.
 47. Декларац. пат. № 54167 А, Н 01Р 7/10. -Опубл. 17.02.2003.
 48. dos Santos C.A., Zawislak L.I., Antonietti V. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1999. -11. -P. 7021—7033.
 49. Lee H.J., Hong K.S., Kim S.J., Kim I.T. // Mater. Res. Bull. -1997. -32, № 7. -P. 847—855.
 50. Zhang Y.C., Yue Z.X., Gui Z., Li L.T. // Mater. Lett. -2003. -57. -P. 4531—4534.
 51. Pullar Robert C., Breeze Jonathan D., Alford Neil McN. // Ceramics, J. Amer. Ceram. Soc. -2005. -88, № 9. -P. 2466—2471.
 52. Joy P.A., Sreedhar K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1997. -80. -P. 770—772.
 53. Ananta S. // CMU J. -2003. -2, № 2. -P. 79—88.
 54. Ananta A., Brydson R. N., Thomas W. // J. Eur. Ceram. Soc. -1999. -19. -P. 355—362.
 55. Norin P., Arbin C.G., Nalander B. // Acta Chim. Scand. -1972. -26. -P. 3389, 3390.
 56. Paqola S., Carbonio R.E., Alonso J.A., Fernandez-Diaz M.T. // J. Solid State Chem. -1997. -134. -P. 76—84.
 57. You Y.C., Park H.L., Song Y.G. et al. // J. Mater. Sci. Lett. -1994. -13. -P. 1487—1489.
 58. Белоус А.Г., Овчар О.В., Крамаренко А.В. и др. // Неорган. материалы. -2007. -43, № 3. -С. 326—330.
 59. Белоус А.Г., Овчар О.В., Мишук Д.О. и др. // Там же. -2007. -43, № 4. -С. 477—483.
 60. Белоус А.Г., Овчар О.В., Крамаренко А.В. и др. // Там же. -2006. -42, № 12. -С. 1—6.
 61. Golasso F., Pule J. // Inorg Chem. -1963. -2, № 3. -P. 482—484.
 62. Golasso F., Katz L. // J. Amer. Ceram. Soc. -1959. -81. -P. 820.
 63. Golasso F., Pule J. // J. Phys. Chem -1962. -67. -P. 1561, 1562.
 64. Roy R. // J. Amer. Ceram. Soc. -1954. -37. -P. 581.
 65. Syunichiro Kawashima, Masamitsu Nichida, Ichiro Ueda, Hiromu Oici // Ibid. -1983. -66. -P. 421—423.
 66. Shoichiro Nomura, Kumiko Kaneta // Jpn. J. Appl. Phys. -1984. -23, № 4. -P. 507, 508.
 67. Chen X.M., Suzuki Y., Sato N. // J. Materials Science. Materials in Electronics. -1994. -5. -P. 244—247.
 68. Kazuyuki Kakegawa, Tsuyoshi Wakabayashi, Yoshinori Sasaki // J. Amer. Ceram. Soc. -1986. -69, № 4. -P. 82—89.
 69. Chen X.M., Wu Y.J. // Materials Lett. -1995. -26. -P. 237—239.
 70. Nomura S., Toyota K., Kaneta K. // Jpn. J. Appl. Phys. -1982. -21. -P. 624—626.
 71. Matsumoto K., Hiuga T. // Ceramics. -1987. -22. -P. 878.
 72. Tochi R. // J. Ceram. Soc. Jpn. -1982. -100. -P. 1462.
 73. Новицкая Г.Н., Янчевский О.З., Полянецкая С.В., Белоус А.Г. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 8. -С. 801, 802.
 74. А.с.1837599 СССР. МКН С 04 В 35, Н 01 В 3/12. -Опубл. 13.10.92.
 75. Renoult O., Bollot J.-P., Chaput F. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -1992. -75. -P. 3337.
 76. Kolodiaznyi T., Petric A., Johari G., Belous A. // J. Eur. Ceram. Soc. -2002. -22. -P. 2013—2021.
 77. Youn H.J., Hong K.S., Kim H. // J. Mater. Res. -1997. -12, № 3. -P. 589—592.
 78. Akbas M. A., Davies P. K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -81, № 4. -P. 1061—1064.
 79. Chen J., Chan H.M., Harmer M.P. // Ibid. -1989. -72. -P. 593—598.
 80. Hilton A.D., Barber D.J., Randall A., Shrout T.R. // J. Mater. Sci. -1990. -25. -P. 3461—3466.
 81. Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -81, № 3. -P. 670—676.
 82. Chai L., Akbas M.A., Davies P.K., Parise J.B. // Mater. Res. Bull. -1997. -32, № 9. -P. 1261—1269.
 83. Chai L., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1997. -80, № 12. -P. 3193—3198.
 84. Djuniadi A., Sagala N. // J. Phys. Soc. Jpn. -1992. -61, № 5. -P. 1791—1797.
 85. Mehmet A., Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -81, № 3. -P. 670—676.
 86. Mitsuhiro Takata, Keisuke Kageyama // Ibid. -1989. -72, № 10. -P. 1955—1959.
 87. Matsumoto K., Hiuga T., Takada K., Ichimura H. // Proceed. 8th IEEE Int. Symp. on Application of Ferroelectrics (June 1986). -Institute of Electrical and Electronic Engineers, New York, 1986. -P. 118.
 88. Tamura H., Konoike T., Sakabe Y., Wakino K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1989. -67, № 4. -P. 59—61.
 89. Ki H. Yon Yoon, Dong Kim, Eune Soo Kim // Ferroelectric. -1994. -154. -P. 337—342.
 90. Hiroyuki Matsumoto, Hiroshi Tamura, Kikuo Wakino // Jpn. J. Appl. Phys. -1991. -30, № 9B. -P. 2347—2349.
 91. Syunichiro Kawashima, Masamitsu Nichida, Ichiro Ueda, Hiromu Oici // National Technical Report. -1982. -28, № 6. -P. 116—122.
 92. Hughes H., Iddles D., Reaney I.M. // Appl. Phys. Lett. -2001. -79, № 18. -P. 2952—2954.
 93. Cheng-Ling Huang, Ruei-jsung Lin // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -41. -P. 712—716.
 94. Azough F., Leach C., Freer R. // J. Eur. Ceram. Soc. -2006. -26. -P. 2877—2884.
 95. Liu H.X., Tian Z.Q., Wang H. et al. // J. Mater. Sci. -2004. -39. -P. 4319, 4320.
 96. Seo-Yong Cho, Hyuk-Joon Youn, Kug-Sun Hong // J. Mater. Res. -1997. -12, № 6. -P. 1558—1562.
 97. Kolodiaznyi T., Petric A., Belous A. et al. // J. Mater. Res. -2002. -17, № 12. -P. 3182—3189.

98. Scott R.I., Thomas M., Hampson C. // J. Eur. Ceram. Soc. -2003. -**23**. -P. 2467—2471.
99. Davies P.K., Borisevich A., Thirunai M. // Ibid. -2003. -**23**. -P. 2461—2466.
100. Belous A., Ovchar O., Macek-Krzman M., Valant M. // J. Eur. Ceram. Soc. -2006. -**26**. -P. 3733—3739.
101. C.-L. Huang, Chung-Long Pan // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**. -P. 707—711.
102. Belous A., Ovchar O., Durilin D. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2006. -**89**, № 11. -P. 3441—3445.
103. Овчар О.В., Вьюнов О.И., Дурилин Д.А. и др. // Неорг. материалы. -2004. -**40**, № 10. -С. 1270—1275.
104. Belous A.G., Ovchar O., Durilin D. et al. // Abstr. book "Microwave Materials and Their Applications" (12-15 June 2006). -Oulu (Finland), 2006. -P. 97.
105. Wersing W. Electronic Ceramics / Ed. by Steele BCH. -London and New York: Elsevier Appl. Science, 1991. -P. 67—119.
106. Heywang W. // Z. Naturforsch. -1951. -**6a**. -P. 219, 220.
107. Wersing W. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. -1996. -**1**. -P. 715—731.
108. Colla E.L., Reaney I.M., Setter N. // J. Appl. Phys. -1993. -**74**. -P. 3414—3425.
109. Sugiyama M., Nagai T. // Ibid. -1993. -**32**. -P. 4360—4363.
110. Gurevich V.L., Tagantsev A.K. // Sov. Phys. JETP. -1986. -**64**. -P. 142—151.
111. Kudesiak K., Mc Itale A.E., Condrate R.A., Sr. Snyder R.L. // J. Mater. Sci. -1993. -**28**. -P. 5569—5575.
112. Fukuda K., Kitoh R. // J. Amer. Ceram. Soc. -1994. -**77**. -P. 149—154.
113. Zurmuhlen R., Colla E., Dube D.C. et al. // J. Appl. Phys. -1994. -**76**. -P. 5873—5884.
114. Zurmuhlen R., Petzelt J., Kamba S. et al. // Ibid. -1995. -**77**. -P. 5341—5350.
115. Gurevich V.L., Tagantsev A.K. // Adv. Phys. -1991. -**40**. -P. 719—767.
116. Christoffersen R., Davies P.K., Wie X. // J. Amer. Ceram. Soc. -1994. -**77**. -P. 1441—1450.
117. Мальцев В.А., Макиньюков В.Ю., Новосеец В.И. // Радиотехника. -1999. -№. 47. -С. 44—54.
118. Tsykalov V.G., Belous A.G., Ovchar O.V., Stupin Y.D. // 27th Europ. Microwave Conf. Proceed. -1997. -1. -P. 544—600.
119. Khana P. // Microwave J. -2006. -P. 22—44.
120. Han Q., Kogami Y., Tomabechi Y. // IEICE Trans Electron. -1994. -E-77. -P. 1747—1751.
121. Ivanov E.N., Kalinichev V.I., Blair D.G. // Proc. IEEE 48th Annual Symp. on Frequency Control, Boston, USA -1994. -P. 500—505.
122. Han Q., Kogami Y., Tomabechi Y., Matsumura K. // Proc. 1995 IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Orlando, USA. -1995. -3. -P. 1363—1366.
123. Білоус А.Г., Овчар О.В. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 10. -С. 73—77.

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

Поступила 22.06.2007

УДК 544.174.2:546.9

С.В. Волков, З.А. Фокина, В.И. Пехньо, О.Г. Янко, Л.Б. Харьков

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ХАЛЬКОГЕНХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Интерпретированы ЭСП и СДО халькогенхлоридных комплексов платиновых металлов — $\text{PtSe}_2\text{Cl}_{12}$ (1), $\text{PtTe}_2\text{Cl}_{12}$ (2), PtS_2Cl_8 (3), PtSe_2Cl_8 (4), $\text{Ir}_2\text{S}_4\text{Cl}_{14}$ (5), $\text{Ir}_2\text{Se}_4\text{Cl}_{14}$ (6), $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ (7), $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ (8), $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ (9) — в твердом состоянии и в растворе ацетонитрила. Отнесение электронных спектров проведено с использованием диаграмм Танабе–Сугано для d^6 - и d^4 -электронных конфигураций симметрии $[\text{ML}_6]^{n+}$. Установлено расщепление терма ${}^1T_1 \rightarrow {}^1E + A$ в СДО комплексов платины, обусловленное образованием периферийных октаэдров $[\text{ЭCl}_6]$ ($\text{Э} = \text{Se, Te}$) и отсутствующее в спектрах растворов комплексов. Спектры растворов комплексов осмия рассмотрены как суперпозиция спектров $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и $[\text{OsCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. Проведен сравнительный анализ МО комплексов и $[\text{MCl}_6]^{n-}$ -анионов, выделена область 30000–36000 см^{-1} , соответствующая переносу заряда с МО, содержащих АО серы, селена, азота, и отмечены МО, в состав которых входят преимущественно АО хлора.

В настоящей работе исследованы электронные спектры нового класса халькогенхлоридных комплексов платиновых металлов в твердом состоянии и в растворах с целью получения информации о строении этих комплексов и природе химической связи в них. Представляло интерес именно сопоставить свойства таких халькогенхлоридных комплексов в кристаллах и в растворе, чтобы сравнением параметров зафиксировать наличие в них вторичного связывания в кристаллическом состоянии и разрушения этих дополнительных связей при растворении.

Соединения $\text{PtSe}_2\text{Cl}_{12}$ (1), $\text{PtTe}_2\text{Cl}_{12}$ (2), PtS_2Cl_8 (3), PtSe_2Cl_8 (4), $\text{Ir}_2\text{S}_4\text{Cl}_{14}$ (5), $\text{Ir}_2\text{Se}_4\text{Cl}_{14}$ (6), $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ (7), $\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}$ (8), $\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}$ (9) являются представителями нового класса халькогенхлоридных комплексов платиновых металлов. Металл в координационных полиэдрах находится в окружении шести лигандов, с симметрией O_h , D_{4h} или еще более пониженной, что вызвано дополнительными взаимодействиями в кристалле. Степень окисления центрального атома: платины — IV (d^6), иридия — III (d^6), осмия — IV (d^4). Парамагнитным свойствам комплексов 7, 8, 9, где величины дипольных моментов равны 1.34, 1.40, 1.45 мБ, соответствует t_{2g}^4 -электронная конфигурация [1]. Строение комплексных соединений исследовано спектроскопическими (ИК, КР, ЯКР на атомах ^{35}Cl) методами [2–4], для соединений 1–4, 7–9 выполнен РСА и установлены структуры комплексов [5–7], что позволило выявить особенности координации как тетрахлоридов (SCl_4 , SeCl_4 , TeCl_4), так и ди-

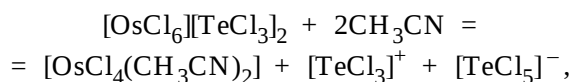
хлоридов (SCl_2 , SeCl_2) халькогенов. Координация тетрахлоридных форм (ЭCl_4) происходит с вовлечением атома хлора в координационную сферу центрального атома платинового металла с образованием узла $[\text{MCl}_6]^{n+}$ с дополнительными связями, которые приводят к формированию и периферийного полиэдра (ЭCl_6) в комплексах 1–4, 7. В структуре полиэдров (ЭCl_6) концевые связи $\text{Э}-\text{Cl}_k$ существенно короче мостиковых $\text{Э}-\text{Cl}_m$. Так, например, $\text{Se}-\text{Cl}_k$, $\text{Te}-\text{Cl}_k$ и $\text{Se}-\text{Cl}_m$, $\text{Te}-\text{Cl}_m$ имеют длину 2.148, 2.303 Å и 2.854, 2.977 Å соответственно в соединениях 7–8. Поэтому в кристаллическом состоянии комплексы находятся не в виде изолированных ионов, а в результате дополнительного связывания формируют более сложные, например, димерные или тримерные образования $[\text{OsSe}_2\text{Cl}_{12}]_2$, $[\text{OsTe}_2\text{Cl}_{12}]_3$ [5]. Атомы хлора окружения металла, как следует из длин связей $\text{Os}-\text{Cl}$, также не равноценны. Все вышесказанное приводит к понижению симметрии O_h и расщеплению частоты валентного колебания связи $\text{Os}-\text{Cl}$ $T_g \rightarrow E_u + A_g$ в ИК- и КР-спектрах, что характерно для симметрии D_{4h} . В то же время серосодержащий комплекс $\text{OsS}_2\text{Cl}_{12}$ имеет мономерное строение, что подтверждено колебательными спектрами, характерными для иона $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ в комплексах со щелочными металлами.

Комплексы 3–6 содержат лиганд в форме дихлорида халькогена ЭCl_2 ($\text{Э} = \text{S, Se}$), в этом случае координационная сфера центрального атома имеет вид $[\text{MCl}_4\text{Э}_2]$ и частоты колебательных спектров могут быть рассмотрены в представлении симметрии D_{4h} для 3 и 4 комплексов. Более слож-

ные спектры характеризуют комплексы 5 и 6 димерного строения.

При переходе кристаллов этих комплексов в жидкое состояние (расплав, раствор) нарушаются межмолекулярные контакты, происходит распад ассоциатов и образование соответствующих ионных форм $[MCl_6]^{n-}$ и $[ЭCl_3]^+$ (М — Os, Pt, Ir; Э — S, Se, Te).

Исследование халькогенхлоридных комплексов в растворах осложняется трудностями подбора растворителя, который обеспечивал бы достаточную растворимость комплекса и вместе с тем был индифферентен по отношению к нему. Органические хлорсодержащие растворители (CCl_4 , $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_2$) практически не растворяют комплексы и не взаимодействуют с ними. Полярные растворители, имеющие высокую диэлектрическую проницаемость и высокое значение дипольного момента, такие, как нитрометан, ацетонитрил, растворяют халькогенхлоридные комплексы, однако являются в некоторых случаях конкурирующими лигандами. Так, например, растворение $[OsCl_6] \cdot [TeCl_3]_2$ в ацетонитриле сопровождается реакцией:



что подтверждено КР-спектрами [8].

Все исследованные соединения были синтезированы в неводных средах хлоридов халькогенов, перекристаллизованы в герметичных сосудах, проанализированы на содержание металла, хлора, халькогена и сохранялись в запаянных ампулах. Растворители, используемые для приготовления растворов, высушены, перегнаны и сохранялись в запаянных ампулах. Кварцевые кюветы на шлифах наполняли твердыми образцами комплексов в токе аргона. Спектры диффузного отражения (СДО) записывали в области 190–800 нм на приборе PU-8800 и в области 230–2500 нм — на приборе Shimadzu RSF-7B. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в области 12500–50000 $см^{-1}$ растворов комплексов записывали в стандартных кварцевых кюветах со шлифами на спектрометре Specord M-40.

Спектры интерпретировали с использованием диаграмм Танабе–Сугано для октаэдрических ионов, выявленных в комплексах платиновых металлов. Проводили сравнение с описанными в литературе ЭСП для $[MCl_6]^{n-}$ -анионов соответствующих металлов. Такой подход давал возможность проследить за изменениями в системе моле-

кулярных орбиталей (МО), участием орбиталей в процессе комплексообразования.

Для интерпретации спектров использована известная система МО октаэдрических комплексов. В образовании σ -связей координационного остова участвуют d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y , p_z орбитали металла; d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} образуют связи π -типа. Комбинации шести s и p орбиталей лигандов (хлора) дают четыре π -орбитали t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} , t_{2u} и три σ -орбитали: a_{1g} , e_{2g} , t_{1u} . В случае октаэдрических комплексов πt_u и σt_u орбитали сильно смешиваются, обычен следующий порядок МО: $1t_{1g} > (\pi + \sigma)2t_u > \pi 1t_{2u} > \pi 1t_{2g} > \sigma 1e_g > (\sigma + \pi)1t_{1u} > \sigma 1a_{1g}$.

Для комплексов Pt (IV) характерна низкоспиновая конфигурация d^6 с полностью заполненным уровнем t_{2g}^6 (основное состояние A_1). Значение $10D_q$ достаточно велико, полосы переноса заряда сдвинуты в область относительно высоких энергий, что дает возможность наблюдать в спектрах $d-d$ переходы. Согласно диаграмме Танабе–Сугано в спектрах октаэдрических комплексов Pt (IV) должны наблюдаться спектральные переходы в $^3T_1^*$, 3T_2 (триплетные) и T_1 , T_2 (синглетные) состояния. Понижение симметрии приводит к расщеплению 1T_1 -состояния на E и A .

$[PtCl_6]/[SeCl_3]_2$ (1), $[PtCl_6]/[TeCl_3]_2$ (2). В табл. 1 приведены экспериментальные данные СДО и ЭСП для халькогенхлоридных комплексов Pt (IV) и литературные данные для аниона $[PtCl_6]^{2-}$. СДО для твердых комплексов однотипны, однако отличаются от спектра $[PtCl_6]^{2-}$ расщеплением полосы 1T_1 — 28300 $см^{-1}$, что вызвано, по-видимому, вторичным связыванием с образованием периферийных полиэдров ($ЭCl_6$), приводящим к понижению симметрии $O_h \rightarrow D_{4h}$. Положения остальных полос близки к спектру аниона $[PtCl_6]^{2-}$. Спектры этих комплексов в растворах, как видно из таблицы, аналогичны спектру $[PtCl_6]^{2-}$. Значения коэффициента экстинкции подтверждает отнесение полос 21000 и 28900 $см^{-1}$ к $d-d$ переходам: $(\sigma + \pi)t_u \dots 2t_{2g}$ и $\pi 1t_{2u} \dots 2t_{2g}$, а полосы 37100 $см^{-1}$ — к переносу заряда $(\pi + \sigma)2t_{1u} \dots 2e_g$.

$PtCl_4(SCl_2)_2$ (3), $PtCl_4(SeCl_2)_2$ (4). Спектры этих комплексов сложнее и отличаются от спектра $[PtCl_6]^{2-}$ -аниона, что вызвано двумя причинами — расщеплением полос из-за понижения симметрии $O_h \rightarrow D_{4h}$ и появлением в координационном окружении Pt (IV) атомов S, Se (см. табл. 1). В области переходов в 3T_2 и 1T_1 (расщепленный $^1E_1 + A_1$) значение спектральных полос 21000, 23300 и 29400 $см^{-1}$ соответственно мало отличается от

* 3T_1 отсутствует в спектрах комплексов металлов с низкоспиновыми d^6 -электронными конфигурациями.

Т а б л и ц а 1

Электронные спектры халькогенхлоридных комплексов платины и иридия

Комплекс	<i>d-d</i> переходы, см ⁻¹			Перенос заряда, см ⁻¹	
	³ T ₂	¹ T ₁		(π+σ)2t _{1u} ...2e _g	(σ+π)1t _{1u} ...2e _g
		¹ E	¹ A ₁		
[PtCl ₆] ²⁻ [9–10]	21100		28300	37000	49200
[PtCl ₆][SeCl ₃] ₂ тверд.	21800	24400	28600	37600	47600 (51000)
[PtCl ₆][TeCl ₃] ₂ тверд.	21800	23900	30900	36600	45800 (49500)
[PtCl ₆][SeCl ₃] ₂ раствор в CH ₃ CN, 5.24·10 ⁻⁴ моль/л	21480 (44.2)		28900 (448)	37400 (1571)	
[PtCl ₆][TeCl ₃] ₂ раствор в CH ₃ CN, 8.28·10 ⁻⁴ моль/л			28000 (471)	37520 (962)	
PtCl ₄ (SCl ₂) ₂ тверд.	21000	23300	29400 (33000, 34500, 35600)	36200	47200 (50700)
PtCl ₄ (SeCl ₂) ₂ тверд.	21000	22700	28600 (30100, 31200, 32800, 35000)	37000	47200 (50000)
[IrCl ₆] ³⁻ [11]	17900	24100	28100		48500
Ir ₂ Cl ₆ (SCl ₂) ₄	(17000)		28900 (31100, 34600, 38500)		47500
Ir ₂ Cl ₆ (SeCl ₂) ₄	(17000)	22800	26000 (31150, 34700, 38400)		47600

спектров [PtCl₆][ЭCl₃]₂, что говорит о том, что МО 2t_{1u} и 1t_{2u} этих комплексов содержат преимущественно АО хлор-лигандов. Труднее отнести полосы 33000, 34500, 35600, 36200 см⁻¹ и 30100, 31200, 32800, 35000 и 37000 см⁻¹ в комплексах PtCl₄(SCl₂)₂ и PtCl₄(SeCl₂)₂ соответственно. Эти полосы отвечают переходам с МО комплексов с участием АО серы (селена), причем значение 10D_q при появлении в координационной сфере этих атомов уменьшается и области *d-d* переходов и переносов заряда перекрываются. Полосы в области 36000—37000 см⁻¹, скорее всего, относятся к переносу заряда (π+σ)2t_{2u}...2e_g. Полоса 47200 см⁻¹ соответствует переносу с более глуболежащей связывающей орбитали (π+σ)1t_{1u}. К сожалению, подобрать подходящий растворитель для этих комплексов и записать ЭСП в растворах не удалось.

Ir₂Cl₆(SCl₂)₄ (5), Ir₂Cl₆(SeCl₂)₄ (6). Спектры этих комплексов (табл. 1) представлены широкой полосой в интервале 25000—40000 и 20000—40000 см⁻¹ для серу- и селенсодержащих комплексов соответственно. Структура этих полос подобна в обоих случаях, в таблице отмечено положение максимумов на спектре. Низкая симметрия комплексов 5–6 обусловлена разнолигандным окружением центрального атома металла [Ir(Cl_k)₂(Cl_l)₂Э₂] в этих биядерных комплексах, что и определяет

их отличие от спектров мономерного симметричного [IrCl₆]³⁻-аниона. Однако все же можно отнести полосы 17000, 28900 и 17000, 22800, 26000 см⁻¹ к области *d-d* переходов, а интенсивные узкие полосы 47500 и 47600 см⁻¹ — к переносу заряда на низшую свободную орбиталь 2e_g. Полосы 30000—38000 см⁻¹ отсутствуют в спектре [IrCl₆]³⁻-аниона, однако в этой области имеется ряд полос в спектре комплексов платины с лигандами SCl₂ и SeCl₂, которые связаны с переходами с МО с участием атомных орбиталей серы и селена.

[OsCl₆][SCl₃]₂ (7), [OsCl₆][SeCl₃]₂ (8), [OsCl₆][TeCl₃]₂ (9). Для октаэдрических комплексов Os (IV) характерна d⁴ низкоспиновая электронная конфигурация с двумя неспаренными электронами (t_{2g})⁴. Основной терм ³T_{1g} может расщепляться на четыре уровня — A_{1g}, T_{1g}, T_{2g} и E_g, располагающиеся в области 17000—28000 см⁻¹, что соответствует внутриконфигурационным переходам. Выше расположены переходы в состояния ¹T₂, ¹E₂, ¹A₁. Понижение симметрии может приводить к расщеплению уровней T и E.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные СДО и ЭСП халькогенхлоридных комплексов осмия. В низкочастотной области *d-d*-переходов спектры комплексов в твердом состоянии аналогичны спектру [OsCl₆]²⁻-аниона, “лишняя” по-

Т а б л и ц а 2

Электронные спектры халькогенхлоридных комплексов осмия

Комплексы	<i>d-d</i> переходы, см ⁻¹			Перенос заряда, см ⁻¹			
	<i>T</i> _{2g} (³ <i>T</i> _{2g})	<i>T</i> _{2g} (¹ <i>T</i> _{2g})	<i>A</i> _{1g} (¹ <i>A</i> _{1g})	$\pi 1t_{2g} \dots 2t_{2g}$	$(\pi + \sigma) 2t_{1g} \dots 2t_{2g}$	$\pi 1t_{2u} \dots 2t_{2g}$	$(\pi + \sigma) 2t_{1u} \dots 2e_g$
[OsCl ₆] ²⁻ [12-13]	4700–5000	10500–12000	17000	23900	27000	29300	47900
[OsCl ₆][SCl ₃] ₂ тверд.	5000 7400	10500	18600	22000	26200	30300 (37000)	47800
[OsCl ₆][SeCl ₃] ₂ тверд.	4800 7950	10800 13500, 15100	17700		26900	28900 (37800)	47600
[OsCl ₆][TeCl ₃] ₂ тверд.	4750 7450	10500 13000, 14900	17700		27000	29400 (37000)	45000
[OsCl ₆][SCl ₃] ₂ раствор в CH ₃ CN, 4.02·10 ⁻³ моль/л	13160 (9.7)	14200 (11.6)	17040 (175)	23600 (1562), (1356)	27040 (8397), 38320 (1365)	34400 (2180), 40000 (1912)	36600
[OsCl ₆][SeCl ₃] ₂ раствор в CH ₃ CN, 2.85·10 ⁻³ моль/л	11650 (126),	13100 (139),	17200 (126) 20000 (364)	23600 (1576),	26800 (9518),	28680 (8750), 39800 (8056)	38600
[OsCl ₆][TeCl ₃] ₂ раствор в CH ₃ CN, 4.32·10 ⁻³ моль/л			16760 (20.6)	23380 (1970)	27040 (10284)	34160 (5737)	

лоса при 7400, 7350, 7450 см⁻¹ соответственно для серу-, селен-, теллурсодержащих комплексов может соответствовать спин-запрещенному переходу в возбужденное ⁵A_{1g}-состояние вследствие понижения симметрии молекулы.

В области переноса заряда спектр комплекса [OsCl₆][SCl₃]₂ близок к спектру октаэдрического аниона [OsCl₆]²⁻; полоса 26200—30300 см⁻¹ — широкая, что свойственно спектрам твердых образцов. Спектры комплексов с селен- и теллурсодержащими лигандами отличаются в этой области: отсутствует полоса около 23000 см⁻¹, вместе с тем в спектрах этих комплексов в низлежащей области появляются полосы при 13500, 15100 и 13000, 14000 см⁻¹. Такой характер спектра может быть вызван расщеплением ¹T₂-уровня: ¹T₂ → ¹E₁ + A, связанным с понижением симметрии при координации лигандов SeCl₄ и TeCl₄. Полосы поглощения в спектре при 28900 и 29400 см⁻¹, а также 45000 и 47500 см⁻¹ относятся к переносу заряда с более глубоко лежащих МО и хорошо соответствуют спектру [OsCl₆]²⁻-аниона.

Спектры халькогенхлоридных комплексов осмия в растворе ацетонитрила имеют сложный характер. К сожалению, возможности приборов не позволили исследовать ЭСП в растворах в низкочастотной области 2500—5000 см⁻¹ (область спин-орбитального взаимодействия терма ³T₁, конфигурации *t*_{2g}⁴) и в высокочастотной области 40000—50000 см⁻¹ (область переноса заряда). При интерпретации ЭСП этих комплексов необходимо при-

нять во внимание взаимодействие с растворителем с образованием комплекса [OsCl₄(CH₃CN)₂]: растворение комплексов [OsCl₆][ЭCl₃]₂ в ацетонитриле сводится к частичной диссоциации с образованием ионов [ЭCl₃]⁺ и [OsCl₆]²⁻ с последующим замещением двух Cl⁻ окружения осмия двумя молекулами CH₃CN, что приводит к образованию в растворе молекулярного комплекса вышеприведенного состава.

Таким образом, экспериментально наблюдаемые ЭСП растворов этих комплексов представляют собой суперпозицию спектров [OsCl₆]²⁻-аниона и комплекса [OsCl₄(CH₃CN)₂]. Так, полосы поглощения 17040, 23600, 27040, 17200, 23600, 26800 и 16700, 23800, 27040 см⁻¹ могут быть с уверенностью отнесены к аниону [OsCl₆]²⁻. Набор полос поглощения в области 34000—39000 см⁻¹ относится к комплексу цис-[OsCl₄(CH₃CN)₂]. Низкая симметрия (C_{2v}) этой молекулы приводит к существенному расщеплению энергетических уровней в системе МО. А наличие в координационном окружении осмия атомов азота (связь Os–N) сопровождается появлением его 2s- и 2p-атомных орбиталей в системе МО комплекса, что должно понижать связывающие энергетические уровни и вызывать, соответственно, повышение энергии переноса заряда с них. Высокие значения коэффициентов экстинкции подтверждают такое отнесение. В спектре раствора теллурсодержащего комплекса в этой области наблюдается только одна полоса 34160 см⁻¹, что может быть связано с низкой

растворимостью образующегося комплекса цис-[OsCl₄(CH₃CN)₂] в ацетонитриле.

В низкочастотной области спектров серу- и селенсодержащих комплексов находятся по две полосы 13160, 14200 и 11650, 13100 см⁻¹ соответственно. Эти полосы относятся к *d-d*-переходам, о чем свидетельствуют низкие значения коэффициентов экстинкции.

Таким образом, спектры растворов комплексов [PtCl₆][SeCl₃]₂, [PtCl₆][TeCl₃]₂ в областях *d-d*-переходов и переноса заряда аналогичны спектрам аниона [PtCl₆]²⁻, но отличаются от спектров твердых комплексов, в которых наблюдается расщепление полосы 28300 см⁻¹, подтверждающее понижение симметрии, связанное с образованием дополнительных связей в структуре кристалла. Низкие значения коэффициентов экстинкции подтверждают отнесение полосы 21800 см⁻¹ к *d-d*-переходам.

В спектрах комплексов [PtCl₄(SCl₂)₂] и [PtCl₄(SeCl₂)₂] с координационным полиэдром [PtCl₄Э₂], наряду с полосами спектра [PtCl₆]²⁻ с характерным расщеплением полосы 28300 см⁻¹, вызванным понижением симметрии *O_h*→*D_{4h}* (расщепление термина ¹*T*₁→¹*E*+¹*A*₁), наблюдаются полосы в области 30000—35000 см⁻¹. Они относятся к электронным переходам с участием МО, в состав которых входят АО серы и селена лигандов SCl₂ и SeCl₂. Сохранение полосы 21000 см⁻¹ и расщепленной 28300 см⁻¹ свидетельствует о том, что в состав МО (σ+π)*t_u* и π*t_{2u}*, участвующих в этих электронных переходах на уровень 2*t_{2g}*, входят преимущественно АО хлор-лигандов.

Спектры комплексов Ir₂Cl₆(SCl₂)₂ и Ir₂Cl₆(SeCl₂)₂ сложны, что вызвано низкой симметрией координационного полиэдра [Ir(Cl_k)₂(Cl_m)₂Э₂], однако в них также можно выделить область поглощения 30000—36000 см⁻¹, связанную с электронными переходами с МО, в состав которых входит АО серы и селена. Эта энергетическая область близка к спектрам комплексов платины с лигандами SCl₂ и SeCl₂, что подтверждает такое отнесение.

Спектры комплекса [OsCl₆][SeCl₃]₂ в твердом состоянии в областях *d-d*-переходов и переноса заряда полностью идентичны спектру аниона [OsCl₆]²⁻. Идентичность спектров свидетельствует о высокой симметрии этого комплекса, ионном характере связи, что исключает образование периферийного полиэдра в этом комплексе и обеспечивает существование октаэдрического аниона [OsCl₆]²⁻.

Спектры селен- и теллурсодержащих комплексов осмия подобны, но отличаются отсутствием поглощения при 23000 см⁻¹, что объяснено рас-

щеплением уровня *T*₂→*E*₁+*A*₁, вызванного понижением симметрии при образовании периферийных [ЭCl₆]-полиэдров в кристалле.

Сложные ЭСП растворов халькогенхлоридных комплексов осмия в ацетонитриле являются суперпозицией спектров аниона [OsCl₆]²⁻ и молекулярного комплекса [OsCl₄(CH₃CN)₂].

РЕЗЮМЕ. Интерпретовано ЕСП та СДВ халькогенхлоридних комплексів платинових металів: PtSe₂Cl₁₂ (1), PtTe₂Cl₁₂ (2), PtS₂Cl₈ (3), PtSe₂Cl₈ (4), Ir₂S₄Cl₁₄ (5), Ir₂Se₄Cl₁₄ (6), OsS₂Cl₁₂ (7), OsSe₂Cl₁₂ (8), OsTe₂Cl₁₂ (9) у твердому стані та у розчині ацетонітрилу. Віднесення електронних спектрів проведено із використанням діаграм Танабе–Сугано для *d*⁶- та *d*⁴-електронних конфігурацій симетрії [ML₆]ⁿ⁻. Встановлено розщеплення терму ¹*T*₁→¹*E*+*A* в СДВ комплексів платини, обумовлене утворенням периферійних октаедрів [ECl₆] (E — Se, Te), і відсутнє у спектрах розчинів комплексів. Спектри розчинів комплексів осмію розглянуто як суперпозицію спектрів [OsCl₆]²⁻ та [OsCl₄(CH₃CN)₂]. Проведено порівняльний аналіз МО комплексів та [MCl₆]ⁿ⁻-аніонів і виділено область 30000—36000 см⁻¹, яка відповідає переносу заряду з МО, що містять АО сірки, селену, азоту, та відмічено МО, до складу яких входять переважно АО хлору.

SUMMARY. Electronic absorption and diffuse reflection spectra of chalcogen chloride complexes of platinum metals: PtSe₂Cl₁₂ (1), PtTe₂Cl₁₂ (2), PtS₂Cl₈ (3), PtSe₂Cl₈ (4), Ir₂S₄Cl₁₄ (5), Ir₂Se₄Cl₁₄ (6), OsS₂Cl₁₂ (7), OsSe₂Cl₁₂ (8), OsTe₂Cl₁₂ (9) in the solid state and in an acetonitrile solution have been interpreted. The electronic spectra have been assigned using Tanabe–Sugano diagrams for *d*⁶ and *d*⁴ electron configurations of [ML₆]ⁿ⁻ symmetry. A splitting of the term ¹*T*₁→¹*E*+*A* in diffuse reflection spectra of platinum complexes has been established, which is caused by the formation of periphery octahedra [ECl₆] (E — Se, Te) and is absent from the spectra of solutions of the complexes. The spectra of solutions of osmium complexes have been considered as a superposition of spectra of [OsCl₆]²⁻ and [OsCl₄(CH₃CN)₂]. A comparative analysis of MOs of the complexes and [MCl₆]ⁿ⁻ anions has been carried out, the range 30000—36000 cm⁻¹, which corresponds to charge transfer from MOs containing AOs of sulfur, selenium, nitrogen, was discerned, and MOs were noted, which contain mainly AOs of chlorine.

1. Волков С.В., Пехньо В.И., Фокина З.А. // Укр. хим. журн. -1981. -**47**, № 10. -С. 1020—1023.
2. Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 6. -С. 457—468.
3. Пехньо В.И., Степаненко И.Н., Фокина З.А. и др. // Журн. неорганической химии. -2004. -**49**, № 5. -С. 813—816.
4. Волков С.В., Фокина З.А., Янко О.Г. и др. // Там же. -2005. -**50**, № 8. -С. 1244—1251.
5. Volkov S.V., Pekhnyo V.I., Fokina Z.A., Rybakov V.B. // Polyhedron. -1996. -**15**, № 23. -P. 4145—4154.

6. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 1. -С. 12—16.
7. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -**33**, № 3. -С. 146—148.
8. Александрова Н.Г., Пехньо В.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 5. -С. 3—10.
9. Yorgensen Ch. // Acta Chem. Scand. -1956. -**10**, № 4. -Р. 500—534.
10. Swihart D.L., Ma Soh W.R. // Inorg. Chem. -1970. -**9**, № 7. -Р. 1749—1757.
11. Borromei R., Oleari L., Day P. // J. Chem. Soc. Far. -1977. -73. -Р. 135-138.
12. Piepha R.B., Dickenson J.R., Spencer A., Schatz P.N. // J. Chem. Phys. -1972. -**57**. -Р. 982.
13. Allen G.C., Mobarek R.A., El Schakawy G.A.M. // Inorg. Chem. -1972. -**11**, № 4. -Р. 787—796.

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

Поступила 04.05.2007

УДК 546.185

І.В. Затовський, В.І. Іваненко, М.С. Слободяник, В.М. Баумер, Н.О. Шаркіна

ВОЛЬФРАМВІСНІ СКЛАДНІ ФОСФАТИ $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) — ГЕТЕРОВАЛЕНТНО ЗАМІЩЕНІ АНАЛОГИ $KTiPO_4$

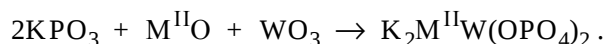
З використанням твердофазної взаємодії та розчин-розплавної кристалізації отримано вольфрамвісні складні фосфати загального складу $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co). Синтезовані сполуки охарактеризовані методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Отримані фосфати є ізоструктурними та кристалізуються в тетрагональній сингонії (пр.гр. $P4_12_12$). Кристалічну структуру для $K_2CoW(PO_4)_2$ ($a=9.1899(1)$, $c=10.7461(2)$ Å) було уточнено на основі даних аналізу Рітвельда. За основним структурним мотивом побудови кристалічного каркасу фосфати ряду $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) є структурними аналогами КТР.

Подвійний ортофосфат калію-титану $KTiOPO_4$ (КТР) є одним з кращих нелінійно-оптичних матеріалів у сучасній лазерній техніці та знаходить все ширше використання в якості модулятора частот лазерного випромінювання [1—4]. КТР та його структурним аналогам також притаманні сегнето- та піроелектричні властивості, вони мають високу оптичну стійкість та йонну провідність [5—8]. Тому одним з напрямків пошуку нових функціональних матеріалів є всебічне дослідження сполук цього сімейства. За останній час значно зросла кількість робіт, що присвячена процесам заміщення аніонних та катіонних позицій у кристалічних матрицях типу КТР [8]. При одержанні таких складних оксидних сполук важливим є встановлення структурних змін та фізико-хімічних характеристик залежно від їх якісного та кількісного складу.

У попередніх роботах нами повідомлялося про одержання та виявлення особливостей будови нових гетеровалентно заміщених фосфатів $KM^{III}_{0.5}Nb_{0.5}PO_4$ (M = Cr, Fe, In) з кристалічною ґраткою типу КТР [9, 10]. У цій статті розглянуто синтез, будову та ІЧ-спектри вольфрамвісних фосфатів $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co), що є структурними аналогами КТР.

Синтез вольфрамвісних фосфатів, що належать до КТР-аналогів, здійснювали в умовах твердофазної взаємодії та кристалізації у розчинах-розплавах. В якості вихідних реагентів були використані: NiO (ч.д.а.), MgO (ч.д.а.), $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$ (ч.д.а., містить 53.7 % мас. CoO), KH_2PO_4 (ч.), $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$ (ч.), WO_3 (ч.). Безводні KPO_3 та $K_4P_2O_7$ отримували шляхом поступового нагрівання, відповідно, KH_2PO_4 та $K_4P_2O_7 \cdot 4H_2O$ до 700 °С.

Твердофазний синтез складно заміщених фосфатів $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) проводили за наступною схемою:



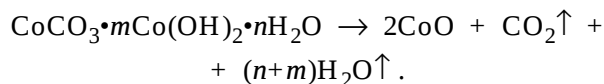
Стехіометричні кількості оксидів та метафосфату калію перетирали в агатовій ступці, перенесли у платинові тиглі, ступінчато нагрівали до 500—750 °С та витримували в ізотермічних умовах від 3 до 10 год. Після охолодження отриману спечену масу перетирали, проводили рентгенофазовий аналіз та при необхідності повторно спікали в ізотермічних умовах. В разі повного або часткового плавлення зразків температуру термообробки знижували на 50 °С. Остаточний режим твердофазної взаємодії обирали, базуючись на от-

риманих експериментальних результатах та даних диференціально-термічного аналізу вихідних шихт.

З метою синтезу фосфатів $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ також проводили спонтанну кристалізацію у розчинах в розплавах для систем $K_2O-P_2O_5-M^{II}O-WO_3$ (M^{II} — Mg, Ni, Co). Співвідношення K/P та M^{II}/W у розплавах варіювали у межах від 1.0 до 1.5 та від 0.5 до 2.0 відповідно. Вміст оксиду дво-валентного металу змінювали в межах 10—15 % мас. Вихідні шихти готували виходячи з KPO_3 , $K_4P_2O_7$, WO_3 та $M^{II}O$ (для кобальтвмісної системи використано $CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$). Шихти нагрівали у платинових тиглях до 1000 °C, що приводило до отримання гомогенних розчинів-розплавів за 1—2 год. Температуру поступово знижували до 600 °C, контролюючи процеси кристалоутворення шляхом пробовідбору за різних температур. Після завершення кристалізації одержані фази відмивали від плавучою гарячою водою.

Рентгенофазовий аналіз отриманих фосфатів та проміжних продуктів твердофазної взаємодії проведено на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання). Рентгенограми порошків записано на дифрактометрі Siemens D500 в інтервалі кутів $2\theta = 10—155^\circ$ (покроковий режим зйомки, крок 0.01° , експозиція 6 с/крок). Диференціально-термічний аналіз проведено на дериватографі "Q-1500 квази" у квазістаціонарному режимі в температурному інтервалі 20—1000 °C (нагрівання $8.5^\circ/хв$). Інфрачервоні спектри записано на спектрофотометрі FTIR Nexus 470 і в таблетках KBr для діапазону частот $400—4000\text{ см}^{-1}$.

Диференціально-термічні дослідження для зразків $2KPO_3 + M^{II}O + WO_3$ (M^{II} — Mg, Ni) показали наявність ряду ендо- та екзоефектів в температурному інтервалі 430—820 °C. Для цих систем на проходження твердофазної взаємодії вказують сильні екзотермічні ефекти при 630 °C (для магнійвмісної системи) та в області 540—600 °C (для нікельвмісної системи). Плавлення зразків супроводжувалось значним ендоефектом, відповідно, при 750 та 820 °C. Крива ДТА для шихти $2KPO_3 + CoCO_3 \cdot mCo(OH)_2 \cdot nH_2O$ (вміст кобальту відповідає одному молу CoO) + WO_3 має ендотермічні ефекти, що пов'язані з видаленням із систем продуктів розкладу гідроксикарбонату кобальту (H_2O та CO_2). При цьому спостерігається втрата маси зразком (температури 80—250 °C) за схемою:



В подальшому на кривій ДТА характер ендо-

та екзоефектів подібний до вищеописаних зразків — сильний екзоефект при 620 °C та ендоефект, що відповідає плавленню при 745 °C. Дані диференційно-термічного аналізу засвідчили, що взаємодія у системах проходить за температур 530—630 °C, а плавлення — в інтервалі 730—820 °C. Однак у подальшому було встановлено, що у всіх випадках після термообробки вихідних зразків протягом 5 год при 500—600 °C температура плавлення кінцевих продуктів взаємодії знижується. Для $K_2NiW(PO_4)_2$, $K_2MgW(PO_4)_2$ та $K_2CoW(PO_4)_2$ відповідно плавлення спостерігається близько 750, 730 та 700 °C. Таку різницю у температурах плавлення за даними ДТА вихідних шихт та для спечених зразків обумовлено лише частковою взаємодією у вихідних шихтах при їх нагріванні в динамічному режимі. Отже, при твердофазному синтезі фосфатів $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) температура спікання вихідних шихт не повинна перевищувати 620 °C, що забезпечує відсутність часткового або повного плавлення зразків. Остаточні висновки щодо умов твердофазного синтезу даних сполук було зроблено на основі даних рентгенофазового аналізу для зразків, отриманих за різних умов термообробки. Одержати сполуки у чистому вигляді вдається за наступних умов взаємодії: $K_2NiW(PO_4)_2$ — 10 год при 550 °C або 6 год при 600 °C; $K_2MgW(PO_4)_2$ — 10 год при 550 °C; $K_2CoW(PO_4)_2$ — 8 год при 550 °C.

При проведенні розчин-розплавної кристалізації у системах $K_2O-P_2O_5-M^{II}O-WO_3$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) отримати кристалічні фази вдалося лише у випадку нікельвмісної системи. Для розплавів $K_2O-P_2O_5-M^{II}O-WO_3$ (M^{II} — Mg, Co) у дослідженому інтервалі співвідношень компонентів нижче 600 °C спостерігалось склоутворення. Для розплавів $K_2O-P_2O_5-NiO-WO_3$ із значеннями K/P=1—1.3 та Ni/W=1.0 (вміст NiO — 12 % мас.) у температурному інтервалі 730—650 °C було виявлено кристалізацію гетеро-валентно заміщеного фосфату $K_2NiW(PO_4)_2$. У метафосфатному розрізі (K/P=1.0) нижче 700 °C спостерігається одночасна кристалізація $K_2NiW(PO_4)_2$ та фосфату складу $K_2Ni_4(PO_4)_2P_2O_7$. Кристали $K_2NiW(PO_4)_2$ мають жовте забарвлення та призматичну форму, яка є дуже подібною до форми кристалів $KTiOPO_4$ [11].

За даними порошкової рентгенографії, фосфати $K_2M^{II}W(PO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) є ізоструктурними. Індиціювання міжплощинних відстаней для отриманих рефлексів проведено в тетрагональній сингонії (пр.гр. $P4_12_12$), а розраховані параметри кристалічних ґраток є наступними: $a = 9.168(6)$,

$c = 10.681(3)$ Å для $K_2MgW(OPO_4)_2$; $a = 9.149(7)$, $c = 10.665(6)$ Å для $K_2NiW(OPO_4)_2$; $a = 9.1899(1)$, $c = 10.7461(2)$ Å для $K_2CoW(OPO_4)_2$.

В ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів (рис. 1) спостерігається набір смуг поглинання, що є характерними для ІЧ-спектру КТР [12]: наявні смуги в областях поглинання PO_4 -тетраедра та полімерних ланцюгів $-M^{II}(W)-O-W(M^{II})-O$, що в цілому „імітує” набір коливних мод КТР. Так, для сполуки $K_2CoW(OPO_4)_2$ таке припущення дозволяє зробити віднесення основних смуг наступним чином: ν_{as} коливання зв'язку $P-O$ — 1140, 1115, 1055, 1020 cm^{-1} ; ν_s $P-O$ — інтенсивні смуги 980, 965 та 905 cm^{-1} ; область валентних коливань зв'язків $Co(W)-O$ — 865, 820, 630 cm^{-1} .

Будову складного фосфату $K_2CoW(OPO_4)_2$ було встановлено за даними рентгенографії порошку. Індексацию одержаних рефлексів та параметри кристалічної ґратки для $K_2CoW(OPO_4)_2$ проведено за 20 рефlekсами (програма DICVOL04 [13]; критерії Де Вольфа: $M_{20} = 63$ [14], Смита–Шнайдера $F_{20} = 52$ (0.007, 46) [15]). При уточненні кристалічної структури методом Рітвельда (FULLPROF [16]) в якості вихідної моделі використані координати атомів для $K_2NiW(OPO_4)_2$ [17]. Кінцеві фактори розбіжності склали: $R = 10.4$, $wR = 14.0$ (для 1259 незалежних рефлексів за 38 параметрами, що уточнювалися). На

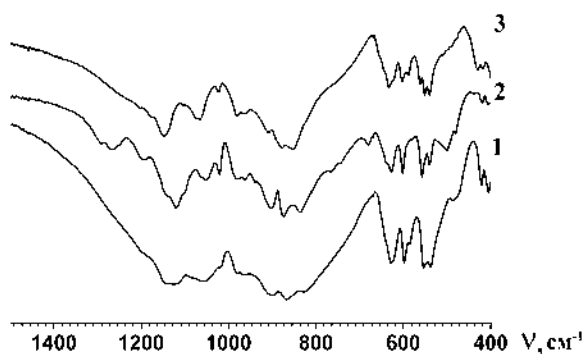


Рис. 1. Інфрачервоні спектри одержаних вольфрамвісних фосфатів: 1 — $K_2CoW(OPO_4)_2$; 2 — $K_2NiW(OPO_4)_2$; 3 — $K_2MgW(OPO_4)_2$.

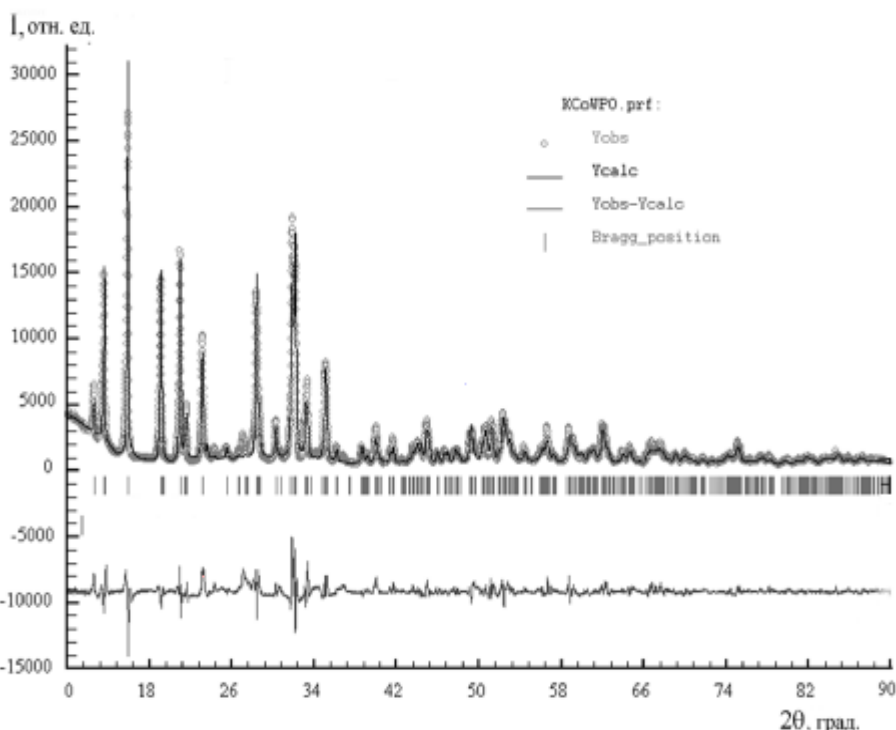


Рис. 2. Дані порошкової рентгенографії (експериментальні дані, розрахований профіль та різниця їх інтенсивностей) для $K_2CoW(OPO_4)_2$.

Т а б л и ц я 1

Координати (Å × 10⁴) та ізотропні теплові параметри (Å × 10³) атомів для структури $K_2CoW(OPO_4)_2$

Атом	Позиція	x	y	z	U(eq)
W(1)	4a	0.10780	0.10780	0	0.0016(4)
Co(1)	4a	0.6440(4)	0.6440(4)	0	0.0003(18)
P(1)	8b	0.3272(6)	0.8226(6)	−0.0092(8)	0.0500(18)
K(1)	8b	0.0019(8)	0.6988(6)	0.0760(6)	0.063(3)
O(1)	8b	0.21900	0.23980	0.12780	0.0080
O(2)	8b	0.28390	−0.01380	0.02790	0.0073
O(3)	8b	0.76140	0.24480	0.10750	0.0087
O(4)	8b	0.81530	0.49340	0.01740	0.0077
O(5)	8b	−0.00590	0.04470	0.11790	0.0087

рис. 2 наведено експериментальний та розрахований профілі для $K_2CoW(OPO_4)_2$ і різницю їх інтенсивностей. Отримані координати атомів та величини відповідних ізотропних теплових параметрів подано у табл. 1. Довжини зв'язків та кути у координаційних поліедрах у $K_2CoW(OPO_4)_2$ наведено у табл. 2.

Складно заміщений фосфат $K_2CoW(OPO_4)_2$ за основним структурним мотивом побудови кристалічного каркасу є структурним аналогом КТР.

Т а б л и ц я 2

Довжини зв'язків (Å) та кути (град.) у координаційних поліедрах для $K_2CoW(OPO_4)_2$

Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут	Зв'язок	Кут
Октаедри WO_6 та CoO_6					
W–O5	$1.742(0) \times 2$	O2–W–O1 ⁱⁱ	84.37(0)	O2–W–O2 ⁱⁱ	159.49(0)
W–O2	$1.989(0) \times 2$	O2–W–O5	101.03(0)	O2–W–O5 ⁱⁱ	92.49(0)
W–O1	$2.098(0) \times 2$	O2 ⁱⁱ –W–O1 ⁱⁱ	80.21(0)		
Co–O3 ⁱ	$1.990(2) \times 2$	O4–Co–O4 ⁱⁱ	172.67(0)	O4–Co–O3 ^{vi}	90.43(0)
Co–O4	$2.104(4) \times 2$	O4–Co–O5 ⁱ	89.3(0)	O4–Co–O3 ^{vii}	84.89(0)
Co–O5 ⁱ	$2.112(3) \times 2$	O4–Co–O5 ^{iv}	96.06(0)		
Тетраедри PO_4					
P–O3 ⁱⁱ	1.416(7)	O3 ⁱⁱ –P–O2 ⁱⁱⁱ	115.12(40)		
P–O4 ⁱⁱ	1.531(6)	O3 ⁱⁱ –P–O4 ⁱⁱ	118.23(39)		
P–O2 ⁱⁱⁱ	1.606(6)	O3 ⁱⁱ –P–O4 ^{iv}	108.41(51)		
P–O1 ^{iv}	1.659(8)	O4 ⁱⁱ –P–O2 ⁱⁱⁱ	107.61(33)		
Поліедри KO_8					
K–O3 ^{iv}	2.558(7)	K–O3 ⁱⁱ	3.034(7)	K–O4 ^{vi}	3.320(6)
K–O4 ^v	2.627(6)	K–O2 ^{iv}	3.187(6)	K–O3 ^{vi}	3.351(7)
K–O1 ^{iv}	2.640(7)	K–O5 ⁱⁱⁱ	3.211(6)		

П р и м і т к а. Симетричні трансляції, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $0.5+y, 1.5-x, -0.25+z$; (ii) $y, x, -z$; (iii) $x, 1+y, z$; (iv) $0.5-x, 0.5+y, 0.25-z$; (v) $-1+x, y, z$; (vi) $-0.5+y, 1.5-x, -0.25+z$; (vii) $1.5-x, 0.5+y, 0.25-z$.

Усі атоми кобальту та вольфраму займають кристалографічні позиції 4a та знаходяться у викривленому октаедричному кисневому оточенні. Чергуючись, октаедри CoO_6 та WO_6 поєднуються через спільні вершини за цис-принципом, що приводить до формування нескінченних ланцюжків вздовж кристалографічної осі c (рис. 3). При цьому зв'язки W–O, що приймають участь у формуванні ланцюжку $-W-O-Co-O-$, є скороченими ($1.742(0)$ Å), а в октаедрах CoO_6 ці зв'язки, навпаки, подовжені ($2.112(3)$ Å) (табл. 2).

Нескінченні ланцюжки із $W(Co)O_6$ октаедрів поєднано між собою фосфатними тетраедрами, що приводить до формування тривимірної аніонної

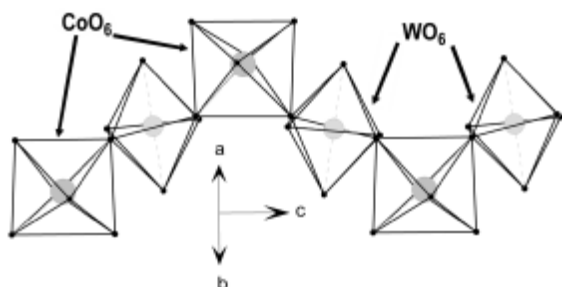


Рис. 3. Принципи формування нескінченних ланцюжків із октаедрів CoO_6 та WO_6 вздовж кристалографічної осі c у структурі $K_2CoW(OPO_4)_2$.

підгратки $[CoW(OPO_4)_2]^{2-}$. Утворена підгратка пронизана системою гексагональних каналів вздовж кристалографічного напрямку $[110]$, в яких розташовано атоми калію (рис. 4). Калій перебуває у восьмикоординаційному кисневому оточенні (в межах відстаней K–O до 3.36 Å). Найближча відстань між двома атомами калію складає 3.727(9) Å (рис. 5).

Якщо розглядати отримані фосфати $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) за принципом гетеровалентного заміщення в КТР позицій титану ізовалентною парою W^{6+} та M^{2+} , необхідно відмітити наступне: побудова метал-оксидних ланцюгів для синтезованих сполук спостерігається лише завдяки цис-цис зв'язуванню октаедрів MO_6 . Для КТР характерним є принцип цис-транс поєднання TiO_6 -октаедрів [18]. На відміну від $KTiOPO_4$ у ланцюжка $-M-O-M-O-$ скорочення місткових зв'язків M–O є характерним лише для одного типу октаедрів (WO_6). Така різниця у принципах формування ланцюжку $-M-O-M-O-$ відображається у їх просторовому розташуванні та появі кристалографічної осі 4_2 . Відповідно для фосфатів $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} — Mg, Ni, Co) спостерігається перехід від орторомбічної комірки КТР до тетрагональної.

Таким чином, нами були виявлені особли-

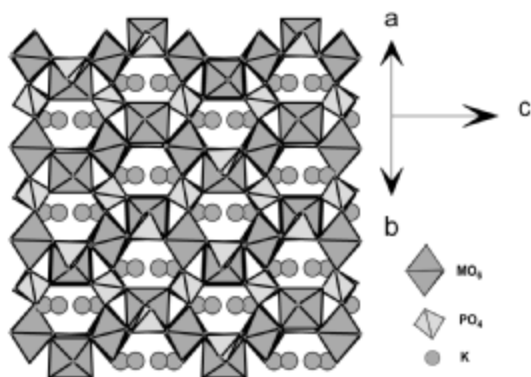


Рис. 4. Проекція структури $K_2CoW(OPO_4)_2$ на площину [110].

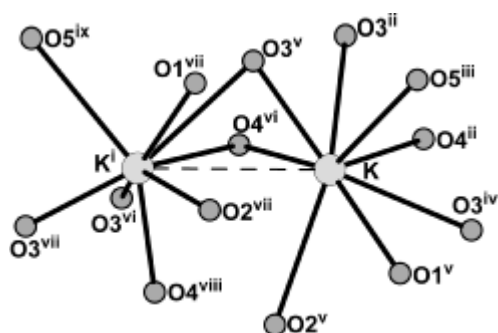


Рис. 5. Кисневе оточення атомів калію у структурі $K_2CoW(OPO_4)_2$. Симетричні трансляції, що приводять до генерації еквівалентних атомів: (i) $0.5-y, 0.5+x, 0.25+z$; (ii) $-0.5+y, 1.5-x, -0.25+z$; (iii) $x, 1+y, z$; (iv) $y, x, -z$; (v) $0.5-x, 0.5+y, 0.25-z$; (vi) $-1+x, y, z$; (vii) $-y, 1-x, 0.25+z$; (viii) $0.5-y, -0.5+x, 0.25+z$; (ix) $-0.5-y, 0.5+x, 0.25+z$.

вості отримання вольфрамвмісних фосфатів $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} – Mg, Ni, Co) при застосуванні твердофазного синтезу та кристалізації у розчинах-розплавах. Синтезовані сполуки охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії. Будову складного ортофосфату $K_2CoW(OPO_4)_2$ встановлено за даними рентгенографії порошку та проведено порівняльний аналіз його структури з $KTiOPO_4$.

РЕЗЮМЕ. С применением твердофазного взаимодействия и раствор-расплавной кристаллизации получены вольфрамсодержащие сложные фосфаты общего состава $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} – Mg, Ni, Co). Синтезированные соединения охарактеризованы методами порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии. Полученные фосфаты изоструктурны и кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр.гр. $P4_12_12$). Кристал-

лическая структура для $K_2CoW(OPO_4)_2$ ($a=9.1899(1)$, $c=10.7461(2)$ Å) уточнена по методу Ритвельда. Принцип построения основного структурного мотива для фосфатов ряда $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} – Mg, Ni, Co) указывает на их принадлежность к структурным аналогам KTP.

SUMMARY. Complex phosphates with the general formula $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} – Mg, Ni, Co) have been obtained by solid state reaction and flux technique. The synthesized phosphates have been characterized by the X-ray powder diffraction and the FTIR-spectroscopy. All compounds are isostructural and crystallize in the tetragonal system (space group $P4_12_12$). $K_2CoW(OPO_4)_2$ crystal structure (cell parameters: $a=9.1899(1)$, $c=10.7461(2)$ Å) was solved using Rietveld method. The building motives for $K_2M^{II}W(OPO_4)_2$ (M^{II} – Mg, Ni, Co) structures are common to KTP.

1. Bierlein J.D., Vanherseele H. // J. Opt. Soc. Amer. B. -1989. -6. -P. 622—633.
2. Wang J., Wei J., Liu Y. et al. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. -2000. -40. -P. 3—15.
3. Canalias C. Doctoral Thes. -Laser Physics and Quantum Optics Royal Institute of Technology. -Stockholm, 2005. -S. 108.
4. Fragemann C. Doctoral Thes. -Laser Physics and Quantum Optics Royal Institute of Technology. -Stockholm, 2005. -S. 106.
5. Jiang Q., Lovejoy A., Thomas P.A. et al. // Appl. Phys. -2000. -33. -P. 2831—2836.
6. Богомолов А.А., Гречишкин Р.М., Сергеев О.Н. и др. // Кристаллография. -1997. -42. № 3. -С. 478—480.
7. Шалдин Ю.В., Матясик С., Рабаданов М.Х. и др. // Физика тв. тела. -2006. -48. -С. 858—863.
8. Satyanarayan M.N., Deepthy A.N., Bhat H.L. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. -1999. -24. -P. 103—189.
9. Babaryk A.A., Zatovsky I.V., Baumer V.N. et al. // Acta Crystallogr. Sec. C. -2006. -62. -P. i91—i93.
10. Zatovsky I.V., Babaryk A.A., Slobodyanik N.S. // Russian J. Appl. Chem. -2006. -79, № 11. -P. 1761—1765.
11. Bolt R.J., Bennema P. // J. Cryst. Growth. -1990. -137. -P. 329—340.
12. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под ред. И.В. Тананаева. -М.: Наука.
13. Boulton A., Louer D. // J. Appl. Crystallogr. -2004. -37. -P. 724—731.
14. Wolff P.M. // Ibid. -1968. 1. -P. 108—113.
15. Smith G.S., Snyder R.L. // J. Appl. Crystallogr. -1979. -12. -P. 60—65.
16. Rodriguez-Carvajal J. Collected abstr. of powder diffraction meetings. -Toulouse, France, 1990. -P. 127.
17. Peuchert U., Bohaty L., Froehlich R. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1995. -51. -P. 1719—1721.
18. Tordjman I., Masse R., Guitel J.C. // Z. Kristallogr. (A). -1974. -139. -P. 103—115.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ Al—Cu

Проведено рентгенодифракційне дослідження структури розплавів системи Al—Cu з вмістом 0, 14, 25, 30, 40 та 100 % ат. Cu при температурах поблизу лінії ліквідусу. Методом оберненого Монте-Карло, з використанням експериментальних кривих структурного фактору (СФ), реконструйовані структурні моделі, з яких розраховані парціальні характеристики локального впорядкування атомів у розплавах. Встановлено, що існування передпіку на кривих СФ є наслідком кореляції в положенні атомів міді на відстані $4.7 \text{ \AA}$, що переважно реалізуються в політетраедричних кластерах ікосаедричного типу, суттєво збагачених, у порівнянні із складом розплаву, атомами міді. Характер впорядкування атомів у кластерах визначає структуру та властивості розплавів Al—Cu в цілому. Помітне скорочення міжатомних відстаней корелює з характером концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів, які вказують на значні від'ємні відхилення від ідеальності.

Квазікристали як новий та перспективний клас матеріалів, в яких реалізуються осі симетрії 5-, 8-, 10- та 12-го порядків, вперше були знайдені в бінарних сплавах Al—3d-перехідний метал [1] при значному (>65 % ат.) вмісті алюмінію. Однією з особливостей структур квазікристалів є наявність коротких відстаней між атомами алюмінію та перехідного металу, що вказує на пріоритетність взаємодії між атомами різного сорту. Оскільки квазікристалічні фази отримують методом швидкого загартування розплавів, слід очікувати наявності кореляції між структурою розплаву та відповідної твердої фази. Для підтвердження цього припущення нами проведено цикл досліджень структури розплавів подвійних та потрійних систем на основі алюмінію з 3d-перехідними металами. Результати дослідження розплавів системи Al—Cu в області складів, багатих алюмінієм, є предметом даного повідомлення. Слід зауважити, що хоча в цих сплавах квазікристали не виявлені, в потрійних сплавах на її основі вони зафіксовані [2].

З літератури [3] відомо, що термодинамічні властивості розплавів характеризуються значними від'ємними відхиленнями від ідеальності, а абсолютні значення ентальпії та енергії Гіббса змішування зміщені в бік сплавів, багатих міддю. В роботі [4] встановлено, що ізотерма (1373 K) питомого об'єму розплавів також характеризується від'ємними відхиленнями від адитивної залежності, а на ізотермі електричного опору спостерігається максимум приблизно при 25 % ат. Al [5]. Таким чином, в рідких сплавах зберігається пріоритетність взаємодії між атомами різного сорту, що в певній мірі корелює з діаграмою фазових рівноваг, на якій присутній ряд інтерметалідних сполук [6].

Рентгенодифракційне дослідження розплавів системи Al—Cu проведено при температурі при-

близко на 50°C вище лінії ліквідусу із вмістом 0, 14, 25, 30, 40 та 100 % ат. Cu. Сплави готувалися із алюмінію марки А999 та електролітичної міді шляхом сплавлення компонентів в електродуговій печі в атмосфері аргону. Криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання отримані методом "на відбиття" від вільної поверхні розплавів на автоматичному θ - θ дифрактометрі з використанням монохроматизованого MoK_α -випромінювання. Із отриманих кривих інтенсивності були розраховані криві структурного фактору $a(s)$ (рис. 1). Як видно, додавання міді приводить до помітного зсуву першого максимуму кривих $a(s)$ в напрямку більших значень вектора дифракції s , що найбільш характерно для розплавів з вмістом ≤ 25 % ат. Cu. Другою особливістю кривих $a(s)$ є наявність передпіку в області малих значень вектора дифракції ($1\text{--}2 \text{ \AA}^{-1}$), положення якого (s_p) знаходиться в межах $1.6\text{--}1.7 \text{ \AA}^{-1}$. По-

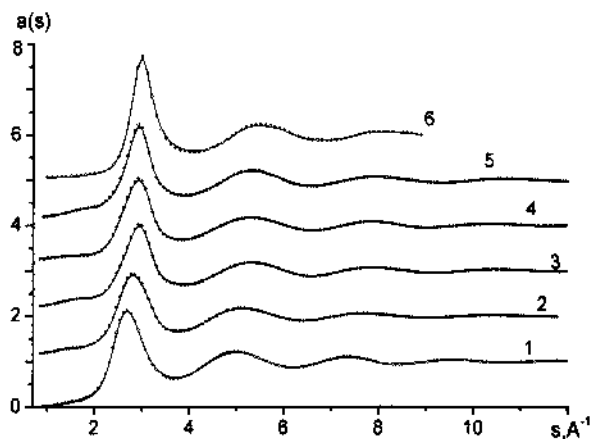


Рис. 1. Експериментальний (точки) і модельний (суцільна лінія) структурні фактори для розплавів Al—Cu: 1 — 0; 2 — 14; 3 — 25; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 100 % ат. Cu.

мітне зростання інтенсивності передпіку спостерігається при збільшенні концентрації міді від 14 до 25 % ат., що узгоджується з результатами роботи [7]. Існування передпіку виявлено і в бінарних розплавах Al—Ni, Al—Fe [8, 9], однак у цих системах він є значно більший за інтенсивністю.

Значення структурних параметрів розплавів s_1 — положення, $a(s_1)$ — висота першого максимуму кривих $a(s)$ відповідно та R_1 — найбільш імовірної міжатомної відстані, розрахованої з кривих парного розподілу атомів $g(r)$, наведено в таблиці.

Структурні параметри розплавів Al—Cu

Cu, % ат.	T, К	s_1 , Å ⁻¹	$a(s_1)$	R_1			
				Å			
				R_1	R_1 (Al—Al)	R_1 (Al—Cu)	R_1 (Cu—Cu)
0	973	2.68	2.12	2.78	2.78	—	—
14	943	2.81	1.77	2.66	2.66	2.69	2.80
25	943	2.89	1.91	2.60	2.59	2.62	2.69
30	983	2.91	1.92	2.61	2.60	2.61	2.69
40	1083	2.93	2.21	2.60	2.58	2.60	2.66
100	1393	3.0	1.66	2.54	—	—	2.54

З отриманих даних можна зробити висновок, що найбільш суттєва зміна локального оточення атомів у розплавах відбувається при переході від рідкого алюмінію до розплаву з вмістом 14 % ат. Cu. При цьому спостерігається різке зростання s_1 і одночасне зменшення R_1 , що вказує на пріоритетну роль взаємодії між різносортовними атомами у формуванні структури та властивостей розплавів. Навпаки, добавка алюмінію до міді приводить до менш помітних змін структури розплавів. Отримані значення R_1 узгоджуються з результатами роботи [10], в якій, однак, не зафіксовано існування передпіку на кривих СФ. На лівій гілці першого максимуму кривих СФ розплавів з вмістом 14 та 25 % ат. Cu (рис. 1) проявляється асиметрія, яка співпадає з областю існування першого піку кривої $a(s)$ рідкого алюмінію та вказує на присутність у розплавах елементів його структури.

Структурні моделі розплавів були реконструйовані з експериментальних кривих СФ за допомогою методу оберненого Монте-Карло [11—13]. Узгодженість розрахованих та експериментальних кривих СФ (рис. 1) вказує на адекватність отриманих моделей реальній структурі досліджуваних розплавів. Наявність моделей у вигляді масиву

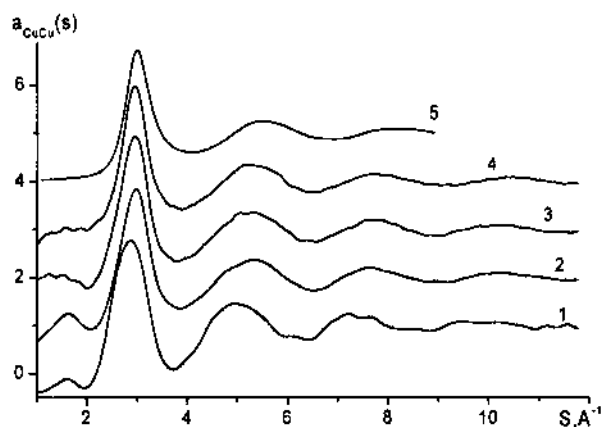


Рис. 2. Парціальні криві структурного фактору $a_{\text{CuCu}}(s)$ для розплавів системи Al—Cu: 1 — 14; 2 — 25; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 100 % ат. Cu.

координат атомів дало можливість розрахувати парціальні криві СФ ($a_{ij}(s)$) (рис. 2), парного розподілу атомів $g_{ij}(R)$ та значення міжатомних відстаней $R_{1(i-j)}$ (табл. 1), які використовувалися при аналізі локальної структури атомів.

Аналіз отриманих даних показав, що найбільш чітко передпік виділяється на кривих $a_{\text{CuCu}}(s)$ (рис. 2). З рівняння Еренфеста ($R_p s_p = 7.73$, де s_p — положення передпіку) випливає, що існування передпіку обумовлене наявністю кореляції в положенні атомів міді на відстані ~ 4.7 Å. У меншій мірі передпік виділяється на кривій $a_{\text{AlCu}}(s)$. Таким чином, можна стверджувати, що основний внесок у формування передпіку на експериментальних кривих СФ дають кореляції у розташуванні атомів міді. Внесок позиційної кореляції в положенні інших атомів суттєво менший. Збереження певною частиною атомів алюмінію у бінарному розплаві впорядкування по типу чистого алюмінію, як вказувалося вище, підтверджується характером відповідних парціальних кривих: на першому максимумі кривих $a_{\text{AlAl}}(s)$ спостерігається значна асиметрія саме в області першого піку СФ чистого алюмінію.

Для аналізу локальної структури атомів конфігураційний простір моделей розбивався на поліедри Вороного (ПВ) та симплекси Делоне (СД) з подальшим розрахунком кривих розподілу топологічних та метричних характеристик ПВ [14]. До найбільш інформативних метричних характеристик відносяться розподіл математичного сподівання коефіцієнту сферичності $K_{\text{сф}}$ ($K_{\text{сф}} = 36\pi V^2/S^3$, де V — об'єм, S — площа поверхні ПВ) та його середньоквадратичного відхилення (σ), що показані на рис. 3, а також вміст поліедрів з топологічними

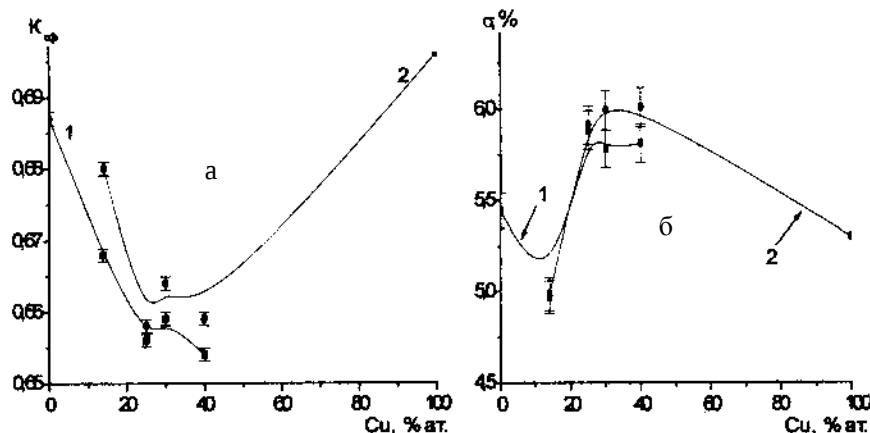


Рис. 3. Концентраційні залежності математичного сподівання K_{sf} (а) та його середньоквадратичного відхилення σ (б) для ПВ, побудованих навколо атомів Al (1) та Cu (2).

індексами $n_4 n_5 n_6$. Розрахунок похибки зазначених характеристик проводився з урахуванням того, що кожна із отриманих моделей розплавів є лише однією із можливих структурних конфігурацій, що описують даний експериментальний структурний фактор, тобто є об'єктом так званої миттєвої структури, яка задається сукупністю миттєвих положень частинок в один і той же момент часу [15]. Якщо система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, то кожна із таких конфігурацій представляє систему в одному із доступних станів, тобто є складовою ансамблю Гіббса [16]. Тому метричні та топологічні характеристики розбиття ПВ та СД, що використовувалися нами в аналізі даних, є випадковими величинами, які можуть коливатись у певному діапазоні при переході від однієї конфігурації ансамблю до іншої. Для оцінки похибки було згенеровано 10 моделей, що описують один і той же експериментальний СФ розплаву $Al_{75}Cu_{25}$. Всі вихідні конфігурації задавалися випадковим чином і містили по 5 тисяч атомів. Моделювання здійснювалось до отримання рівноважних конфігурацій, у яких було однакове узгодження з експериментальними даними. Отримані модельні конфігурації розбивались на ПВ та СД і проводився описаний вище аналіз їх характеристик. Із отриманих розподілів зазначених величин були знайдені їх середньоквадратичні відхилення, які приймалися за похибку розрахованих значень топологічних індексів та метричних характеристик ПВ та СД.

Як видно із отриманих залежностей (рис. 3), розраховані величини досягають екстремальних значень в області розплаву з вмістом 30 % ат. Cu. Більш низькі, у порівнянні з чистими компонен-

тами, значення кількості ПВ із топологічними індексами $n_4 n_5 n_6$ та K_{sf} свідчать про розрихлення структури рідких сплавів. Отримані значення величини σ (рис. 3, б), по-перше, підтверджують цей висновок, а, по-друге, вказують на зростання структурної неоднорідності при переході від чистих компонентів до бінарних розплавів.

Перколяційне дослідження сітки Вороного на отриманих моделях полягало у зафарбовуванні тих вузлів сітки, для яких міри тетраедричності (Т) або октаедричності (О) менші деяких порогових значень (на-

приклад, якщо $T < 0.018$) [14]. Такий підхід виявляється продуктивним, оскільки вузли сіток Вороного (центри СД) і Делоне (центри ПВ) безпосередньо пов'язані із характером просторового розташування атомів. Це дало можливість виділити найбільш характерні політетраедричні кластери в розплавах, утворені атомами різного типу із вказаною мірою Т. Характерною ознакою цих кластерів є наявність пентагональних кілець, сформованих атомами алюмінію та міді. Виявилося, що незважаючи на переважаючий вміст алюмінію в розплаві, внесок атомів міді у побудову таких кластерів досить суттєвий. При переході від розплаву $Al_{86}Cu_{14}$ до $Al_{75}Cu_{25}$ кількість атомів, які беруть участь у формуванні політетраедричних кластерів, зростає від 5.3 до 7.2 % (рис. 4). Аналіз розподілу відстаней між атомами в кластерах підтверджує раніше висловлене припущення про

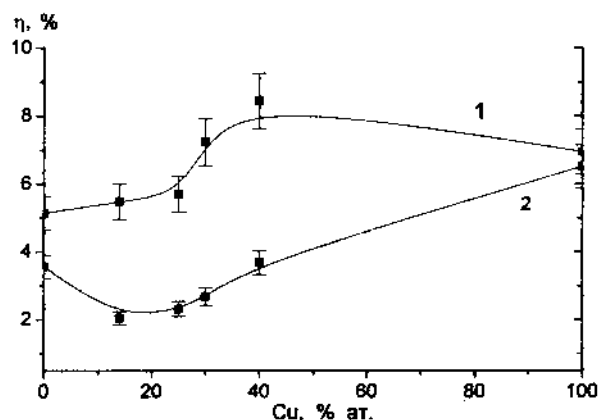


Рис. 4. Концентраційні залежності частки атомів (η , %), що входять до складу замкнених політетраедричних (1) та поліквартоктаедричних (2) кластерів.

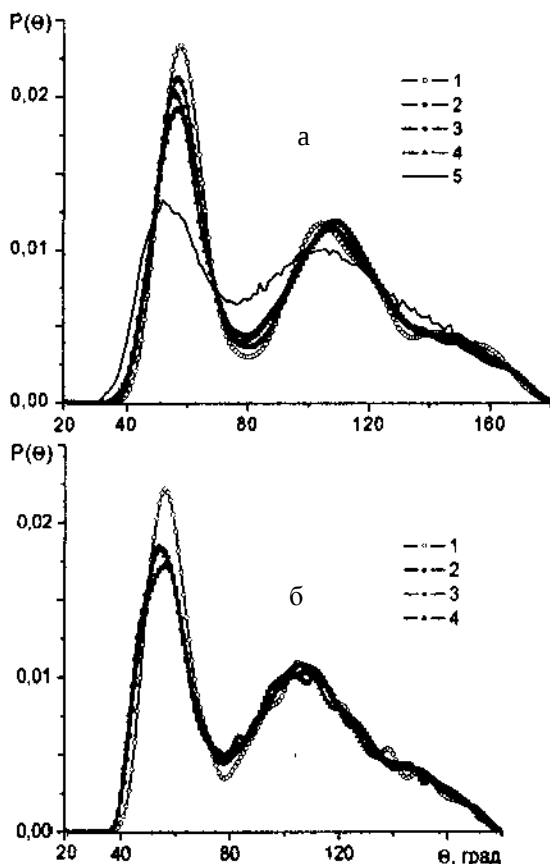


Рис. 5. Криві $P(\theta)$ у зв'язках Cu—Cu—Cu (а) та Al—Cu—Al (б) для першої координаційної сфери атомів у розплавах Al—Cu: 1 – 14; 2 – 25; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 100 % ат. Cu.

існування кореляції в положенні атомів міді на відстані ~ 4.7 Å, що спричиняє появу передпіку на кривих СФ.

Розраховані криві розподілу кута в зв'язках Cu—Cu—Cu (рис. 5, а) вказують на те, що ступінь впорядкованості атомів міді в розплавах значно вищий, ніж у рідкій міді, в той час як ступінь впорядкованості атомів алюмінію залишається незмінним. Більше того, розраховані аналогічні криві для зв'язків Al—Cu—Al (рис. 5, б) вказують на суттєвий впорядковувачий вплив атомів міді на розподіл найближчих атомів алюмінію. Отримані результати, на наш погляд, обумовлені тим, що вміст міді в політетраедричних кластерах, утворених різносор্তними атомами для розплавів складу $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$ та $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{25}$, становить, відповідно, 30 та 52 % ат. і значно перевищує її вміст у розплавах, що характерно для всього концентраційного інтервалу (рис. 6), тобто можна говорити про хімічне впорядкування атомів різного сорту. Співвідношення між атомами Al та Cu в політетраедричних кластерах розплаву складу $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$

становить 1:2.33, тобто близьке до 1:2. Це дає можливість зробити припущення, що локальний порядок у флуктуаційних областях підвищеної густини, якими є вказані кластери, близький до інтерметаліду Al_2Cu . Дійсно, координаційним поліедром атома Cu в Al_2Cu є тетрагональна антипризма з двома додатковими вершинами $[\text{CuAl}_8\text{Cu}_2]$, в якій присутні пентагональні кільця з атомів різного сорту [17], а співвідношення атомів Al та Cu становить $8:3=1:2.67$, що досить близьке до значення, отриманого для політетраедричних кластерів розплаву складу $\text{Al}_{86}\text{Cu}_{14}$. Кількість атомів, що входять до складу політетраедричних кластерів бінарних розплавів, помітно більша, ніж в чистих компонентах (рис. 4), а характер пакування атомів в них є визначальним у формуванні структури та властивостей розплавів Al—Cu в цілому.

Проведене дослідження дозволяє зробити ряд висновків щодо характеру впорядкування атомів у розплавах Al—Cu. Найбільш істотні зміни у впорядкуванні атомів відбуваються в області із переважним вмістом алюмінію. Суттєве скорочення між-атомних відстаней корелює з характером концентраційної залежності термодинамічних властивостей розплавів, які вказують на значні від'ємні відхилення від ідеальності. Це вказує на пріоритетну роль взаємодії між різносор্তними атомами в енергетиці взаємодії між атомами розплавів. Існування передпіку на кривих СФ є наслідком кореляції в положенні атомів міді на відстані 4.7 Å, які знаходяться в складі політетраедричних кластерів, утворених атомами обох типів. Характерною ознакою вказаних кластерів є суттєво більший (у 2 рази) вміст атомів міді у порівнянні з вихідним складом сплавів, що поширюється на всю концентраційну область та передбачає хімічне впорядкування атомів обох типів. В досліджених роз-

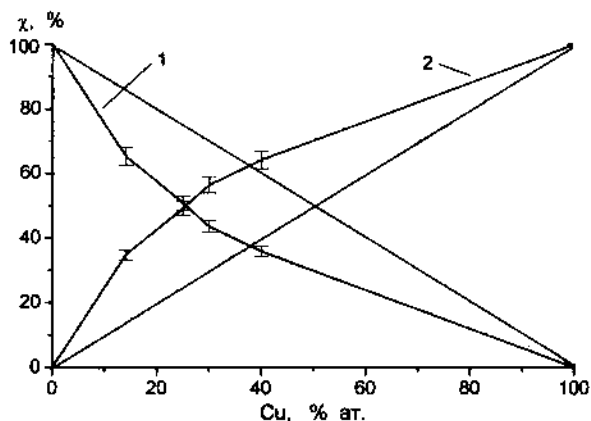


Рис. 6. Вміст атомів Al (1) та Cu (2) (χ , %) в політетраедричних кластерах розплавів Al—Cu.

плавах реалізується більш високий ступінь впорядкованості атомів міді у порівнянні з чистою міддю, що приводить і до більш впорядкованого розподілу атомів алюмінію з найближчого оточення атомів міді.

РЕЗЮМЕ. Проведено рентгенодифракционное исследование структуры расплавов системы Al—Cu с содержанием 0, 14, 25, 30, 40 и 100 % ат. Cu при температурах вблизи линии ликвидуса. Методом обратного Монте-Карло, с использованием экспериментальных кривых структурного фактора (СФ), реконструированы структурные модели, согласно которым рассчитаны парциальные характеристики локального упорядочения атомов в расплавах. Установлено, что существование предпика на кривых СФ есть следствие корреляции в положении атомов меди на расстояниях 4.7 Å, которые преимущественно реализуются в политетраэдрических кластерах икосаэдрического типа, существенно обогащенных, в сравнении с составом расплава, атомами меди. Характер упорядочения атомов в кластерах определяет структуру и свойства расплавов Al—Cu. Заметное сокращение межатомных расстояний коррелирует с характером концентрационной зависимости термодинамических свойств расплавов, которые указывают на существенные отрицательные отклонения от идеальности.

SUMMARY. Structure of Al—Cu liquid alloys with 0,14,25,30,40 % at. Cu has been studied by X-ray diffraction at temperatures near liquidus. The structural models of liquid alloys have been reconstructed by means of Reverse Monte-Carlo method with use of experimental curves of the structural factor (SF). The partial characteristics of local ordering of atoms in alloys were calculated from these models. It have been established, that the prepeak on the experimental SF curves is caused by a correlation in arrangement of copper at a distances of about 4.7 Å atoms in polytetrahedral clusters of icosahedral type. These clusters more enriched atoms of copper in comparison with melt composition. Character of atomic ordering in clusters defines structure and properties of liquid Al—Cu alloys. The significant decreasing of interatomic distances corre-

lates with concentration dependence of thermodynamic properties of melts that points on deviations from ideality.

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. // Phys. Rev. Lett. -1984. -53, № 20. -P. 1951—1954.
2. Grushko B., Wittmann R., Urban K. // Phil. Mag. Letters. -1993. -67, № 1. -P. 5—33.
3. Баталин Г.И., Белобородова Е.А., Казимиров В.П. Термодинамика и строение жидких сплавов на основе алюминия. -М.: Металлургия, 1983.
4. Найдич Ю.В., Еременко В.Н., Кириченко Л.Ф. // Журн. неорганич. химии. -1962. -7, вып. 2. -С. 333—336.
5. Bretonnet J.-L., Auchet J., Gasser J.-G. // J. Non-Cryst. Solids. -1990. -117—118, № 1. -P. 395—398.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справ.: в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 1.
7. Brillo J., Bytchkov A., Egry I. et al. // J. Non-Crystalline Solids. -2006. -352, № 38—39. -P. 4008—4012.
8. Роик А.С., Самсонников А.В., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // Металлы. -2006. -№ 3. -С. 24—31.
9. Ильинский А.Г., Слюсаренко С.И., Слуховский О.И., Кабан И.Г. // Металлофиз. новейших техн. -2001. -23, № 8. -С. 1127—1136.
10. Vahvaselka K.S. // Phys. stat. sol. (a). -1984. -83, № 1. -P. 103—111.
11. McGreevy R.L., Pusztai L. // Mol. Simulation. -1988. -№ 1. -P. 359—367.
12. McGreevy R.L. // J. Phys.: Condens. Matter. -2001. -13, № 46. -P. R877—R913.
13. Роик А.С., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // Журн. структур. химии. -2004. -45, № 4. -С. 682—691.
14. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. -Новосибирск: НИЦ ОИГМ СО РАН, Изд-во СО РАН, 2000.
15. Наберухин А.И. // Журн. структур. химии. -1981. -22, № 6. -С. 62—80.
16. Кимтель Ч. Статистическая термодинамика. -М.: Наука, 1977.
17. Крипьякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. -М.: Наука, 1977.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.02.2007

UDC 548.5

A.P. Voronov, V.B. Distanov, A.D. Roshal

KDP CRYSTALS MODIFIED WITH ORGANIC MOLECULES: LUMINOPHORE EMBEDDING CRITERATION

Experimental study results on the conditions of KDP single crystal growing doped by organic luminophors have been presented. A possible coherent conjugation scheme for crystal-chemical parameters of KDP lattice with some

© A.P. Voronov, V.B. Distanov, A.D. Roshal, 2008

organic luminophors has been shown. Basing on quantum-chemical calculations of luminophore average molecular radii, consideration of their dissociated ion charges as well as on experimental results of the molecules entering into crystals, the coherent criterion of the built-in molecule conjugation (CCC) with the lattice points has been proposed. That approach can be proposed for modifying various water-soluble crystals with organic luminophores.

It is known that crystals of inorganic compounds grown from aqueous solutions can be doped in the course of growing with molecules of organic substances being dissolved in the mother solution [1]. Those crystals modified with organic compounds gain new physical and chemical properties and can be applied in various fields of science and engineering. Doping of KDP crystals with organic luminophores allow to develop the scintillation detectors of ionizing radiation or solid elements for dye lasers. In this work, the experimental results are presented on KDP crystals doped with luminophores on the base of naphthalic and perylene tetracarboxylic acid derivatives, phthalocyanines, and some naphthalene derivatives as well as generalized literature data on building-in of various organic substances into KDP crystal lattice [2–4].

The KDP single crystals were grown by decreasing temperature from 50 to 40 °C. The solution supersaturation during the growing was provided to be at least 5 %. Organic luminophores were introduced as aqueous solutions of luminophores with KDP into mother liquid at the crystal growing temperature. The concentration of doping luminophore was varied from 10^{-1} to 10^{-4} wt %. No influence of luminophore admixtures on the solution acidity (pH) or saturation temperature was observed. Stoichiometric solutions with pH 4.0–4.1 were used. The luminophores fluorescing in KDP solution under UV radiation were chosen for the study. Emission spectra of solutions and crystals were measured using Cary Eclipse and Hitachi F4010 spectrofluorimeters. The building-in of luminophores into the KDP lattice was judged from the crystal fluorescence. The structures of organic luminophores used in our experiments as well as of compounds used by other authors to dope KDP crystals are shown in table 1. In all cases, the building-in of dye molecules into KDP crystal lattice was proven by the absorption or fluorescence electron spectroscopy [2–4]. The quantum-chemical optimization of molecular geometry was provided using the AMI method (MOPAC 2000 software [8, 9]). The average molecule radius was determined as the geometrical mean of ellipse axes using the formula $R = 1/2\sqrt{abc}$, where a is the segment $[a]$ length between the most distant of the molecule atoms (molecular "length"); b , the segment $[b]$ length between the most distant atoms in any direction perpendicular to segment $[a]$ (molecular "width"); c , the segment $[c]$ length between the most distant atoms in the direction

perpendicular to the plane defined by segments $[a]$ and $[b]$ (molecular "height"). When calculating the segment lengths, the Van der Waals atomic radii were taken into account.

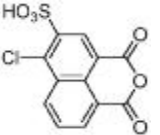
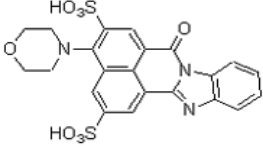
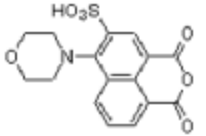
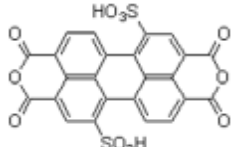
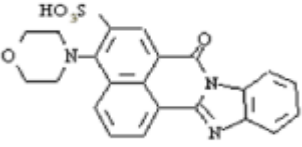
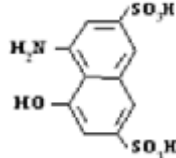
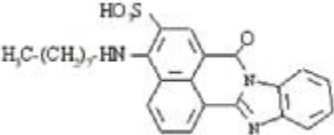
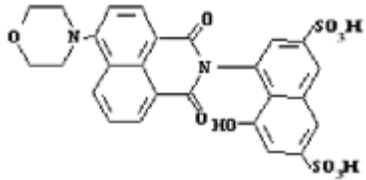
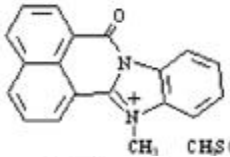
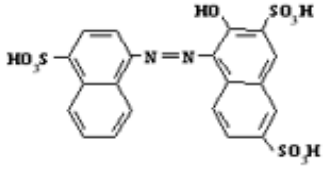
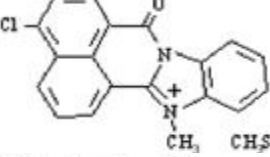
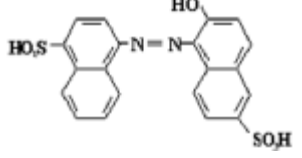
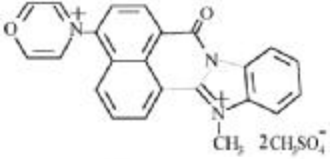
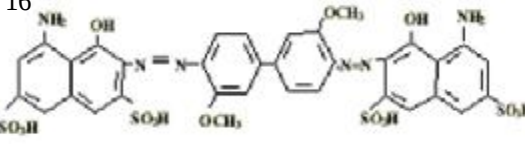
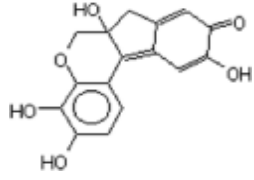
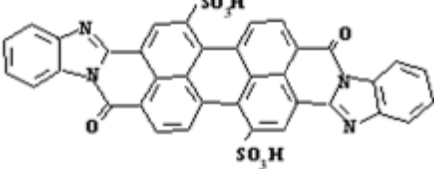
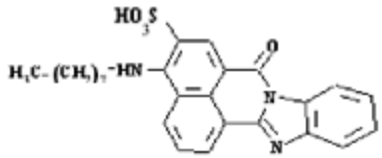
As is shown in [3, 5], the organic dye admixtures enter selectively in various segments of a growing KDP crystal. Such micro-impurity distribution can be explained by charge state of the growing crystal faces. In [6], basing on experimental data on X-ray diffraction from KDP growing faces at small angles of incidence, it is shown that K^+ ions emerge on the face $[101]$, and alternate rows of K^+ and $H_2PO_4^-$ ions — on the face $[100]$. As a result, the $[101]$ face has a total positive charge while $[100]$ is neutral. In aqueous solution, the organic luminophore molecules dissociate forming both negative and positive ions, which tend to be adsorbed on opposite charged crystal faces. The spatial structures of luminophore molecules differ too much from KDP unit cell; however, when the difference between interatomic distances on the crystal face surface and in the organic molecules is negligible, the local stoichiometric conformity is possible, and the molecule can be captured by the growing face [7].

The water solutions of KDP and luminophores 1, 2, 6, 10, 11 investigated by us fluoresce in 350 to 600 nm range. On the contrary, the KDP single crystals grown with luminophores 1, 2, 6 admixtures, show no fluorescence as well as the crystals grown without fluorescent substances additives (with a micro-impurity content at most $1 \cdot 10^{-4}$ wt %). Thus, we have concluded, that 1, 2, 6 do not enter the KDP lattice. The crystals grown with luminophores 10 and 11 fluoresce in 580 and 400 nm range, respectively.

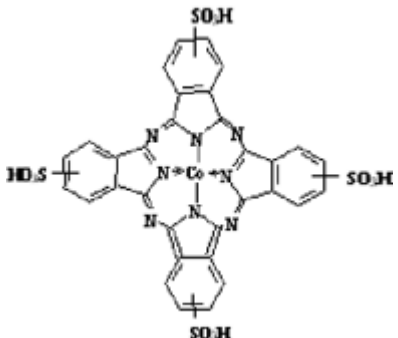
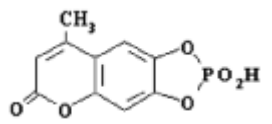
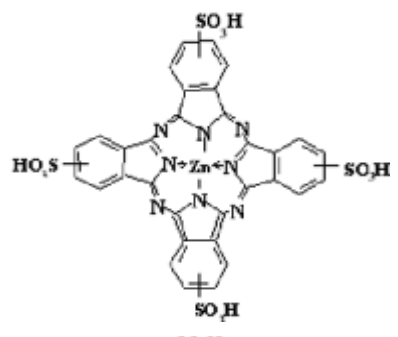
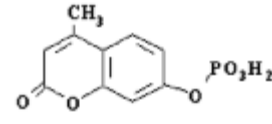
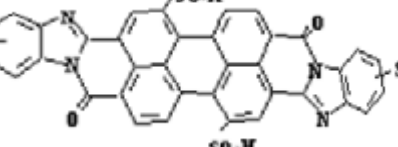
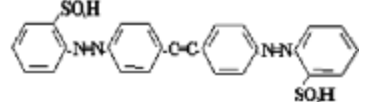
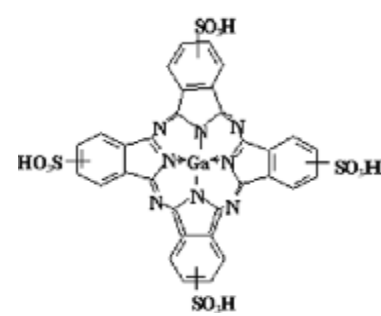
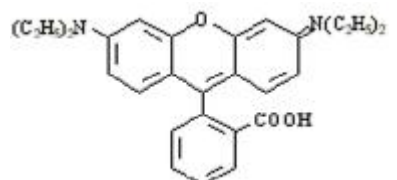
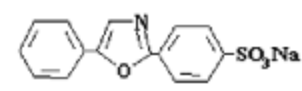
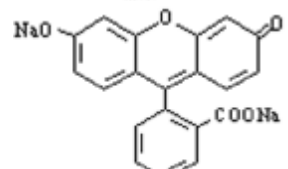
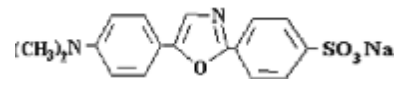
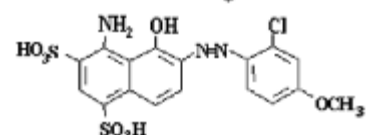
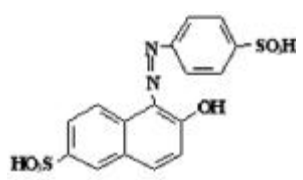
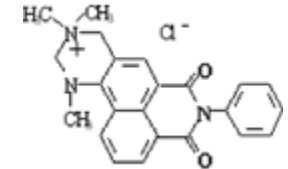
The interatomic distance comparison between K^+ ions in pyramid face $[101]$ with geometrical molecular parameters of 10 and 11 has shown that the distance between negatively charged dissociated sulfonic acid groups of luminophores differ from that between K^+ ions in the direction $[011]$ by less than 5 %. The luminophores 1 and 2 molecules, which are not built-in, are similar in size to those of 10 and 11, but differ therefrom because contain only one sulfonic acid group. Thus, it follows from the experimental results that the negative ions of the dissociated luminophore molecules enter the KDP lattice in positively charged pyramid growth segment only when the organic molecule contains at least two SO_3^{2-} functional groups in its structure. The SO_3^{2-} groups must be located in the

Table 1

Geometry and charge density of dye molecules

Compound	Dye Formula	Geometrical parameters for anionic/cationic forms, Å	Compound	Dye Formula	Geometrical parameters for anionic/cationic forms, Å
1		$a=8.7$ $b=7.0$ $c=2.4$ $r=2.6$ $Z/r=-0.38$	10		$a=14.6$ $b=9.8$ $c=4.3$ $r=4.3$ $Z/r=-0.46$
2		$a=10.6$ $b=8.1$ $c=4.0$ $r=3.5$ $Z/r=-0.29$	11		$a=12.4$ $b=10.5$ $c=3.2$ $r=3.7$ $Z/r=-0.54$
3		$a=14.4$ $b=8.5$ $c=4.3$ $r=4.1$ $Z/r=-0.25$	12		$a=9.9$ $b=6.1$ $c=3.8$ $r=3.1$ $Z/r=-0.65$
4		$a=19.5$ $b=8.4$ $c=6.4$ $r=5.1$ $Z/r=-0.20$	13		$a=16.2$ $b=10.5$ $c=6.8$ $r=5.2$ $Z/r=-0.38$
5		$a=11.0$ $b=7.4$ $c=1.8$ $r=2.6$ $Z/r=+0.38$	14		$a=14.6$ $b=9.0$ $c=4.4$ $r=4.2$ $Z/r=-0.71$
6		$a=10.6$ $b=8.1$ $c=4.0$ $r=3.5$ $Z/r=-0.29$	15		$a=14.5$ $b=9.4$ $c=5.1$ $r=4.4$ $Z/r=-0.45$
7		$a=14.7$ $b=7.2$ $c=4.4$ $r=3.9$ $Z/r=+0.51$	16		$a=28.7$ $b=5.7$ $c=6.0$ $r=5.0$ $r/r=-0.81$
8		$a=10.9$ $b=7.4$ $c=4.0$ $r=3.4$ $Z/r=-0.14$	17		$a=21.4$ $b=9.1$ $c=2.9$ $r=4.1$ $Z/r=-0.49$
9		$a=19.5$ $b=8.4$ $c=6.4$ $r=5.1$ $Z/r=-0.2$			

Continue table 1

Compound	Dye Formula	Geometrical parameters for anionic/cationic forms, Å	Compound	Dye Formula	Geometrical parameters for anionic/cationic forms, Å
18		$a=18.5$ $b=18.5$ $c=2.9$ $r=5.0$ $Z/r=-0.79$	24		$a=9.0, b=5.5$ $c=3.1$ $r=2.7$ $Z/r=-0.37$
19		$a=18.5$ $b=18.5$ $c=2.9$ $r=5.0$ $Z/r=-0.79$	25		$a=11.1, b=7.9$ $c=3.7$ $r=3.4$ $Z/r=-0.58$
20		$a=21.2$ $b=9.3$ $c=4.0$ $r=4.8$ $Z/r=-0.83$	26		$a=24.3, b=7.6$ $c=4.0$ $r=4.5$ $Z/r=-0.44$
21		similar to 19 $Z/r=-0.59$	27		$a=13.7$ $b=12.1$ $c=5.7$ $r=4.9$ $Z/r=-0.20$
22		$a=13.6, b=6.2$ $c=1.6, r=2.5$ $Z/r=-0.39$	28		$a=9.7$ $b=9.7$ $c=5.6$ $r=4.0$ $Z/r=-0.50$
23		$a=5.8, b=6.5$ $c=3.0, r=3.4$ $Z/r=-0.30$	29		$a=17.0, b=7.9$ $c=3.8$ $r=4.0$ $Z/r=-0.50$
			30	CH_3SO_3^-	$a=3.48, b=3.34$ $c=3.25, r=1.68$ $Z/r=-0.60$
			31	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$	$a=4.69, b=3.23$ $c=3.18, r=1.82$ $Z/r=-0.55$
			32		$a=14.6$ $b=7.4$ $c=4.6$ $r=4.0$ $Z/r=-0.50$
			33		$a=14.3$ $b=8.3$ $c=3.8$ $r=3.8$ $Z/r=+0.26$

structure in such manner that the charge distribution thereon conforms to periodic distribution of K^+ charges in growing plane [101].

It is necessary to note that the planar molecule of a luminophore may be located within limits of several crystal unit cells. In this case, the coherent conjugation of crystal lattice parameters with luminophore molecular anion is provided. The luminophore may be adsorbed by the growing plane and disposed within the interplanar space during crystal face [101] layer-by-layer growing.

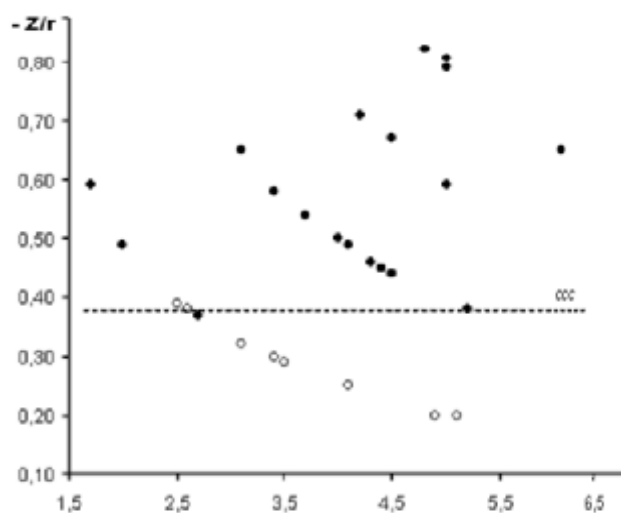
Consideration of the results obtained as well as literature data shows that molecules of cationic and neutral dyes do not build-in into KDP crystal lattices. As to anionic dyes, their building-in is observed mainly for two-, three-, and four-charged anions. Singly charged anionic dyes may behave in different manners, depending on the particle size. So, large-size single-charged anions do not build-in in KDP crystal grate. At the same time, anions of small average radius r , for example, cumarin derivatives 24 and 25 or alkylsulfates 30 and 31, may be absorbed in crystals.

Unfortunately, at present, there is no unified criterion, which would define the capability of an organic molecule entry into crystal lattice and provide a provisional selection of luminophores without obligatory experimental examination of their absorption in crystals. Obviously, this criterion should take into account not only the anion charge and size, but also opportunity of coherent conjugation between the crystal lattice parameters and the arrangement of the charged groups in the luminophore molecule.

The probability of organic anion building-in into a lattice depends on potential of an electric field created by it, as well as on potential of the field in the lattice layer, where building-in of an ion takes place. Therefore, it is logical to assume that a criterion for estimation of building-in capability should have the same nature. Taking into account all the above, we have proposed the coherent conjugation criterion (CCC) equal to the dye ion charge/average radius ratio. This criterion has dimension of potential of electric field created by this ion:

$$CCC = -Z/r. \quad (1)$$

Figure shows the dependence of CCC on the parameter r calculated by us using quantum-chemical methods (table 1). Black circles mark organic ions, which were included in lattice KDP, the cases when introduction of anions in a lattice was not observed are marked by open circles. As follows from these



Dependence of luminophors introduction into crystals from $-Z/r$ parameter and its average radius.

data, the building-in of organic ions into KDP crystals is observed if the CCC value exceeds $0.38 \text{ e}/\text{\AA}$. The deviation from that value does not exceed 2.6 % for all studied dyes. In our opinion, the cause of deviations (compounds 1, 13, 22 with $CCC=0.38$ to 0.39 do not build-in, while compound 24 with $CCC=0.37$ builds-in), consists in that the parameter r is estimated roughly and electron density in organic anions is distributed inhomogeneously.

It is obvious that CCC parameter is also defined by the crystal lattice type, ion charge and size of ions forming it. That is why the value 0.38 is typical only for KDP crystals and will be different at doping crystals of other salts by organic anions.

The coherent conjugation criterion also can be used for more detailed analysis of dye molecules building-in capabilities into salt crystal lattices. Thus, for example, proceeding from CCC value, we can define the limiting ion average radius (R_{lim}), above which the adsorption becomes impossible. R_{lim} value comes to $\sim 2.6 \text{ \AA}$ for single charged ions, and 5.3, 7.9 $\text{\AA}$ for two- and three-charged ions, respectively.

In case of organic anions capable of step-by-step dissociation, the CCC use allows to estimate the minimal charge necessary for the ion building-in into KDP crystal lattice and then to calculate pH of solution at which absorption of the anion will take place. Thus, for adenosine di-, three-, and tetraphosphate ions, the minimal charge must be at least $-2e$ (table 2). Besides R_{lim} value, limiting the built-in ion size, the presence of another limiting parameter R_{max} can be supposed that is associated with the interlayer distance in the KDP crystal lattice. If, in the multi-charged ions case, $R_{lim} > R_{max}$, the dye ions will not

Table 2

Molecules sizes and CCC values for adenasynepolyphosphates anions

Ion	Ion charge	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>Z/r</i>
ADP	1	12.35	6.96	6.13	4.04	0.25
	2	13.23	6.89	4.98	3.84	0.52
ATP	1	11.21	10.56	6.16	4.50	0.22
	2	13.55	4.55	6.48	3.68	0.54
	3	14.78	7.13	6.24	4.35	0.69
AQP	1	16.27	7.71	5.3	4.36	0.23
	2	16.05	7.73	4.89	4.23	0.47
	3	16.20	4.48	6.52	3.90	0.77
	4	13.89	8.49	7.95	4.89	0.82

build-in into the lattice, despite of $CCC > 0.38$. However, at present, the analysis of disposable anionic dyes does not allow to determine the R_{max} value.

Finally, it should be noted that the suggested parameter CCC is close in dimension to the Semenchenko parameter of the generalized moment. However, this parameter is used to describe ionic and metal liquids as well as for thermodynamic calculations of the surface phenomena involving ions at the liquid/gas interface [10].

Thus, the adsorption of organic luminophore anions by KDP crystal growing faces is limited both by the molecular spatial parameters and charge distribution in the molecular dissociation products. The coherent conjugation criterion (CCC) has been proposed equal to organic anion charge/average radius ratio. It has dimension of electric potential created by this ion. The CCC parameter is also defined by crystal lattice type, charges and sizes of ions forming it. Thus, CCC will be different for crystals of different salts. For KDP crystals, this value is 0.38.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати експериментальних досліджень умов вирощування монокристалів КДП, легованих органічними люмінофорами. Подано

схему можливого когерентного спряження кристалохімічних параметрів ґратки КДП з деякими органічними люмінофорами. На підставі квантово-хімічних розрахунків середнього радіуса молекул люмінофорів, аналізу величин зарядів їх дисоційованих йонів, а також експериментальних результатів щодо входження молекул у кристали запропоновано критерій когерентного спряження (ККС) молекули, яка входить у вузли ґратки. Даний підхід може бути запропонований для модифікування органічними люмінофорами різних водорозчинних кристалів.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты экспериментальных исследований условий выращивания монокристаллов КДП, легированных органическими люминофорами. Показана схема возможного когерентного сопряжения кристаллохимических параметров решетки КДП с некоторыми органическими люминофорами. На основе квантово-химических расчетов усредненного радиуса молекул люминофоров, анализа величин зарядов их диссоциированных ионов, а также экспериментальных результатов по вхождению молекул в кристаллы предложен критерий когерентного сопряжения встраиваемой молекулы с узлами решетки. Данный подход может быть предложен для модифицирования органическими люминофорами различных водорастворимых кристаллов.

1. Buckley G. Crystal Growth. -Moscow: IL, 1954 (in Russian).
2. Kahr B., Gurney W. // Chem. Rev. -2001. -**101** -P. 893.
3. Hirota S., Miki H., Fukui K. et al. // J. Cryst. Growth. -2002. -**235**. -P. 541.
4. Subramong J., Jung S., Kahr B. // Ferroelectrics. -1997. -**191**. -P. 292.
5. Eryomina T.A., Kusnetzov V.A., Okhrimenko T.M. et al. // Kristallografia. -1996. -**41**. -P. 717.
6. De Vries S.A., Goedtkindt P., Bennett S.L. et al. // Phys. Rev. Lett. -1998. -**80**. -P. 2229.
7. Whetstone J. // Chem. Soc. -1956. -№ 12. -P. 4841.
8. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.S., Stewart J.P.P. // J. Amer. Chem. Soc. -1985. -**107**. -P. 3902.
9. Stewart J.P.P. МОРАС 2002. -Tokyo: Fujitsu Ltd., 2002.
10. Semenchenko V.K. Surface Phenomena in Metals and Alloys. -Kyiv: Nauk. Dumka, 1957 (in Russian).

Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv
National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
Institute of chemistry at V.N. Karazin Kharkiv National University

Received 13.04.2007

Л.П. Олексенко, В.К. Яцимирский, Ю. Чень, Л.В. Луценко

**АКТИВНОСТЬ Ag-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

Исследована каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода 10 % Ag-цеолитных систем, сформированных при высоких температурах ($T_{\text{форм}}$ до 700 °С). Установлено, что дополнительная восстановительная обработка образцов приводит к повышению активности 10 % Ag-NaX, 10 % Ag-NaA, 10 % Ag-NaZSM-5 (37), 10 % Ag-NaZSM-5 (47), 10 % Ag-NaM. Показано, что активность цеолитных систем в значительной степени определяется количеством активных центров — кластеров Ag^0 и высокодисперсных частиц металлического серебра, которые образуются при формировании катализаторов и в ходе каталитической реакции.

В настоящее время в каталитическом окислении СО широко исследуются нанесенные металлсодержащие (Ag, Au, Pt, Pd, 3d-металлы) и оксидные (Co_3O_4 , CeO_2 , CuO , MnO_2) системы на основе керамики, цеолитов и оксидных носителей — Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 [1—3]. Повышенное внимание исследователей уделяется нанесенным катализаторам на основе серебра в связи с их стабильной активностью в окислительных процессах [4—6]. С другой стороны, в качестве носителей для получения нанесенных катализаторов перспективно использование цеолитов, так как их развитая структура может обуславливать определенное распределение активных компонентов, повышение их содержания в поверхностном слое катализаторов и, соответственно, увеличение активности. Высокая термическая стабильность цеолитов может обеспечить устойчивую активность нанесенных систем, полученных на их основе, в частности, в окислении СО.

В данной работе исследована природа активных центров Ag-содержащих нанесенных систем на основе цеолитов и влияние высокотемпературного формирования катализаторов на их активность в реакции окисления монооксида углерода.

В качестве носителей использовали цеолиты NaA, NaX, NaM, NaZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37, 47, 69$), Na,K-ERI. Нанесенные Ag-содержащие катализаторы с содержанием металла 10 % мас. готовили методом пропитки предварительно гранулированных цеолитов (0.5—1 мм) раствором AgNO_3 . Катализаторы предварительно формировали при термообработке образцов на воздухе до 700 °С.

Каталитическую активность образцов в реакции окисления монооксида углерода изучали в реакционной газовой смеси (1 % СО + 20 % O_2 + 79 % He) в проточном реакторе. Состав реакционной смеси анализировали хроматографически с использованием детектора по теплопроводности. Газы (O_2 , СО, CO_2) разделяли на колонке,

заполненной активированным углем СКТ с нанесенным NiSO_4 . Скорость газового потока — 0.1 л/мин, навеска образца — 0.25 г. Мерой каталитической активности служила температура практически полного превращения монооксида углерода (T_{100}).

Дериватографическое исследование металлсодержащих катализаторов проводили на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдей. Температуру печи увеличивали с линейной скоростью нагрева 2.5 °С/мин в интервале 25—700 °С. Для кривой потери массы шкала выбиралась в пределах 100—200 мг. Навеска образцов нанесенных катализаторов — 0.5 г.

Фазовый состав образцов изучали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) при таких условиях записи: излучение $\text{CuK}\alpha$, напряжение 40.0 кВ, ток 30.0 мА, интервал сканирования 10—60°, скорость сканирования 4.00°/мин.

Термопрограммированное восстановление водородом (TPB-H_2) нанесенных катализаторов осуществляли хроматографическим методом в проточной установке при атмосферном давлении при использовании газовой смеси состава 10 % H_2 + 90 % Ar при линейной скорости нагрева 10 °С/мин.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) Ag-содержащих цеолитных систем регистрировали на спектрометре UV VIS Specord M-40 в области 200—850 нм.

Предварительное формирование 10 % Ag-содержащих нанесенных катализаторов на основе цеолитов в интервале температур 20—700 °С ($T_{\text{форм}} = 700$ °С), проведенное на воздухе в условиях ДТА-исследования, показало, что разложение прекурсора (AgNO_3) на цеолитных носителях происходит в разных температурных интервалах и имеет неодинаковый характер.

Термолиз AgNO_3 , нанесенного на цеолиты NaA и NaX, происходит совместно с выделением воды в интервале температур 50—350 °С, о чем свидетельствует наличие в дериватограммах по

одному неразделенному эндотермическому эффекту на кривых ДТА и соответствующих им уширенных со стороны низких температур минимумов на кривых ДТГ при 230 и 210 °С (табл. 1). Процесс превращения AgNO_3 в случае катализаторов Ag–NaX и Ag–NaA завершается при 330 и 355 °С соответственно, а потеря массы для них при температуре завершения процесса разложения прекурсора составляет 73.5 мг (14.7 %) и 70 мг (14 %), что значительно превышает теоретически рассчитанную величину Δm (25 мг) при разложении нанесенного AgNO_3 до металлического серебра.

Для катализаторов 10 % Ag–NaZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37, 47, 69$) разложение нанесенного нитрата серебра проходит в несколько этапов — выделение физически сорбированной воды в интерва-

$T_{\max} = 200, 270, 300$ °С для 10 % Ag–NaZSM-5 (69) и $T_{\max} = 200, 310, 510$ °С для 10 % Ag–NaZSM-5 (37)). Потеря массы, соответствующая полному разложению нанесенного AgNO_3 и, по-видимому, частичной дегидратации катализаторов 10 % Ag–NaZSM-5 (47), 10 % Ag–NaZSM-5 (69) и 10 % Ag–NaZSM-5 (37) в интервале температур 45—340 °С составляет 43, 46 и 53 мг. На поверхности образцов Ag–Na,K–ERI, Ag–NaZSM-5 (37) и Ag–NaM постоянно массы достигается при более высокой температуре. В интервале 400—700 °С для этих образцов на кривых ТГ наблюдается значительная (11.5—25 мг) потеря массы за счет выделения цеолитной структурно-связанной воды. В случае катализаторов 10 % Ag–Na,K–ERI, 10 % Ag–NaZSM-5 (37) и 10 % Ag–NaM в отличие от других образцов в области

высоких температур (около 500 °С) на кривых ДТГ присутствуют экстремумы при 480, 510 и 500 °С соответственно. Зафиксированная общая потеря массы на кривых ТГ для исследованных 10 % Ag-содержащих цеолитных систем в интервале температур 20—700 °С составляет 70.5—89 мг. Согласно данным ДТА, по сравнению с теоретически рассчитанной потерей массы, избыточные величины Δm для 10 % Ag-цеолитных систем обусловлены наличием определенного количества физически сорбированной ($T = 50—150$ °С) и структурно-связанной цеолитной воды, которая выделяется выше 250—300 °С. Разный характер разложения нитрата серебра на различных цеолитных носителях и наличие разного количества физически-сорбированной и структурно-связанной цеолитной воды может обуславливать разные условия формирования фазы активного компонента, что в свою очередь может определять фазовый состав, размеры частиц, их локализацию, приводить к определенному распределению частиц активного компонента и, соответственно, влиять на каталитическую активность.

При исследовании каталитической активности установлено, что нанесенные цеолитные 10 % Ag-системы, предварительно сформированные в интервале температур 20—700 °С, имеют высокую активность в реакции окисления СО — на всех образцах достигается полное превращение СО в I и II циклах катализа (табл. 2). При этом зафиксирована значительная зависимость ак-

Т а б л и ц а 1

Данные термического анализа 10 % Ag-цеолитных систем (навеска 0.5 г)

10 % Ag-цеолит	$T_{\max}^{\text{ДТГ}},$ °С	Термо- эффекты	Температурный интервал формирования катализатора, °С	$\Delta m,$ мг (%)
Ag–NaX	230	1 эндо	50–125 50–355	14 (2.8) 73.5 (14.7)
Ag–NaA	210	1 эндо	50–125 50–330 50–700	11 (2.2) 70 (14) 89 (17.8)
Ag–NaZSM-5 (47)	100 220 280	1 эндо; 2 экзо	45–125 125–160 160–340 340–700	14 (2.8) 5 (1) 24 (4.8) 20 (4)
Ag–NaZSM-5 (69)	110 200; 270; 300 340; 410	1 эндо; 3 экзо	45–125 125–330 330–700	7 (1.4) 39 (7.8) 20 (4)
Ag–Na, K– ERI	130 480	2 эндо	45–300 300–400 400–700	37 (7.4) 2 (0.4) 19 (3.8)
Ag–NaZSM-5 (37)	110–160 200; 310; 510	1 эндо; 3 экзо	20–330 330–500 500–700	53 (10.6) 5 (1) 6.5 (1.3)
Ag–NaM	160 250 310; 500	1 эндо; 3 экзо	20–350 350–700	45 (9) 25 (5)

ле температур 50—125 °С ($T_{\max}^{\text{ДТГ}} = 100—110$ °С) и ступенчатое разложение нитрата серебра с выделением NO_2 и кислорода, сопровождающееся дальнейшим взаимодействием образовавшегося Ag с кислородом воздуха, о чем свидетельствует наличие экзотермических эффектов на кривых ДТА ($T_{\max} = 220, 280$ °С для 10 % Ag–NaZSM-5 (47),

тивности от природы носителя — для наиболее (Ag–NaX) и наименее (Ag–NaM) активных в окислении CO катализаторов разница в температурах полного превращения CO (ΔT_{100}) составляет 79 °C в I цикле и 99 °C во II цикле катализа. Испытание катализаторов в многоциклическом режиме работы показало устойчивую активность для Ag-систем на основе цеолитов NaA, Na, K-ERI, NaM, NaX и NaZSM-5 (37) (табл. 2). Наибольшую активность среди исследованных Ag-цеолитных систем ($T_{\text{форм}}=20\text{—}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеет образец Ag–NaX.

Активность нанесенных 10 % Ag-содержащих систем в первом цикле окисления CO уменьшается в ряду: Ag–NaX $\approx$ Ag–NaA > Ag–NaZSM-5 (47) > Ag–NaZSM-5 (69) $\approx$ Ag–Na, K-ERI > Ag–NaZSM-5 (37) > Ag–NaM.

Во втором цикле катализа ряд активности несколько изменен: Ag–NaX $\approx$ Ag–NaA > Ag–Na, K-ERI > Ag–NaZSM-5 (47) > Ag–NaZSM-5 (37) > Ag–NaZSM-5 (69) > Ag–NaM, но при этом, как и в первом цикле катализа, наиболее активными катализаторами являются Ag–NaX и Ag–NaA, а наименее активен Ag–NaM.

Причина различия в активности Ag-содержащих цеолитных катализаторов может обуславливаться разницей в фазовом составе, в распределении активных центров и их количестве в поверхностном слое катализатора.

При изучении фазового состава нанесенных Ag-цеолитных катализаторов методом рентгенофазового анализа установлено, что в дифрактограммах 10 % Ag-цеолитных образцов (рис. 1, а, б) присутствуют рефлексы двух фаз — Ag^0 ($2\theta=38.1^{\circ}$, $2\theta=44.3^{\circ}$, $2\theta=60.0^{\circ}$) и Ag_2O ($2\theta=32.8^{\circ}$, $2\theta=38.1^{\circ}$, $2\theta=50.4^{\circ}$), в отличие от систем $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$,

Т а б л и ц а 2

Каталитическая активность (T_{100} , °C) Ag-содержащих цеолитных систем в реакции окисления CO

10 % Ag-цеолит	$T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, O_2		$T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, O_2 ; 500 °C, H_2	
	I цикл	II цикл	I цикл	II цикл
Ag–NaX	246	221	178	166
Ag–NaA	247	224	192	189
Ag–Na, K-ERI	279	235	192	189
Ag–NaZSM-5 (47)	269	269	242	236
Ag–NaZSM-5 (37)	285	279	223	217
Ag–NaZSM-5 (69)	278	303	295	305
Ag–NaM	325	320	306	312

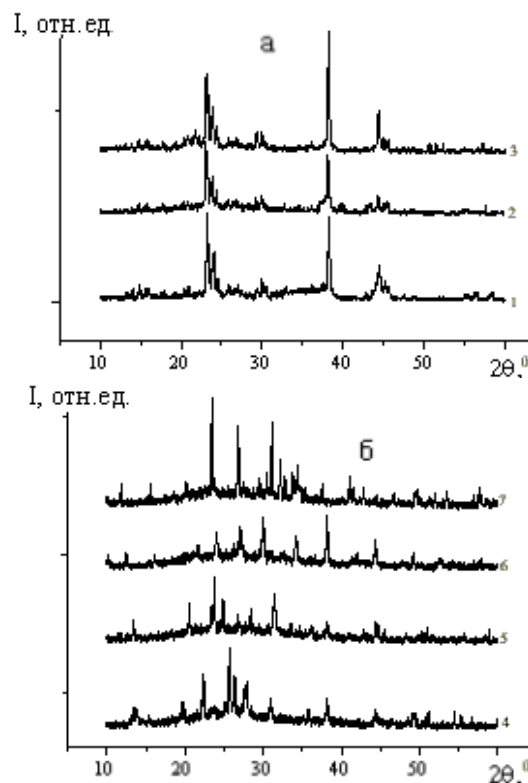


Рис. 1. Дифрактограммы 10 % Ag-цеолитных катализаторов. а: 1 — 10 % Ag–ZSM-5 (69); 2 — 10 % Ag–ZSM-5 (37); 3 — 10 % Ag–ZSM-5 (47); б: 4 — 10 % Ag–NaM; 5 — 10 % Ag–Na, K-ERI; 6 — 10 % Ag–NaA; 7 — 10 % Ag–NaX.

для которых согласно [7, 8] рефлексы кристаллических фаз Ag_2O и Ag^0 начинают проявляться при содержании серебра выше 15–20 % мас. Наличие фазы Ag_2O во всех исследованных 10 % Ag-цеолитных системах подтверждено также методом ТПВ- H_2 — в спектрах зафиксированы максимумы поглощения водорода, соответствующие восстановлению $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ при температурах 150–270 °C. В случае наиболее активного образца рефлексы при $2\theta=38.1^{\circ}$ и $2\theta=44.3^{\circ}$ в дифрактограмме 10 % Ag–NaX, относящиеся к Ag^0 , имеют низкую интенсивность и практически не проявляются (рис. 1, б, спектр 7). Возможной причиной отсутствия рефлексов в дифрактограмме может быть аморфное состояние сформированной фазы активного компонента и значительное уширение рефлексов, что свидетельствует о высокодисперсном состоянии частиц Ag^0 , распределенных в цеолите.

Различие в активности 10 % Ag-цеолитных катализаторов может также обуславливаться разным количеством активных центров, которые формируются в ходе предварительной обработки и при воздействии реакционной среды. Отмечено разное

влияние реакционной среды на активность катализаторов Ag-носитель — в случае наиболее активных образцов Ag-NaX и Ag-NaA во II цикле катализа зафиксировано дальнейшее повышение активности ($\Delta T_{100}=23\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$), что может свидетельствовать о формировании дополнительного количества активных центров в ходе каталитической реакции.

Для изучения влияния характера обработки 10 % Ag-катализаторов при высоких температурах на формирование активных центров, их природу и активность была исследована каталитическая активность образцов после их предварительной комплексной окислительно-восстановительной обработки — последовательного прокаливания на воздухе до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{форм}}=20\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$), а затем прогревания в токе газовой смеси H_2+Ar до $500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как видно из данных табл. 2, восстановительная обработка повышает активность большинства исследованных образцов — 10 % Ag-NaX, 10 % Ag-NaA, 10 % Ag-NaZSM-5 (37), 10 % Ag-NaZSM-5 (47), 10 % Ag-NaM. Значения повышения температур полного превращения CO (ΔT_{100}) для Ag-содержащих цеолитных систем, сформированных в ходе окислительно-восстановительной обработки, по сравнению с Ag-катализаторами, сформированными в ходе ДТА-исследования ($T_{\text{форм}}=20\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$), изменяются от 17 до $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ в первом цикле катализа и от 8 до $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ — во втором (табл. 2). Исключение составляют 10 % Ag-Na,K-ERI и 10 % Ag-NaZSM-5 (69), для которых дополнительная обработка в токе водорода приводит к повышению температуры полного превращения CO, соответственно, на 24 и $17\text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае наиболее активного катализатора 10 % Ag-NaX дальнейшее повышение активности ($\Delta T_{100}=12\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается и во втором цикле катализа.

Ряды активности нанесенных 10 % Ag-содержащих систем после высокотемпературной окислительно-восстановительной обработки в первом и втором цикле каталитического окисления CO практически совпадают: Ag-NaX > Ag-NaA > Ag-NaZSM-5 (37) > Ag-NaZSM-5 (47) > Ag-NaZSM-5 (69) > Ag-Na,K-ERI > Ag-NaM. Как и в случае катализаторов, сформированных в интервале температур $20\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$, наиболее активными катализаторами являются Ag-NaX и Ag-NaA, а наименее активным — Ag-NaM.

Для выяснения природы активных центров исследованных систем было проведено исследование образцов методом электронной спектроскопии диффузного отражения, который широко используется для характеристики Ag-содержащих катализаторов. В электронных спектрах Ag-цеолитных систем, предварительно сформированных в

интервале температур $20\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$, до проведения каталитической реакции наблюдаются полосы поглощения при $250\text{--}255\text{ нм}$, которые соответствуют переходу $4d^{10} \rightarrow 4d^9s^1$ ионов Ag^+ (рис. 2, а) и полосы поглощения около $295\text{--}305\text{ нм}$, которые отно-

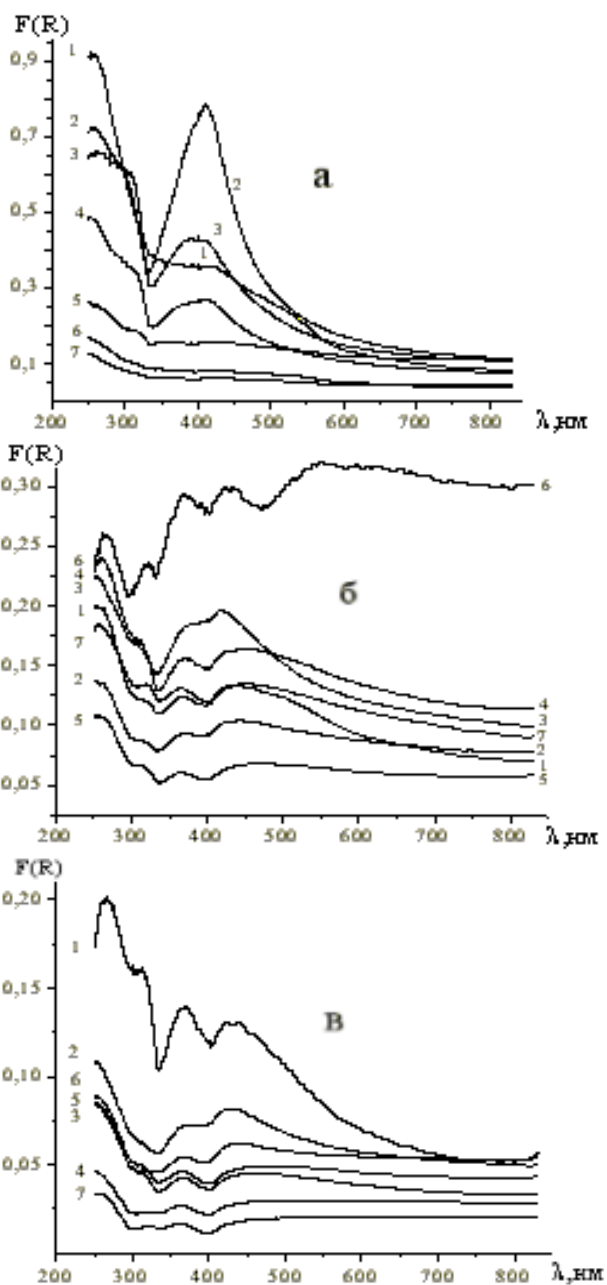


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения 10 % Ag-цеолитных катализаторов: а — до катализа ($T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, O_2); б — после катализа ($T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, O_2); в — после катализа ($T_{\text{форм}}=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, O_2 ; $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_2): 1 — 10 % Ag-NaM; 2 — 10 % Ag-ZSM-5 (47); 3 — 10 % Ag-ZSM-5 (69); 4 — 10 % Ag-ZSM-5 (37); 5 — 10 % Ag-NaA; 6 — 10 % Ag-NaX; 7 — 10 % Ag-Na,K-ERI.

сятся к кластерам $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ($2 < n < 4$) согласно [9]. Присутствие полос поглощения при 400—420 нм в спектрах диффузного отражения Ag-цеолитных катализаторов свидетельствует о наличии в них кластеров серебра [10]. Следует отметить, что в спектрах ЭСДО наиболее активных катализаторов наблюдаются широкие полосы поглощения около 420 нм, которые имеют низкую интенсивность благодаря наличию кластеров и высокодисперсных частиц металлического серебра. Это согласуется с уширением дифракционных линий, соответствующих кристаллитам металлического Ag в дифрактограмме катализатора 10 % Ag-NaX. При укрупнении частиц Ag^0 полосы поглощения смещаются в коротковолновую область спектра. В ЭСДО спектрах наименее активных образцов Ag-NaZSM-5 (37) и Ag-NaM до катализа присутствуют полосы поглощения при 370—384 нм, которые соответствуют микрокристаллическому серебру [10].

В ЭСДО спектрах Ag-систем после проведения каталитической реакции (рис. 2, б, в) в области 350—450 нм наблюдаются две достаточно интенсивные четко выраженные полосы поглощения, что свидетельствует об уменьшении в ходе катализа относительного количества кластеров серебра и высокодисперсного Ag^0 (416—430 нм) и частичном переходе их в микрокристаллическое состояние (364—372 нм). Незначительное увеличение интенсивности полосы поглощения при 310—315 нм в электронных спектрах образцов после катализа свидетельствует также об образовании определенного количества частичек металлического серебра достаточно большого размера [10], что, по-видимому, может приводить к снижению активности.

Методом ЭСДО установлено, что в ходе формирования Ag-цеолитных катализаторов могут образовываться катионные Ag^+ -кластеры, кластеры металлического серебра и высокодисперсные частички Ag^0 . При этом активными центрами Ag-цеолитных систем, по-видимому, являются кластеры металлического серебра и высокодисперсные частички Ag^0 . Кластеры катионов серебра Ag^+ могут служить источником дополнительных активных центров, которые образуются при восстановлении в реакционной среде в ходе катализа.

Таким образом, исследование каталитической активности в реакции окисления СО нанесенных Ag-содержащих систем на основе цеолитов показало, что 10 % Ag-катализаторы после предварительной высокотемпературной (20—700 °C)

обработки имеют высокую и устойчивую активность в реакционной смеси с избытком кислорода (1 % CO + 20 % O₂ + 79 % He). Для проявления высокой активности 10 % Ag-катализаторов благоприятна предварительная обработка в токе водорода, которая способствует появлению дополнительных активных центров — микрочастиц Ag^0 и кластеров катионов Ag^+ . Наибольшую активность среди исследованных Ag-цеолитных катализаторов имеет образец Ag-NaX.

РЕЗЮМЕ. Досліджено каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду вуглецю 10 % Ag-цеолітних систем, сформованих при високих температурах (до 700 °C). Встановлено, що додаткова відновлювальна обробка зразків приводить до підвищення активності 10 % Ag-NaX, 10 % Ag-NaA, 10 % Ag-NaZSM-5 (37), 10 % Ag-NaZSM-5 (47), 10 % Ag-NaM. Показано, що активність цеолітних систем значною мірою визначається кількістю активних центрів — кластерів катіонів срібла Ag^+ і частинок металічного срібла, які утворюються при формуванні катализаторів і в ході каталітичної реакції.

SUMMARY. The catalytic activity in CO oxidation of 10 % Ag-zeolite systems after their formation at high temperatures (up to 700 °C) was investigated. It was established that additional reduction treatment of samples lead to the increasing of activity of 10 % Ag-NaX, 10 % Ag-NaA, 10 % Ag-NaZSM-5 (37), 10 % Ag-NaZSM-5 (47), 10 % Ag-NaM. It was shown, that activity of zeolite systems mostly determined by the quantity of active centres — clusters of Ag^+ cations and particles of metallic silver which formed during catalyst formation and catalytic.

1. Meng-Fei Luo, Ping Fang, Mai He, Yun-Long Xie // J. Molecular Catal. A: Chem. -2005. -239. -P. 243—248.
2. Xiaolan Tang, Baocai Zhang, Yong Li et al. // Appl. Catal. A: General. -2005. -288. -P. 116—125.
3. Jonas Jansson // J. Catal. -2000. -194. -P. 55—60.
4. Imamura S., Yamada H., Utani K. // Appl. Catal. A. -2000. -192. -P. 221—226.
5. Song K., Kang S., Kim S.D. // Catal. Lett. -1997. -49. -P. 65—68.
6. Zhenping Qu, Mojie Cheng, Chuan Shi, Xinhe Bao // J. Molec. Catal. A: Chem. -2005. -239. -P. 22—31.
7. Simionato M., Assaf E.M. // Materials Res. -2003. -5, № 4. -P. 535—539.
8. Luo M., Yuan X., Zheng X. // Appl. Catal. A. -1998. -175. -P. 121—129.
9. Shibata J., Shimizu K., Takada Y. et al. // J. Catal. -2004. -227. -P. 367—374.
10. Dai W.-L., Cao Y., Ren L.-P. et al. // Ibid. -2004. -228. -P. 80—91.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Co—Ni—P-СИСТЕМИ

Синтезовано серію складних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ($y=1-x$) з різним вмістом компонентів і досліджено її фізико-хімічні параметри. В широкому інтервалі зміни складу системи спостерігається утворення кристалічних структур, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектрів. Показано, що кислотність поверхні синтезованих зразків зростає із збільшенням вмісту нікелю в них. Дослідження каталітичних властивостей синтезованих зразків у реакції окиснення етану киснем повітря показали, що при певному співвідношенні Co:Ni:P етан перетворюється в етилен з високою селективністю (до 95 %).

Наукові основи приготування і технології каталізаторів слід вважати самостійними розділами. Вони забезпечують створення сучасного промислового виробництва каталізаторів. Тому вони є сукупністю інформації про різні методи приготування каталізаторів, а в межах кожного методу — сукупністю фізико-хімічних закономірностей, що визначають особливості синтезу і поведінки речовин на кожній стадії вибраного методу одержання окремих класів однотипних по своїй природі речовин — каталізаторів. До цієї сфери відносяться: питома поверхня, пориста структура, ступінь кристалізації, кристалографічні і морфологічні характеристики, фазовий склад, термостійкість, структурно-механічні і реологічні характеристики, розподіл активності компонента по поверхні носія та інше.

Чистий кобальтфосфатний каталізатор зарекомендував себе [1] як високоселективний каталізатор парціального окиснення етану, маючи при цьому слабку активність. Фосфат нікелю, навпаки, будучи активним каталізатором даного процесу, дає широкий спектр продуктів м'якого перетворення. Це зумовлює його невисоку вибірковість за одним продуктом.

Мета роботи — синтез нових кислотно-основних каталітичних систем на основі фосфату кобальту шляхом модифікації його йонами нікелю і дослідження їх каталітичної активності в реакції парціального окиснення етану.

Складні системи на основі фосфатів кобальту та нікелю синтезували згідно з методикою, розробленою авторами роботи [2]. Вміст названих фосфатів змінювався в процентному співвідношенні від 0.5 до 99.5 %. Синтезована серія складних каталітичних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ приведена в табл. 1.

Після термообробки при відповідних температурах (від 383 до 1173 К) вимірювали кислотність, величину питомої поверхні, розподіл активних центрів по силі, знімали термограми, рентгенограми, ІЧ-спектри. Зразки піддавали хімічному аналізу до і після термообробки з метою вивчення їх стійкості.

Каталітичну активність складних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ досліджували на каталізаторі, розмір зерен якого складав 1—2 мм при атмосферному тиску в проточному реакторі з безперервним виведенням продуктів реакції, доповненого гартуючим пристроєм. Вихідну газову суміш та продукти реакції аналізували хроматографічним та хімічним методами.

Для встановлення впливу температури та часу контактування процес окиснення етану вивчали в інтервалі температур 623—823 К та часу контактування 0.3—2.25 с. Вихідна газова суміш містила етан та кисень у співвідношенні 1:4, тобто 20 % C_2H_6 та 80 % повітря.

Результати рентгенофазового аналізу показали, що всі повітряно-сухі синтезовані зразки є аморфними. Проте в процесі прожарювання спостерігається утворення кристалічних структур. Так, адсорбційна вода виділяється практично до $T=403$ К.

Т а б л и ц я 1

Назва та склад одержаних кобальтвмісних каталізаторів

Каталізатор	Склад каталізатора	
	% мас.	мол. част.
К-1	99.5 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 0.5 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.9900 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 0.0050 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-2	99.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 1.0 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.9900 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 0.0100 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-3	75.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 25.0 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.7496 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 0.2504 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-4	50.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 50.0 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.4995 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 0.5005 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-5	25.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 75.0 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.2496 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 0.7504 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-6	1.0 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 99.0 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.0100 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 0.9900 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
К-7	0.5 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 99.5 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0.0050 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ · 0.9950 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Рис. 1. ІЧ-спектр складного каталізатора 25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ·75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: 1 — повітряно-сухого; 2 — при термообробці 973 К.

Слід зазначити, що порівняно з чистими фосфатами кобальту та нікелю для складних каталітичних систем спостерігається зсув початку кристалізації в область більш високих температур. Так, кристалізація твердої фази для $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ у вигляді відповідного екзоефекта на термограмі спостерігається при 733 К, для $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ — при 973 К. Для синтезованого складного каталізатора К-5 (25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ·75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) кристалізація проходить в інтервалі 993—1043 К.

ІЧ-спектроскопічний аналіз також засвідчив, що в процесі термічної обробки відбувається дегідратація вихідних повітряно-сухих складних систем (рис. 1, табл. 2).

Для кожного зразка в одержаній складній серії характерні фундаментальні коливання, які дозволяють зробити припущення щодо характеру коор-

динації PO_4^{3-} -йона [1]. В ІЧ-спектрах спостерігається наявність валентного $\nu_1(A_1)$ і антисиметричних — валентного $\nu_3(F_2)$ та деформаційного $\nu_4(F_2)$ -коливань. Це підтверджується значним розщепленням на кілька компонентів смуг поглинання, які відповідають частотам ν_3 та ν_4 [1, 3].

Важливою характеристикою каталізатора є величина питомої поверхні. Підвищення температури сприяло і зміні величини питомої поверхні складних каталізаторів внаслідок поступової зміни структури кобальтнікельфосфатних систем та часткового спікання. Все це приводить в кінцевому результаті до зменшення величини питомої поверхні в процесі термообробки.

Вивчення кислотних властивостей поверхні синтезованих зразків показало, що всім кобальтнікелевим фосфатним каталізаторам притаманна необхідна поверхнева кислотність [4—8]. При цьому вплив термообробки є суттєвим [2]. При виділенні адсорбційної води з вихідних складних фосфатів (до 403 К) звільняються кислотні ділянки, які стають доступними для індикаторів Гаммета з pK_a від +4.8 до –5.6. У результаті сумарна кислотність поверхні зразків зростає. Наступне підвищення температури ще більше сприяє зростанню кислотності каталізатора за рахунок виділення зі структури кристалізаційної води. При цьому загальна кислотність сягає максимального значення при температурі 673 К. Подальше прожарювання фосфату при 773—973 К веде до переходу кристалогідратної структури у безводну сіль, що приводить, у свою чергу, до зниження загальної кислотності поверхні в цьому інтервалі температур.

У той же час для всіх каталітичних систем спостерігається незначне зростання в процесі термічної обробки концентрації слабких кислотних центрів та кислотних центрів середньої сили. Подальше підвищення температури прожарювання до 1043 К зумовлює різке зниження поверхневої кис-

Т а б л и ц я 2

Частоти смуг поглинання ІЧ-спектрів складного кобальтнікельфосфатного каталізатора 25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ·75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$

Віднесення смуг	Частоти, cm^{-1} та інтенсивність смуг поглинання	
	Вихідний продукт	Продукт термообробки при 973 К
$\nu(\text{OH})_{(1)}$	3455 с	3456 сл
$\nu(\text{OH})_{(2)}$	3165 с	2910 сл
$\nu(\text{OH})_{(3)}$	3045 с	
$\delta(\text{НОН})$	1657, 1634, 1605, 1593	1692 сл, 1680 сл
$\nu_{as}(\text{PO}_4^{3-})(\nu_3)$	1060 д.с, 1025 д.с	1187 д.с, 1118 д.с, 1055 д.с
$\nu_s(\text{PO}_4^{3-})(\nu_1)$	982, 950	1035, 1005, 988
$\delta_{as}(\text{PO}_4^{3-})(\nu_4)$	635 пл, 595 с, 548 с	627 сл, 613
$\delta_s(\text{PO}_4^{3-})$	480 пл	525 пл, 465 сл, 450 сл, 427 сл

лотності в результаті руйнування активних центрів та зменшення питомої поверхні зразків внаслідок спікання.

Таким чином, у процесі синтезу складних каталітичних систем на основі фосфатів термообробку зразків доцільно здійснювати тільки до 973 К.

Результати дослідження впливу модифікування кобальтфосфатного зразка йонами нікелю на кислотні властивості поверхні показали, що внаслідок зростання вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ у структурі $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ поверхнева кислотність підвищується, досягаючи максимального значення 1.25 ммоль/г (при $T = 673 \text{ K}$) на зразку К-5 (25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$).

Залежність загальної кислотності від складу кобальтнікельфосфатної системи при температурі 973 К представлена на рис. 2.

Рис. 2. Залежність загальної кислотності від складу кобальтнікельфосфатної системи ($T = 973 \text{ K}$).

Для всіх складних зразків величина загальної кислотності є вищою у порівнянні з чистими фосфатами ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$).

Аналіз експериментальних даних вказує на наявність синергетичного ефекту обох вказаних фосфатів щодо величини кислотності в структурі синтезованих складних систем. Встановлена залежність поверхневої кислотності фосфатних каталізаторів від температури прожарювання, а, отже, і від вмісту в них хімічно зв'язаної води, дає підстави вважати, що в процесі дегідратації йонів металів, які утворюють фосфат, з'являються вільні орбіталі. Ці вакантні орбіталі та зв'язана з ними спорідненість до електронної пари і є причиною поверхневої кислотності фосфатних каталізаторів.

Отже, результати фізико-хімічного аналізу засвідчують, що для синтезованої серії каталізаторів

характерна висока термічна і хімічна стійкість, розвинута поверхня, що дає змогу використати їх в каталітичних процесах.

Оскільки кислотність поверхні має вирішальний вплив на селективність каталізаторів окиснення *n*-алканів[1, 8], тому слід очікувати, що серед синтезованих зразків будуть одержані активні і високо-селективні каталізатори процесу окиснення етану. Встановлено, що на всіх досліджених каталізаторах продуктами каталітичного перетворення етану є етилен, моно- та діоксиди карбону. Проте виходи та кінетика їх утворення відрізняються в залежності від складу каталізатора.

Введення в структуру фосфату кобальту вже незначної кількості йонів нікелю (зразок 99.5 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 0.5 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) сприяє зростанню виходу етилену порівняно з чистим $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Криві утворення етилену та СО проходять через максимум при температурах 803 К (C_2H_4) і 773 К (СО). Утворення вуглекислого газу при всіх температурах каталізу дуже незначне. Оптимальний час контактування для утворення етилену становить 1.5 с.

Подальше зростання вмісту $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ в складній системі сприяє поступовому зростанню концентрації C_2H_4 та зниженню продукту глибокого перетворення етану — СО. Максимальний вихід етилену досягається на зразку К-5 (25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) і становить 37.8 % об. при оптимальних умовах ($T = 773 \text{ K}$; $\tau = 1.5 \text{ s}$).

Загальна залежність виходу продуктів окиснення етану від складу каталізатора приведена на рис. 3. Як і передбачалось, наявність йонів нікелю

Рис. 3. Залежність виходу продуктів окиснення етану від складу каталізатора ($\tau = 2.25 \text{ s}$; $[\text{C}_2\text{H}_6] : [\text{пов.}] = 1:4$).

(Ni^{2+}) у структурі вихідного кобальтфосфатного каталізатора сприяє різкому підвищенню його активності та селективності в реакції парціального окиснення етану по відношенню до цільового продукту — етилену. При цьому зростає як селективність за етиленом (від 40 до 95 %), так і виходи його (від 10.12 до 37.8 % об.), а величина конверсії етану становить 98 %. Це сприяло також і зміні напрямку перетворення C_2H_6 у кінцеві продукти, оскільки CO і CO_2 практично вже відсутні за даних умов серед продуктів реакції.

Порівняння одержаних результатів вказує на кореляцію між фізико-хімічними параметрами та каталітичною активністю одержаних складних систем. Вирішальний вплив на селективність та активність каталізаторів даної серії зразків має величина кислотності поверхні.

Запропонований спосіб модифікації кобальтфосфатного каталізатора йонами нікелю дає змогу суттєво покращити параметри каталізатора — активність та селективність. Одержаний складний фосфат 25 % $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 75 % $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ може бути рекомендований для практичного використання в хімічній промисловості в якості ефективного каталізатора перетворення етану в етилен.

РЕЗЮМЕ. Синтезована серія складних систем типу $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ($y=1-x$) з різним содержанием компонентов и исследованы ее физико-химические параметры. В широком интервале изменений состава системы наблюдается образование кристаллических структур, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и ИК-спектров. Показано, что кислотность поверхности синтезированных образцов возрастает с увеличением содержания никеля в них. Проведенные исследования ката-

литических свойств синтезированных образцов в реакции окисления этана кислородом воздуха указывают на то, что при определенном соотношении $\text{Co}:\text{Ni}:\text{P}$ этан превращается в этилен с высокой селективностью (до 95 %).

SUMMARY. A series of the complex systems of $x\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ($y=1-x$) type with different content of components was synthesized and its physico-chemical parameters investigated. In a wide interval of the change of the system content the formation of crystal structures is observed and it is confirmed by the data of the RP-analysis and IR-spectra. It has been shown that the acidity of the surface of the synthesized specimens grows with the increase of the content of nickel in them. The carried-out investigations of the catalytic properties of the synthesized specimens in the reaction of oxidization of the ethane by air oxygen point out to the fact that at a certain relation of $\text{Co}:\text{Ni}:\text{P}$ ethane is converted into ethylene with high selectivity (up to 95 %).

1. Голуб Н.П., Гомонай В.І., Гомонай П.І., Секереш К.Ю. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. хім. -1997. -Вип. 2. -С. 98—101.
2. Гомонай В.І., Голуб Н.П., Баренблат І.О., Секереш К.Ю. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. хім. -2003. -Вип. 9. -С. 123—127.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1982.
4. Танабе К. Твердые кислоты и основания. -М.: Мир, 1985. -С. 215—217.
5. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeres K. // Adsorb. Sci. Technol. -1990. -17, № 5. -Р. 403—406.
6. Гомонай В.І. // Катализ и катализаторы. -1989. -№ 26. -С. 52—63.
7. Крылов О.В. // Физ. химия. Современные проблемы. -М.: Химия, 1986. -С. 41—83.
8. Голодец Г.І. // Катализ и катализаторы. -1980. -№ 18. -С. 66—75.

Ужгородський національний університет

Надійшла 20.04.2005,
вдруге — 28.01.2008

УДК. 544.653.2

А.О. Омельчук, Н.М. Ускова, А.В. Близнюк, В.М. Мніх

**ФОРМУВАННЯ РЕАКЦІЙНОГО ШАРУ ПРИ АНОДНІЙ ПОЛЯРИЗАЦІЇ
Ga-, Sb-, GaSb-ЕЛЕКТРОДІВ У РОЗЧИНІ ГІДРОКСИДУ НАТРІЮ**

Наведено результати вольт-амперометричних досліджень Ga-, Sb-, GaSb-електродів у розчині гідроксиду натрію. Показано, що на поверхні досліджених електродів з продуктів йонізації металів формується перехідний гідроксо-оксидний шар, який гальмує швидкість розчинення металів. Інтерметалідний сплав GaSb при анодній поляризації проявляє функції сурм'яного електроду, але значно швидше переходить у пасивний стан. Проведено аналіз можливих взаємодій у реакційному шарі.

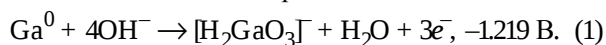
Напівпровідникові інтерметалідні сполуки типу $A^{III}B^V$ на основі галію (GaSb) широко використовують у напівпровідниковій техніці, зокрема в сенсорних перемикачах, що працюють в інфрачервоному діапазоні випромінювання. При виготовленні такої техніки понад 80 % високочистого сплаву потрапляє у відходи. В зв'язку з цим розробка та пошук ефективних методів утилізації такої сировини є актуальною задачею. Привабливим є, на перший погляд, електрохімічний метод, оскільки не потребує дорогого обладнання та спеціальних реагентів. Виконані дослідження показали, що при анодній поляризації в електролітах різного складу галій та сплави на його основі, зокрема з сурмою, в переважній більшості випадків пасивуються [1—15] і розчинення не спостерігається. В залежності від складу розчину на поверхні галію та сплавів на його основі утворюються, головним чином, оксидні сполуки компонентів сплаву. Так, наприклад, продуктом окиснення галієвого аноду в лужних електролітах є гідроксокомплекси тривалентного галію [1—4]. На думку авторів [5—7] анодна пасивуюча плівка в основному складається з гідроксиду $GaO(OH)$. В роботах [8—11] стверджується, що на галієвому аноді утворюються плівки складу Ga_2O_3 та частково гідратована плівка $GaO(OH)$. Такі висновки зроблені на підставі експериментальних даних, отриманих у різних середовищах на твердому та рідкому галієвому електроді, а також на обертовому дисковому галієвому електроді. В роботі [3] зазначається, що в карбонатних буферних розчинах на поверхні галієвих анодів утворюється полімерний шар продуктів гідролізу сполук галію з певною орієнтацією, а власне розчинення галію є проміжним між активним та пасивним розчиненням.

Сурма в залежності від pH та складу розчину, а також густини струму при анодній поляризації утворює оксидні композиції змінного складу [12, 13]. Показано, що в лужному електроліті при анодній поляризації сурми відбувається пасивація електроду з утворенням оксидів сурми. В залежності від концентрації гідроксиду натрію та густини струму ідентифіковані наступні оксиди: Sb_2O_3 , Sb_2O_2 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 . Слід зазначити, що всі попередні дослідження мали за мету виявити закономірності формування стабільної однорідної плівки, а не її руйнування.

У даній роботі наведено результати досліджень кінетики анодного розчинення галію, сурми та сплаву GaSb (50 % ат. Sb) у лужному електроліті методом циклічної вольтамперометрії. Дослідження мали за мету виявити можливість електрохімічного розкладу інтерметалідного сплаву галію з сурмою на компоненти.

Вольтамперограми знімали в трьохелектродній комірі з платиновим катодом та хлорсрібним електродом порівняння при швидкостях поляризації електродів 2, 20 та 200 мВ/с і температурі 22 °C.

На рис. 1 представлено типові анодні поляризаційні криві, зняті в лужному електроліті з різною концентрацією гідроксиду натрію (0.05—2.5 М) на $Ga_{тв}$, Sb- та GaSb-електродах. Вольтамперограми кожного електроду мають шпигелоподібну форму, характеризуються спадом струму в міру зростання поляризації електроду і наявністю ділянок пасивації. Йонізація як сурм'яного, так і GaSb-електроду розпочинається приблизно в одному і тому ж інтервалі потенціалів, що знаходиться в області потенціалів набагато більш позитивних, ніж потенціал йонізації галію згідно з рівнянням [16]:



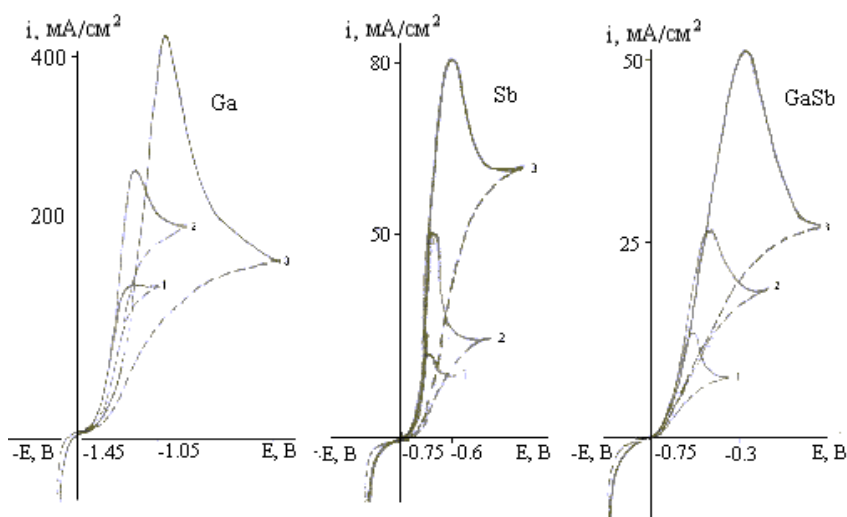


Рис. 1. Анодні вольтамперограми електродів Ga, Sb та GaSb в 0.25 М розчині NaOH при швидкостях розгортки потенціалу, мВ/с: 1 – 2; 2 – 20; 3 – 200.

Відмічено, що із зростанням швидкості поляризації потенціал, який відповідає максимальним значенням струмів на вольтамперограмах, зміщується в область більш позитивних значень. Максимальні значення струмів на анодних вольтамперограмах залежать не лише від швидкості розгортки потенціалу, але й від концентрації гідроксиду натрію в розчині, причому характер залежності для різних електродів різний (рис. 2). Для галієвого електроду спостерігається лінійна залежність в широкому інтервалі концентрацій гідроксиду натрію (рис. 2), в той час як для електродів із Sb та GaSb лінійна залежність спостерігається лише в інтервалі концентрацій 0.05—0.5 М NaOH. Подальше збільшення концентрації гідроксиду натрію помітно знижує струм анодного розчинення Sb та GaSb електродів у точках максимуму на вольтамперограмах (рис. 2).

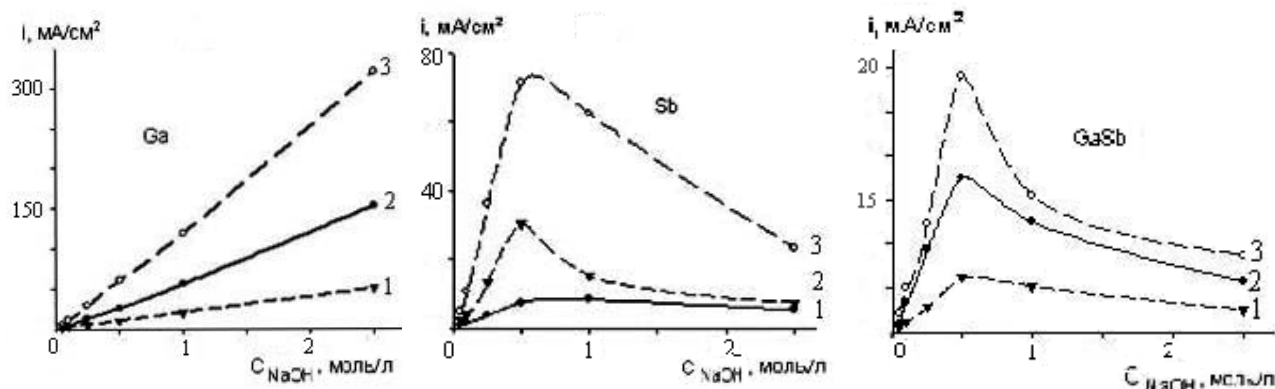
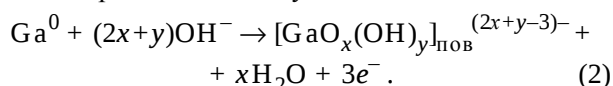


Рис. 2. Залежності максимальних значень густини струму при окисненні Ga-, Sb- та GaSb-електродів від концентрації гідроксиду натрію у розчині при швидкості поляризації, мВ/с: 1 – 2; 2 – 20; 3 – 200.

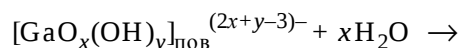
Одержані результати дають підстави вважати, що при анодній поляризації на поверхні електродів формується перехідний реакційний шар, який існує в динамічних, нерівноважних умовах і гальмує йонізацію металу при анодній поляризації. Реакційний шар виникає внаслідок того, що метали, які входять до складу електродів, проявляють неоднакову реакційну здатність по відношенню до компонентів розчину, а, значить, при різних умовах поляризації з різною швидкістю переходять в нього.

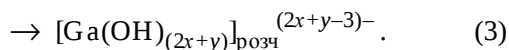
Пряма пропорційна залежність густини струму у точках максимуму на вольтамперограмах від концентрації гідроксиду натрію при

поляризації галієвого електроду свідчить про те, що в електродному процесі приймають участь гідроксидні йони і в загальному випадку його можна представити рівнянням (1). Рівняння (1) є спрощеною схемою електродного процесу, бо воно не відтворює розмаїття можливих гідроксо-оксидних сполук галію, що утворюються на міжфазній поверхні і мають різну розчинність у лужних розчинах. У більш загальному вигляді йонізацію галію за участю гідроксидних йонів можна представити наступною схемою:



Оскільки галій утворює розчинні у лугах гідроксокомплекс, то гідроксо-оксидні сполуки галію поверхневого реакційного шару переходять у розчин:





Шпилеподібна форма анодної вольтамперограми навіть при низьких швидкостях розгортки потенціалу (2 мВ/с у випадку Sb- та GaSb-електродів) і спад струму після досягнення певного максимального значення може бути свідченням того, що швидкість доставки гідроксидних йонів до поверхні електроду менша за швидкість його йонізації. Незалежність густини струму на ділянках пасивації від потенціалу вказує на те, що в подальшому швидкості йонізації металу та транспорту OH^- -йонів вирівнюються, і швидкість формування перехідного реакційного шару під дією струму дорівнює швидкості його розчинення в розчині. Схематично утворення поверхневого реакційного шару на поверхні галієвого електроду представлено на рис. 3, а.

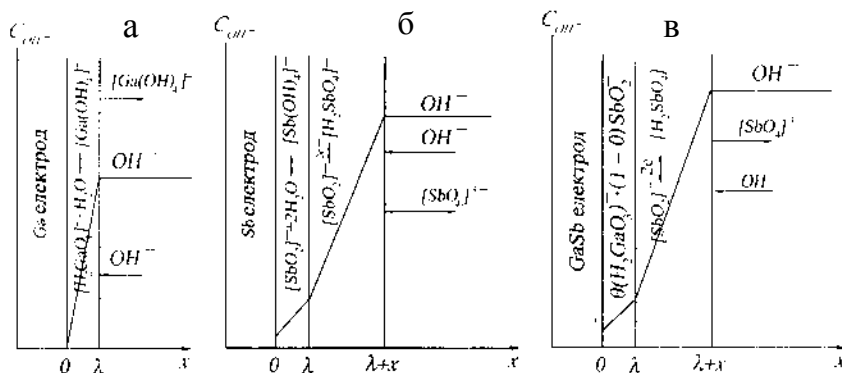
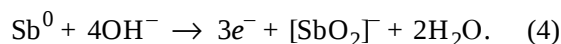


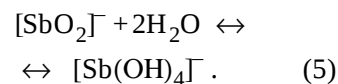
Рис. 3. Формування реакційного шару продуктами йонізації на поверхнях електродів: а — Ga; б — Sb; в — GaSb у розчині NaOH_2 .

Анодна поведінка сурми та антимоніду у розчині гідроксиду натрію відрізняється від поведінки галієвого електроду. З результатів вольт-амперометричних досліджень (рис. 1), а також аналізу хімічного складу продуктів окиснення сурм'яного та GaSb-електродів, витікає, що обидва ці електроди ведуть себе практично однаково. Мають схожі за характером вольт-амперні характеристики, однакові стаціонарні потенціали — 0.80 В відносно хлорсрібного електроду порівняння у 0.25 М розчині NaOH, розчинення електродів починається в одному і тому ж інтервалі потенціалів (рис. 1). Склад нерозчинних поверхневих сполук в основному відповідає суміші оксидів сурми різних ступенів окиснення. Характер залежності максимальних густин струму від концентрації NaOH також однаковий (рис. 2). Це дає підстави вважати, що при анодній поляризації сурми та інтерметалідного сплаву GaSb протікають переважно однакові процеси, незважаючи на різний хімічний склад

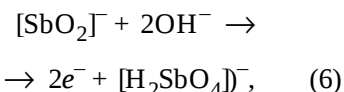
електродів та досить значну різницю електродних потенціалів (~0.50 В) між галієм та сурмою. Залежність густини струму від концентрації гідроксиду натрію свідчить про те, що і в цьому випадку розчинення металів відбувається за участю йонів OH^- . Анодне окиснення Sb та інтерметалідного сплаву GaSb можна представити наступним чином. Згідно з [16] у зазначеному інтервалі потенціалів (–0.675 В відносно стандартного водневого електроду, або ~–0.90 В відносно хлорсрібного електроду порівняння) сурма повинна окиснюватись у відповідності з рівнянням:



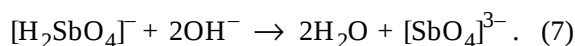
Оксидні сполуки сурми реагують з розчинами лугів, утворюючи гідроксисполуки [17, 18] з різним числом гідроксидних аніонів у внутрішній координаційній сфері:



В області більш позитивних потенціалів (–0.62 В відносно хлорсрібного електроду порівняння) на ділянках пасивації на сурм'яному електроді сполуки тривалентної сурми окиснюються до п'ятивалентних:



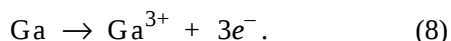
які, маючи властивості кислоти, реагують з гідроксидними аніонами, зменшуючи швидкість їхньої доставки до поверхні електроду:



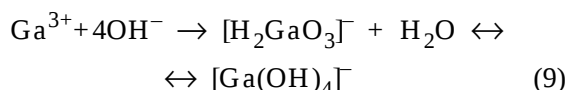
Таким чином, спаду струму на вольтамперограмах сурм'яного електроду сприяє не лише формуванню перехідного реакційного шару, але й те, що він проявляє властивості кислоти. Зменшення величини густини максимального струму на вольтамперограмах сурм'яного електроду при збільшенні концентрації NaOH у розчині (рис. 2) можна пояснити тим, що розчинність кисневих сполук п'ятивалентної сурми в певному інтервалі концентрацій має тенденцію зменшуватись при збільшенні концентрації лугу [18]. Так, наприклад, якщо у 0.05 М розчині NaOH розчинність Sb_2O_5 (% мас.) складає 0.086, то в 1.3 М розчині вона на порядок менша — 0.0089, а в 2.6 М — лише 0.0044.

На GaSb-електроді в області більш позитивних потенціалів (–0.529 В відносно стандартного

водневого електроду порівняння [16]) відбувається йонізація галію:



Ця реакція в лужних розчинах відбувається при більш позитивних потенціалах, ніж реакція (4). Йони Ga^{3+} , що утворились, взаємодіють з гідроксидними аніонами, утворюючи оксо-гідроксополуки різного складу:



та гальмуючи цим самим доставку OH^- до поверхні електроду. Це в свою чергу обумовлює спад струму на вольтамперограмах. Таким чином, на поверхні GaSb-електроду спочатку формується шар, що складається з гідроксооксидних сполук сурми та галію. Співвідношення між оксидними сполуками галію та сурми в перехідному шарі 0— λ складає $\theta : (1 - \theta)$ (рис. 3). В області ще більш позитивних потенціалів сполуки сурми окиснюються до п'ятивалентного стану згідно з рівнянням (6). Характер залежності максимальних значень густини струму на вольтамперограмах GaSb-електроду від концентрації гідроксиду натрію в розчині дає підстави вважати, що зовнішня частина шару, яка контактує з розчином гідроксиду натрію, збагачена гідроксополуками п'ятивалентної сурми.

Спад максимальних значень густини струму в міру зростання концентрації гідроксидних йонів у випадку Sb та GaSb в певній мірі визначається і кислотно-основними властивостями реакційного шару. Оскільки сполуки сурми та галію, що утворюються в реакційному шарі, мають амфотерний характер, то в міру його формування в розчинах з різною концентрацією OH^- -йонів може утворюватись своєрідний буфер, рН якого залежить не від загальної концентрації гідроксиду натрію в електроліті, а від співвідношення між концентраціями цих сполук. Тому швидкість формування перехідного реакційного шару визначатиметься не тільки загальною концентрацією гідроксидних йонів у вихідному розчині, а і його буферними властивостями. Як міру швидкості формування реакційного шару при анодному розчиненні можна використати максимальні значення струмів на вольтамперограмах. Чим вища густина струму на вольтамперограмах у точках максимуму, тим повільніше формується реакційний шар на поверхні електроду. Виконані дослідження показали, що найшвидше реакційний шар формується на GaSb-електроді. Співвідношення між максимальними значеннями струмів у 0.25 М розчині гідроксиду натрію при різних швидкостях розгортки в середньому складає $i_{\text{GaSb}}^m : i_{\text{Sb}}^m : i_{\text{Ga}}^m = 1 : 1.8 : 8.7$.

Виконані дослідження показали, що при анодному розчиненні галію, сурми та антимоніду галію в розчині гідроксиду натрію на поверхні металів формується реакційний шар, утворений продуктами йонізації металів з різними кислотно-основними властивостями, який гальмує розчинення металів. Інтерметалідний сплав GaSb при анодній поляризації проявляє функції сурм'яного електроду, але значно швидше переходить у пасивний стан.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты вольтамперометрических исследований Ga-, Sb-, GaSb-электродов в растворе гидроксида натрия. Показано, что на поверхности исследованных электродов продуктами ионизации металлов формируется переходной гидроксо-оксидный слой, который тормозит скорость растворения металлов. Интерметаллидный сплав GaSb при анодной поляризации проявляет функции сурьмяного электрода, но значительно быстрее переходит в пассивное состояние. Приведен анализ возможных взаимодействий в реакционном слое.

SUMMARY. The results of voltammetric investigations of Ga-, Sb-, GaSb-electrodes in a solution of hydroxide of sodium are presented. It has been shown that on a surface of the investigated electrodes the products of ionization of metals form a transition hydroxo-oxide layer, which retards the rate of dissolution of metals. Intermetallide alloy GaSb at anode polarization exhibits functions of an antimony electrode, but much faster passes to a passive state. The analysis of possible interactions in the reaction layer is presented.

1. Кориунов В.Н. // Электрохимия. -1997. -33, № 9. -С. 997—1006.
2. Кориунов В.Н. // Там же. -2000. -36, № 10. -С. 1275—1278.
3. Кориунов В.Н., Сафонов В.А. // Там же. -2001. -37, № 10. -С. 1255—1261.
4. Perkins R.S. // J. Electroanal. Chem. -1979. -101, № 1. -Р. 47—57.
5. Файзулин Ф.Ф., Никитин Е.В. // Электрохимия. -1966. -2, вып. 1. -С. 112—115.
6. Файзулин Ф.Ф., Никитин Е.В., Гудина Н.Н. // Там же. -1967. -3, вып. 1. -С. 120—122.
7. Никитин Е.В., Кузовенко С.В., Файзулин Ф.Ф. // Там же. -1971. -7, вып. 7. -С. 1062—1064.
8. Попова Т.И., Симонова Н.А., Моисеева З.И., Бардина Н.Г. // Там же. -1970. -6, вып. 5. -С. 706—708.
9. Попова Т.И., Симонова Н.А. // Там же. -1970. -6, № 9. -С. 1378—1381.
10. Perkins R.S. // J. Electrochem. Soc. -1972. -119, № 6. -Р. 713, 714.

11. *Коришонов В.Н.* // Электрохимия. -1995. -1, № 10. -С. 1122—1136.
12. *Wakkad S.E.S.El., Hieling A.* // Phys. Chem. -1953. -57, № 2. -Р. 203—206.
13. *Васильев В.В., Шорохова В.И., Кованова С.В.* // Электрохимия. -1973. -9, № 7. -С. 1006—1011.
14. *Sulima O.V., Bett A.W., Wagner J.* // Electrochem. Sos. -2000. -147, № 5. -Р. 1910—1914.
15. *Fisher C.W., Leslie N.* // J. Vac. Sci. Technol. -1976. -13, № 1. -Р. 59—63.
16. *Справочник по электрохимии* / Ред. А.М. Сухотин. -Л.: Химия, 1981.
17. *Рипан Р., Четьяну И.* Неорганическая химия. -М.: Мир, 1971.
18. *Справочник по растворимости* / Под. ред В.В. Кафарава. -Л.: Наука, 1969. -Т. III, кн. II.

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

Надійшла 14.02.2007

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова, А.В.Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова

ЕЛЕКТРОХІМІЯ МОЛІБДЕНУ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ РОЗПЛАВАХ

Досліджено електрохімічну поведінку молібдену в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду, встановлено склад і структуру комплексів молібдену, що утворюються при електрохімічному розчиненні металу в даних розплавах. Показано, що відновлення комплексних сполук, що утворилися під час анодного розчинення молібдену в змішаних розплавах карбамід— NH_4Cl та ацетамід— NH_4Cl , відбувається за різними механізмами. Розроблено спосіб електрохімічного полірування поверхні молібдену.

Інтенсивний розвиток сучасної науки і техніки в останні роки призвів до росту видобутку і споживання тугоплавких металів. Без застосування цих металів неможливий прогрес у ряді галузей науки і техніки — технічній фізиці, електроніці, в авіаційній, космічній і хімічній промисловостях, металургії і медицині. Тугоплавкі метали, зокрема молібден, жароміцні, жаростійкі та тверді, а при малих домішках вуглецю, кисню, азоту — пластичні. Через високу вартість цих металів у практиці намітилася тенденція заміни виробів з компактних металів деталями з гальванічно осадженими покриттями з них. Застосування гальванопокриттів тугоплавких металів є одним з найбільш поширених методів захисту виробів від корозії, підвищення їх зносостійкості, електропровідності, жароміцності, поверхневої твердості.

Електродний потенціал молібдену в водних електролітах має більш негативні значення, ніж потенціал водороду, тому електрохімічне виділення металу з водних розчинів практично неможливе. Використання йонних розплавів усуває недоліки водних розчинів, оскільки при електрохімічному виділенні молібдену з розплавлених середовищ відсутні електрохімічні обмеження. Тому велику кількість публікацій як в нашій країні, так і за кордоном присвячено дослідженню електрохімічної поведінки молібдену в високотемпературних йонних розплавлених електролітах. Електрохімічне виділен-

ня молібдену та молібденових покриттів здійснюють з декількох типів високотемпературних розплавлених електролітів — галогенідних (хлоридних та фторидних), галогенідно-оксидних, розплавів на основі вольфраматів та молібдатів, фосфатів, боратів та силікатів лужних і лужно-земельних металів. Використання галогенідних розплавів дозволяє осаджувати найбільш чистий метал на Мо-підложку, а при використанні галогенідно-оксидних та оксидних розплавів стає можливим осаджувати метал на різні матеріали, в тому числі на залізо та сталь. Незважаючи на велику кількість робіт, поки ще немає одностайної думки щодо механізму електроосадження металу.

Ціль даної роботи полягає у визначенні особливостей електрохімічної поведінки молібдену в низькотемпературних йон-органічних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду.

Електрохімічну поведінку молібдену в карбамідних та ацетамідних розплавах вивчали методом циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1. В якості робочого електроду використовували молібденовий дріт із поверхнею $6.7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, в якості допоміжного — платинову пластину розміром 3.12 см^2 , в якості електроду порівняння — Ag/Ag^+ . Експерименти проводили при температурі $80\text{—}140^\circ\text{C}$.

Склад і структуру комплексних сполук моліб-

© С.А. Кочетова, А.В.Савчук, М.І. Буряк, Н.Х. Туманова, 2007

дену в процесі анодного розчинення металу в широкому діапазоні щільностей струму визначали методом електронної спектроскопії поглинання за допомогою спектрофотометра Spereord UV-VIS. Швидкоохолоджені розплави досліджували методом ІЧ-спектроскопії на приладі Spereord-M 80. Ступінь окиснення молібдену встановлювали гравіметричним і спектроскопічними методами. Карбамід, ацетамід, хлорид амонію та їх суміші сушили під вакуумом при 70–80 °С. Для досліджень використовували розплавлений карбамід, евтектичну суміш карбамід— NH_4Cl (16.8 % мол.), ацетамід та евтектичну суміш ацетамід— NH_4Cl (11.3 % мас.).

На рис. 1, *a* представлено циклічну вольтамперограму молібденового електроду в розплавленому індивідуальному карбаміді. З аналізу одержаної поляризаційної кривої випливає, що метал електрохімічно розчинюється в розплавленому карбаміді, процес розчинення молібдену відбувається без пасивації. Згідно з даними гравіметричного методу аналізу, при електрохімічному розчиненні в розплавленому карбаміді молібден переходить в розплав у вигляді шестивалентних йонів.

Електронні спектри поглинання знімали під час анодного розчинення Mo в карбамідному розплаві при щільностях струму $j = 5\text{--}50 \text{ mA/cm}^2$. На ЕСП зафіксовані смуги переносу заряду при 28000, 33000, 38000 cm^{-1} , які характеризують утворення ізоціанатних октаедричних комплексів типу $[\text{Mo}(\text{NCO})_6]$. Для підтвердження одержаних результатів були зняті інфрачервоні спектри швидкоохолодженого розплаву карбаміду після електролізу. В ІЧ-спектрах зафіксовані характерні частоти коливань NCO -групи: $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ — 2200 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ — 1332 cm^{-1} , $\sigma(\text{NCO})$ — 625 cm^{-1} та частоти коливань зв'язу

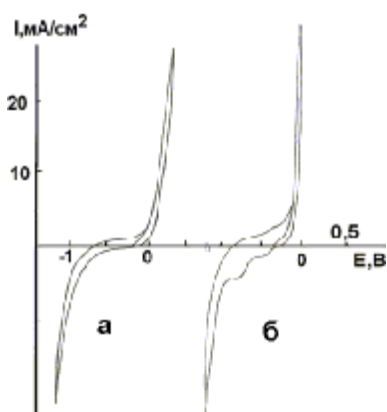


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми молібденового електроду в розплавленому карбаміді (*a*) та розплаві карбамід— NH_4Cl (*б*). $T = 120\text{--}140^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ V/s}$, електрод порівняння — Ag/Ag^+ .

зків C-O та C-N у молекулі карбаміду. Дані ІЧ-спектрів підтверджують утворення ізоціанатних комплексів $[\text{Mo}(\text{NCO})_6]$. Таким чином, проаналізувавши сукупність експериментальних даних, ми показали, що молібден анодно розчинюється в карбамідному розплаві з утворенням йонів вищого ступеня окиснення молібдену — Mo(VI) у вигляді комплексів типу $[\text{Mo}(\text{NCO})_6]$.

Форма катодної частини вольтамперограми молібденового електроду в розплавленому карбаміді (рис. 1, *a*), свідчить про те, що утворена комплексна сполука не є електрохімічно активною, тому що відновлення йонів Mo на циклограмі не спостерігається.

На рис. 1, *б* наведено цикловольтамперограму молібденового електроду, зняту в евтектичному розплаві карбамід— NH_4Cl , аналіз якої показує, що метал електрохімічно розчинюється. Анодне розчинення молібдену відбувається без пасивації. За даними гравіметричного аналізу встановлено, що при електрохімічному розчиненні молібден також, як і в розплавленому індивідуальному карбаміді, переходить у розплав у вигляді йонів Mo(VI) .

Для підтвердження утворення в розплаві карбамід— NH_4Cl йонів Mo(VI) проводився комплекс спектроскопічних досліджень. Отримані ЕСП при анодному розчиненні Mo в карбамід-хлоридному розплаві характеризуються полосами переносу заряду при 27000, 32000, 37000 cm^{-1} . За даними електронних спектрів та при порівнянні їх з літературними, можна зробити висновок, що при електрохімічному розчиненні в розплаві карбамід— NH_4Cl молібден переходить у розплав у вигляді йонів Mo(VI) , аналогічно розчиненню в карбамідному розплаві. При цьому в розплаві утворюються квазіоктаедричні змішані комплекси металу типу $[\text{MoCl}_4(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2]^{2+}$. Одержані результати були підтверджені ІЧ-спектрами швидкоохолоджених розплавів. На спектрі зафіксовані частоти коливань зв'язків $\nu(\text{Mo-Cl})$ — 340 cm^{-1} , $\nu(\text{Mo-N})$ — 485 cm^{-1} , а також зменшення частоти валентного зв'язку C-N до 1405 cm^{-1} .

Відновлення йонів молібдену (VI), як впливає з рис. 1, *б*, проходить ступінчасто в два етапи. Виходячи з форми кривих, ми припустили, що обидва процеси відповідають однаковій кількості електронів, які приймають участь у процесі розряду. Для визначення ступеня окиснення проміжної сполуки проводили стаціонарний електроліз при потенціалі -0.58 V протягом 1.5 год для накопичення сполуки в розплаві. Потім проводили дослідження розплаву методом електронної спектроскопії. На електронних спектрах зафіксовані частоти коливань при 23200, 18300, 14500 cm^{-1} , що, згідно з літератур-

ними даними, відповідає утворенню комплексної сполуки Mo (III) у вигляді змішаного комплексу $[\text{Mo}(\text{KA})_2\text{Cl}_4]\cdot$. Таким чином, відновлення йонів Mo (VI) відбувається ступінчасто через утворення молибдену (III). Можна припустити, що подальше відновлення Mo (III) проходить до металу, оскільки нахили першої та другої хвиль приблизно однакові. Внаслідок електролізу були одержані гальванічні осад на міді з характерним металевим блиском, добре зчеплені з основою. Однак рентгенофазовий аналіз показав, що вміст чистого металу в катодному осаді невеликий (приблизно 5—7 %), основну частину осаду складають оксигалогенідні сполуки нижчих ступенів окиснення молибдену. На рис. 2 показана мікроструктура молибденового покриття, отриманого з розплаву карбамід— NH_4Cl на підложці з Cu. З наведених мікрофотографій видно, що частки металу щільно оточені нерозчинними солями.

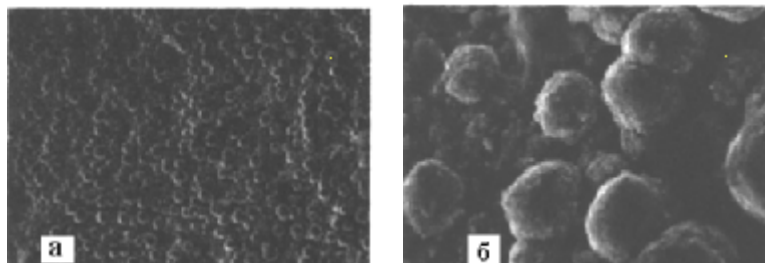


Рис. 2. Мікрофотографії молибденового покриття, осадженого на мідній підложці з розплаву карбамід— NH_4Cl .

На рис. 3, а представлена циклічна вольтамперограма молибденового електрода, яку знімали в розплаві ацетаміду при 100°C . Аналіз анодної частини вольтамперограми свідчить про те, що Mo розчинюється в розплаві без пасивації. За допомогою гравіметричного аналізу було встановлено, що при електрохімічному розчиненні метал переходить в розплав у вигляді йонів Mo (VI).

За даними ЕСП, при анодному розчиненні Mo в розплавленому ацетаміді ($j = 10\text{—}100\text{ мА/см}^2$) зафіксовані смуги переносу заряду з кисню на Me при 32000 та 36000 см^{-1} , які можна віднести до переходів: $1t_{1g}(\pi) \rightarrow 2t_{2g}(\pi^*)$ та $2t_{1u}(\pi + \sigma) \rightarrow 2t_{2g}(\pi^*)$. В ІЧ-спектрах "швидкоохолоджених" розплавів зафіксовано зменшення частоти валентного зв'язку $\nu(\text{C—O})$ з 1660 см^{-1} (індивідуальний ацетамід) до 1640 см^{-1} , а також зафіксовані частоти коливань $\nu(\text{Mo—O})$ — 630 см^{-1} , $\sigma(\text{O—Mo—O})$ — 420 см^{-1} . Сукупність даних, отриманих за допомогою ЕСП та ІЧ-спектроскопії, свідчить про те, що при анодному розчиненні Mo в розплавленому ацетаміді утворюється імідний комплекс типу $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CONH})_6]$.

Нейтральний комплекс, що утворюється, не відновлюється на електроді, на що вказує форма катодної гілки циклограм. На ній відсутні будь-які ефекти, що відображають перебіг електродної реакції.

Додавання NH_4Cl до розплаву ацетаміду змінює форму циклічної вольтамперограми молибденового електрода. Через зростання електропровідності розплаву кут нахилу анодної кривої суттєво збільшується (рис. 3, б). Розчинення металу протікає без будь-яких обмежень. Але після 3—4 зйомок на анодній частині циклограм з'являється хвиля, що відображує пасивацію молибденового електрода, яка росте з часом. Гравіметричний метод аналізу показує, що в розплаві ацетамід— NH_4Cl також, як і в чистому ацетаміді, при електрохімічному розчиненні метал утворюються йони Mo (VI). На електронних спектрах, які знімали в процесі анодного розчинення молибдену в розплаві ацетамід— NH_4Cl при щільностях струму $j = 10\text{—}100\text{ мА/см}^2$

були зафіксовані смуги переносу заряду при 32000 , 36000 , 26000 і 30000 см^{-1} та на ІЧ-спектрах швидко "загартованих" розплавів частоти коливань $\nu(\text{Mo—O})$ — 620 , $\sigma(\text{O—Mo—O})$ — 415 та $\nu(\text{Mo—Cl})$ — 365 см^{-1} . Дані ЕСП та ІЧ-спектроскопії свідчать про те, що при анодному розчиненні Mo в розплаві ацетамід— NH_4Cl утворюються змішані хлоридно-імідні комплекси типу $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH})_2]$.

Процесу відновлення комплексу, що утворився в розплаві після розчинення молибдену, відповідає хвиля на катодній гілці циклограм. Розшифровка катодної частини циклічних вольт-амперних кривих проводилася загально-

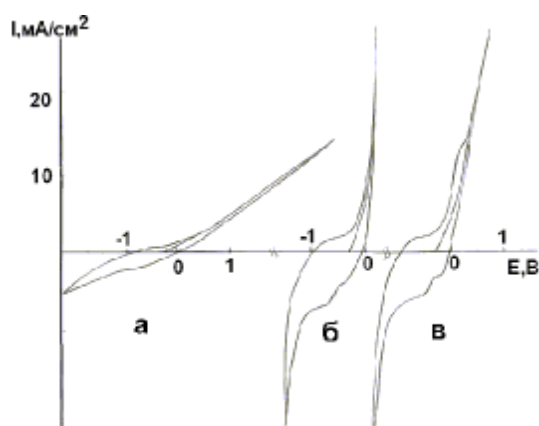


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми молибденового електрода в розплавленому ацетаміді (а) та розплаві ацетамід— NH_4Cl : б — перша зйомка циклограми, в — після поляризації 4 циклів. $T=80\text{—}100^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}}=0.1\text{ В/с}$, електрод порівняння — Ag/Ag^+ .

прийнятим способом. Графіки у координатах $E - \lg(i/i_d - i)$ являють собою прямі лінії, а в координатах $E - \lg(i_d - i)$ вони значно відхиляються від прямої. Таким чином, експериментальні вольт-амперні залежності краще описуються рівнянням Гейровського-Ільковича. Розшифровка одержаних даних у полулогарифмічних координатах показала, що хвиля відновлення відповідає одноелектронному процесу. Значення передлогарифмічного коефіцієнту для температури 80 °C становить $2.3RT/nF = 0.069$, розраховане значення тангенсу кута нахилу прямої в координатах $E - \lg(i/i_d - i)$ дорівнює 0.072.

Для підтвердження цього результату на платиновому електроді проводився накопичувальний електроліз на протязі двох годин. Зняті електронні спектри зафіксували смуги переносу заряду при 25600 та 23800 cm^{-1} , що за літературними даними відповідає утворенню йонів Мо (V) у вигляді $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CONH})_6]^+$. Подальшого відновлення комплексу Мо (V) на циклограмі не спостерігається. Вірогідно, сполука Мо (V) малорозчинна та пасивує поверхню молибденового електроду, в цьому разі подальше відновлення Мо (V) може зовсім не відбуватися чи відбуватися при значно негативних потенціалах за межею потенціалу катодного розряду фону. Але після тривалого електролізу на поверхні катоду не було виявлено утворення будь-якого осаду.

На основі проведених досліджень був розроблений спосіб електрохімічного полірування поверхні молибдену. Карбамідні розплави не можуть бути використані для електрополірування молибдену, тому що внаслідок великої швидкості розчинення мають місце значні витрати металу. На відміну від карбамідних розплавів, в ацетамід-хлоридному розплавленому електроліті, як вже було зазначено, при зйомці декількох циклів вольт-амперної кривої спостерігається пасивація поверхні молибдену, що і дає змогу електрохімічно відполірувати метал. При цьому застосування ацетамідвмісного розплаву в якості розчинника, в порівнянні з карбамідним, дозволяє знизити температуру процесу та електропровідність робочого розплаву, що приводить до зменшення швидкості розчинення металу, завдяки чому витрати молибдену під час електрополірування значно зменшуються.

Для обробки поверхні молибдену та його сплавів використовували евтектичний розплав ацетамід (88.7 % мас.) — NH_4Cl . Для додаткового зменшен-

ня швидкості обробки металу та підвищення ступеня блиску поверхні молибдену застосовували поверхнево-активну речовину у кількості 1.5—2.0 % мас. Електрополірування молибдену проводили у відкритій ванні реверсивним струмом ($j = 200\text{—}400 \text{ A/m}^2$) протягом 5 хв електролізу. Клас чистоти поверхні при цьому збільшується на три порядки, а блиск досягає 85 %. Якість поверхні Мо після електрохімічного полірування відповідає всім вимогам, що висуваються до полірованої поверхні.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое поведение молибдена в низкотемпературных расплавах на основе карбамида и ацетамида, определены состав и структура комплексов молибдена, образующихся при электрохимическом растворении металла в данных расплавах. Показано, что восстановление комплексных соединений, образовавшихся при анодном растворении молибдена в смешанных расплавах карбамид— NH_4Cl и ацетамид— NH_4Cl , происходит по разным механизмам. Разработан способ электрохимического полирования поверхности молибдена.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of molybdenum in low-temperature melts on the basis of a carbamide and acetamide is investigated, the composition and structure of complexes of the molybdenum which formed at electrochemical dissolution of metal in this melts are certain. Reduction of the complex connections which have formed at anode dissolution Mo in mixed carbamide— NH_4Cl and acetamide— NH_4Cl melts is shown, that, occurs on different mechanisms. The method of electrochemical polishing of a surface of molybdenum is developed.

1. Барабошкин А.Н. Электрoкpисталлизация металлов из расплавленных солей. -М.: Наука, 1976.
2. Шурдумов Б.К., Каров Е.Г., Шурдумов Г.К. Химия и технология молибдена и вольфрама. -Нальчик: Металлургия, 1971. -Вып. 1. -С. 87.
3. Василько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. -Киев: Наук. думка, 1983.
4. Буряк Н.И., Бандур В.А., Безарoшвили Л.Р., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 3-4. -С. 231—235.
5. Мальшев В.В., Новоселова И.А., Шаповал В.И. // Журн. прикл. химии. -1996. -**69**. -С. 1233.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
7. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. / Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.

УДК 543.422:544.723

А.С. Алемасова, Е.А. Белова, А.К. Трофимчук, Т.Г. Шендрик, Ю.В. Быстрова

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СВИНЦА (II), КАДМИЯ (II)
И ИХ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
В СУСПЕНЗИЯХ СОРБЕНТОВ**

Исследованы факторы, влияющие на метрологические характеристики гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного определения свинца (II) и кадмия (II) в суспензиях сорбентов.

Электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия (ЭТААС) эффективна для определения тяжелых металлов в водах, однако матричные помехи оказывают значительное влияние на правильность и воспроизводимость результатов. Предварительное сорбционное концентрирование позволяет снизить предел обнаружения, повысить избирательность, дает возможность непосредственно на месте отбора пробы получить концентрат различных сосуществующих форм тяжелых металлов, пригодный для дальнейшего анализа в условиях стационарной лаборатории, позволяет унифицировать процедуру градуировки. Наиболее рациональным методом сочетания сорбционного концентрирования с ЭТААС является непосредственное внесение сорбента в электротермический атомизатор в виде суспензии в воде или органических растворителях, что позволяет избежать разбавления концентратов при элюировании или их загрязнения в процессах озонения. В гибридном сорбционно-атомно-абсорбционном методе метрологические характеристики методики в значительной степени зависят от природы и свойств сорбента, степени дисперсности частиц, густоты суспензии и условий нагрева атомизатора.

В настоящей работе исследованы факторы, влияющие на метрологические характеристики чувствительности и сходимости гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного метода при прямом внесении суспензий концентрата-сорбента в электротермический атомизатор.

При сорбционном концентрировании тяжелых металлов, в том числе свинца (II) и кадмия (II), используют активные угли, синтетические иониты, модифицированные сорбенты с комплексообразующими группами, привитыми к неорганической или полимерной матрице, а также полимерные комп-

лексообразующие органические сорбенты [1—4]. Последние отличаются термической устойчивостью, довольно значительным неселективным поглощением, что ухудшает метрологические характеристики результатов атомно-абсорбционного определения [4].

Для выбора сорбента, сочетающегося с электротермическим атомно-абсорбционным определением оптимальным образом, нами исследовано собственное неселективное поглощение активированного угля (основа угольных сорбентов), а также оксидов алюминия и кремния, которые чаще всего выступают основой современных модифицированных сорбентов, в диапазоне 214—330 нм с использованием сплошного источника D₂-лампы. Для этого в мерных пробирках готовили водные суспензии исследуемых сорбентов (5 мг/мл), интенсивно перемешивали их встряхиванием в течение 1—2 мин. Аликвоту 20 мкл суспензии дозатором наносили на графитовую платформу печи с пиролитическим покрытием атомно-абсорбционного спектрофотометра Сатурн-3. Нагрев печи проводили по следующей программе: сушка при 105 °С в течение 25 с, пиролиз — при плавном подъеме температуры до 900 °С в течение 20 с и атомизация при 2200 °С в течение 5 с. Регистрировали сигнал неселективного поглощения при определенной длине волны. Спектры, представленные на рис. 1, демонстрируют преимущество угольных и кремнеземных сорбентов, имеющих в исследованном диапазоне значительно меньшее собственное неселективное поглощение, которое не превышает 0.2 ед. Сорбенты на основе Al₂O₃ имеют большое поглощение, обусловленное, вероятно, молекулярным поглощением AlCN (максимум поглощения в области 250—290 нм) и Al₂C₂ (полосы поглощения при 206, 214 и 255 нм) [5]. Кроме того, при работе с су-

спензиями сорбентов на основе цеолитов обязательной стадией является дополнительная очистка печи от остатков сорбента при температуре 2800 °С, что увеличивает время анализа.

На основании данных рис. 1 для концентрирования Pb (II) и Cd (II) и их электротермического атомно-абсорбционного определения непосред-

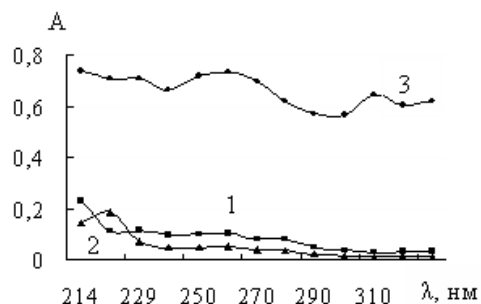


Рис. 1. Спектры неселективного поглощения суспензий сорбентов: 1 — силикагель Silika Gel 60 (Merck); 2 — активированный уголь; 3 — Al_2O_3 .

венно в сорбенте нами были выбраны сорбенты на основе угля и силикагеля, а именно, группа угольных модифицированных сорбентов, позволяющих проследить влияние свойств сорбента на величину аналитического сигнала определяемых элементов, а также химически модифицированный силикагель с привитыми 3-меркаптопропилными группами (табл. 1).

В работе использовали кислотно-модифицированный активированный уголь, сорбенты из отходов добычи бурого угля и смолы коксования, из александрийского бурого угля, из угля и смывных нефтяных отходов, из бурого угля и смолы Авдеев-

ского коксохимзавода, природный уголь Атаман (антрацит), активированный уголь из абрикосовых косточек.

Сорбцию Pb (II) и Cd (II) проводили в статических условиях из растворов их солей с концентрацией (мкмоль/л) соответственно: Cd — 0.004, Pb — 0.04. Для приготовления стандартных растворов Pb (II) и Cd (II) использовали стандартные образцы состава растворов ионов металлов СКТБ с ОП ФХИ НАНУ, Одесса. Распределение Pb (II) и Cd (II) контролировали атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн-3. В качестве источников использовали лампы ЛТ-2. Измерение абсорбционности Pb (II) и Cd (II) проводили на резонансных линиях 283.3 нм (Pb) и 228.8 нм (Cd) с D_2 -корректором фона. После окончания сорбции сорбент-концентрат отфильтровывали через фильтр Шотта, промывали водой, сушили на воздухе и готовили водную суспензию сорбента с концентрацией 2.5 мг/мл в градуированной пробирке. Содержимое пробирки тщательно перемешивали до равномерного распределения твердой фазы по объему раствора, 20 мкл суспензии микродозатором вносили на платформу графитовой печи с пиролитическим покрытием и анализировали. Перемешивание повторяли перед каждым измерением. Условия нагрева электротермического атомизатора были следующие: сушка при 105 °С в течение 20 с, пиролиз при плавном подъеме температуры до 700 (Pb) и 600 °С (Cd) в течение 25 с и атомизация при 2200 (Pb) и 2100 °С (Cd) в течение 5 с в режиме остановки защитного газа.

Были оптимизированы условия сорбции и в оптимальных условиях исследована степень извлече-

Т а б л и ц а 1

Сорбенты для концентрирования кадмия (II) и свинца (II)

Название сорбента	Обозначение	Способ модификации сорбента	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Активированный уголь из абрикосовых косточек	I	800 °С, 2 ч, CO_2	800
Сорбент из углистых глин (отходы добычи бурого угля + смола коксования)	II	—	295
Александрийский бурый уголь + смывные нефтяные отходы	III	800 °С, 1 ч, аргон	699
Бурый уголь + смола Авдеевского коксохимического завода	IV	—	353
Уголь Атаман	V	800 °С, аргон	390
Медицинский активированный кислотномодифицированный уголь	VI	Обработка царской водкой	400
Силикагель* с привитыми к поверхности SiO_2 3-меркаптопропилными группами	VII	Модифицирован 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом в толуоле	370

* Химическое модифицирование проводили на силикагеле Silika Gel 60 фирмы Merck, средний диаметр пор 12 нм.

ния Pb (II) и Cd (II) выбранными сорбентами. Контроль степени сорбции проводили пламенным атомно-абсорбционным методом после кислотной десорбции свинца (II) и кадмия (II) концентрированной азотной кислотой по методике [6]. Полученные данные представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Степень сорбции свинца (II) и кадмия (II) и величина приведенной абсорбционности $((A-A_{хол})/m)$ при их определении в суспензии сорбента (2.5 мг/мл)*

Сорбент	Степень сорбции, %		$(A-A_{хол})/m$	
	Cd (II)	Pb (II)	Cd (II)	Pb (II)
Угольные				
I	99	99	22221	1071
II	67	90	11940	422
III	99	99	0	0
IV	69	99	0	384
V	60	70	20000	2429
VI	99	99	0	0
На основе силикагеля				
VII	99	99	60101	2000

* $m_{сорб}=0.1$ г; pH 7.5 ± 0.5 ; $V=50$ мл; $t=3$ ч (сорбенты I—VI) и 30 мин (сорбент VII); C_m (мкмоль/л): Cd — 0.004; Pb — 0.04).

Видно, что угольные сорбенты I, III, VI и модифицированный сорбент на основе силикагеля VII практически полностью сорбируют свинец (II) и кадмий (II) в слабощелочной среде. Для других сорбентов степень сорбции меньше. Однако, если проводить определение этих элементов не в элюате, а в суспензии сорбента, то следует принимать во внимание дополнительные факторы, а именно, процессы пиролиза самого сорбента и влияние этих процессов на химический состав конденсированной и газовой фаз атомизатора.

Так, известно, что органическая матрица углеродсодержащих сорбентов образует на поверхности активный углерод, который выполняет роль своеобразной платформы, увеличивая максимально допустимую температуру стадии пиролиза на $150\text{--}200^\circ\text{C}$, препятствует диффузии металла в тело графита, увеличивает восстановительные свойства газовой фазы атомизатора [4, 7, 8].

Учитывая неполную сорбцию Pb

(II) и Cd (II) исследуемыми угольными сорбентами, а также различное собственное неселективное поглощение самих сорбентов и их возможное загрязнение, для оценки чувствительности атомно-абсорбционного определения Pb (II) и Cd (II) в водной суспензии сорбента нами предложено использовать величину приведенной абсорбционности, которую рассчитывают как отношение $(A-A_{хол})/m$, где A и $A_{хол}$ — значение абсорбционности Pb (II) и Cd (II) в суспензии сорбента-концентра и в холостом опыте; m — масса кадмия (II) и свинца (II) в твердой фазе сорбента (в мкг), рассчитываемая с учетом исходной концентрации сорбируемых элементов, объема водной фазы и степени сорбции. Чем больше приведенная абсорбционность, тем чище сорбент, меньше его собственное поглощение и тем выше чувствительность определения непосредственно в суспензии.

Из данных табл. 2 можно сделать вывод, что, по-видимому, для Pb (II) и Cd (II) фактор чистоты сорбента, оцениваемый по величине $A_{хол}$ можно рассматривать как лимитирующий при его первичном выборе. Так, из угольных сорбентов только угли Атаман, из абрикосовых косточек и из углистых глин, отходов добычи бурого угля и смолы коксования имеют достаточно большое значение приведенной абсорбционности как для Cd (II), так и для Pb (II). Для остальных наблюдается большая величина холостого опыта, соизмеримая с величиной аналитического сигнала. Причем очистка сорбентов по описанным методикам, например по [6], существенно не повышает чистоту угольных сорбентов.

Чувствительность определения кадмия в суспензии сорбента на основе силикагеля выше, чем для угольных сорбентов, для свинца — примерно одинакова. В целом чувствительность определения для кадмия выше, чем для свинца, что соответствует чувствительности определения этих элементов в водных растворах. В дальнейшем при оптимизации условий и исследовании метрологических характеристик электротермического сорбционно-атомно-абсорбцион-

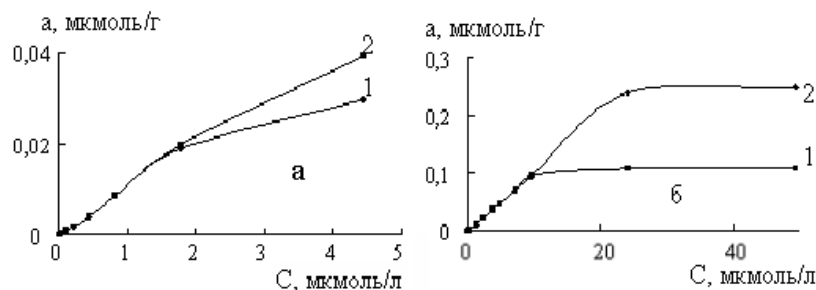


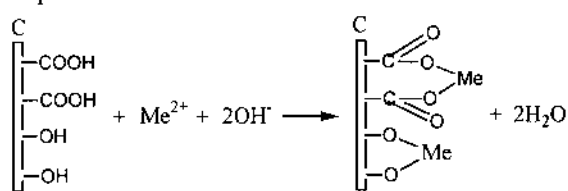
Рис. 2. Изотермы сорбции Cd (II) (а) и Pb (II) (б) на сорбентах VII (1) и I (2). pH 7.5 ± 0.5 ; $V/m=500$ мл/г.

ного метода определения Pb (II) и Cd (II) в суспензиях сорбентов были выбраны угольный сорбент I и сорбент на основе силикагеля VII, для которых приведенная абсорбционность выше.

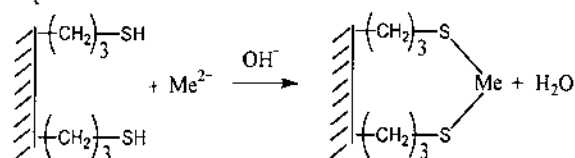
Изотермы сорбции Pb (II) и Cd (II) сорбентами I и VII представлены на рис. 2. Полученные изотермы типичны для микропористых сорбентов.

ИК-спектроскопическое исследование угольного сорбента I и известные литературные данные о способе модификации кремнеземного сорбента VII [9] позволили предположить следующий механизм сорбции Cd (II) и Pb (II) на этих сорбентах:

сорбент I



сорбент VII



Наличие данных о сорбционной способности Cd (II) и Pb (II) различными по происхождению и термохимическим свойствам угольными сорбентами I—VI (табл. 2) позволили проследить влияние свойств этих сорбентов и их поведения в процессах пиролиза на величину аналитических сигналов Cd (II) и Pb (II). В свою очередь, это позволит предложить прогнозные параметры для целенаправленного синтеза новых угольных сорбентов в гибридном сорбционно-атомно-абсорбционном методе.

Нами были выбраны и определены по методикам [10] некоторые параметры, характеризующие угольные сорбенты, которые могут, по нашему мнению, влиять на свойства газовой и конденсированной фаз графитового атомизатора, а также на состояние его поверхности (табл. 3). В табл. 3 представлены также коэффициенты корреляции этих параметров с величиной приведенной абсорбционности свинца и кадмия $(A-A_{\text{хол}})/m$ при их определении в суспензии сорбента-концентра.

С увеличением выхода летучих веществ аналитические сигналы Pb и Cd падают, что обусловлено, по-видимому, механическим захватом частиц сорбента газообразными продуктами пиролиза и выносом их из печи на ранних стадиях. Коэффициент корреляции этого параметра с приведенной абсорбционностью для Cd достаточно велик, для Pb нес-

Т а б л и ц а 3

Некоторые параметры угольных сорбентов и корреляция их значений с величиной приведенной абсорбционности кадмия (II) и свинца (II)

Сорбент	Выход летучих веществ, %	Зольность, %	Теплоты сгорания, ккал/кг	
			высшая	низшая
I	7.81	7.0	8260	6799
II	9.08	61	8679	2879
III	13.8	28	6998	4883
IV	10.0	24	—	—
V	10.1	18	8324	6313
VI	15.7	7.0	8262	6403
$k_{\text{кор}}(\text{Pb})$	0.629	0.606	0.889	0.901
$k_{\text{кор}}(\text{Cd})$	0.893	0.663	0.623	0.601

* Коэффициент корреляции с величиной $(A-A_{\text{хол}})/m$.

колько меньше. Хуже коррелирует с величиной аналитического сигнала Pb и Cd параметр зольности — коэффициенты корреляции составляют около 60 %. По-видимому, этот параметр можно в какой-то степени использовать для прогнозирования чистоты угольных сорбентов.

Достаточно хорошие корреляции наблюдаются для Pb с теплотой сгорания сорбентов (89—90 %) и менее этот параметр согласуется с аналитическим сигналом Cd. В целом исследованные нами свойства угольных сорбентов в оптимальных условиях анализа (дозирование на платформу, интегральная регистрация сигнала, максимальная температура пиролиза, D₂-корректор, отключение аргона на стадии атомизации) незначительно влияют на чувствительность гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного метода.

Это связано, вероятно, с незначительной массой вносимого в печь вместе с аликвотой суспензии сорбента (50 мкг) и его практически полным пиролизом в оптимальных условиях.

Подтверждением этому является определенное нами значение характеристических масс (объективный показатель чувствительности) для Pb и Cd с использованием угольного сорбента I и сорбента на основе силикагеля VII. В оптимальных условиях для обоих сорбентов характеристические массы составили соответственно (пг): для Pb 12 ± 2 и для Cd 0.42 ± 0.04 . Эти данные хорошо согласуются с теоретически рассчитанными значениями — 0.46 пг для Cd и 10 пг для Pb [11].

Не менее важным метрологическим параметром гибридного сорбционно-атомно-абсорбционного метода является сходимость, которая в данном случае определяется как условиями измерения сигналов определяемых элементов, так и стабильностью раствора суспензии. Очевидно, что в обоих случаях одним из основных факторов является размер частиц сорбента. Все угольные сорбенты были предварительно измельчены нами на лабораторной планетарной шаровой мельнице, методом микрофотографии определен размер частиц сорбентов и исследовано влияние гранулометрического состава сорбентов на сходимость результатов измерений аналитического сигнала Pb и Cd, характеризуемую величиной S_r (табл. 4). Из данных табл. 4 видно, что при анализе суспензий сорбентов электротермическим атомно-абсорбционным методом размер частиц сорбента и их структура влияет как на сходимость результатов измерений, так и на максимально допустимую температуру на стадии пиролиза. Эта температура в какой-то степени коррелирует со значением приведенного аналитического сигнала (табл. 2). Чем больше температура пиролиза, тем полнее можно разложить и отогнать сорбент на предварительных стадиях и тем меньше будет величина фонового неселективного поглощения и выше значения приведенной абсорбционности. На величину максимальной температуры пиролиза влияет также степень кристалличности углерода. Например, уголь Атаман, имеющий крупные частицы с характерной формой кристаллитов — протяженные сетки или микрокристаллы, состоящие преимущественно из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, обладает большей термостабилизирующей способностью.

В целом при определении Cd и Pb в суспензиях угольных сорбентов I—VI максимально допусти-

мая температура пиролиза Cd и Pb может быть увеличена на 300—500 °C по сравнению с водными растворами. Таким образом, углеродные сорбенты и продукты их пиролиза выступают в роли термостабилизаторов определяемых элементов.

Очевидно также, что сходимость результатов при определении Cd и Pb в суспензиях сорбентов-концентратов меньше, чем для водных растворов, для которых S_r составляет 0.04—0.06, что, очевидно, связано со стабильностью суспензий.

Величина S_r хорошо коррелирует с размером частиц угольных сорбентов — чем меньше размер частиц и однороднее сорбент (преобладание мелкой фракции), тем лучше сходимость результатов измерения сигнала Cd и Pb. При увеличении размера частиц или образовании агрегатов сходимость резко ухудшается (сорбенты IV, V). Очевидно, что основной задачей при сорбционно-атомно-абсорбционном определении Cd и Pb является получение однородной суспензии с воспроизводимым составом. Для всех исследованных нами сорбентов установлено, что седиментация их суспензий с концентрацией 2.5 мг/мл даже в течение 30 мин не приводит к необратимой коагуляции ее частиц, так как повторное перемешивание дает исходное значение аналитического сигнала и в отсутствие стабилизатора, что позволяет отнести анализируемые суспензии к типу агрегативно устойчивых. Это согласуется с данными авторов [12].

Таким образом, исследованы основные факторы, влияющие на чувствительность и сходимость электротермического атомно-абсорбционного определения Cd (II) и Pb (II) в суспензиях сорбентов. Установлено, что в оптимальных условиях анализа параметры зольности, выхода летучих веществ, теплоты сгорания угольных сорбентов незначительно влияют на аналитический сигнал Cd и Pb. Лимитирующим фак-

Т а б л и ц а 4

Влияние размера частиц угольных сорбентов на сходимость (S_r) и максимально допустимую температуру пиролиза (T_{max}) при определении кадмия и свинца в водных суспензиях сорбентов-концентратов (2.5 мг/мл)

Сорбент	Размер частиц, мкм	Примечание	T_{max} , °C		S_r ($n=5$; $P=0.95$)	
			Cd	Pb	Cd	Pb
I	1–2	Однородность размера зерен	790	1120	0.11	0.12
II	1–2	Преобладает мелкая фракция	770	1170	0.080	0.098
III	1–3	Агрегаты	720	1020	0.072	0.089
IV	2–3	Образование агрегатов	720	1020	0.18	0.17
V	300–500	Крупные частицы характерной формы, свежие поверхностно активные сколы	820	1120	0.20	0.18
VI	1–2	Преобладает фракция мелких частиц	710	1010	0.045	0.067

тором при выборе сорбентов для концентрирования и выделения Cd (II) и Pb (II) является чистота сорбента. Основной вклад в сходимость результатов измерения вносит размер и структура частиц сорбента, их фракционный состав. Показана необходимость стабилизации суспензий сорбентов-концентратов при их электротермическом атомно-абсорбционном анализе.

РЕЗЮМЕ. Досліджено фактори, що впливають на метрологічні характеристики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення свинцю(II) та кадмію(II) у суспензіях сорбентів.

SUMMARY. The factors influencing on the metrological characteristics of hyphenated sorption-atomic-absorption determination of lead (II) and cadmium (II) in sorbents slurries were investigated.

1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. -М.: Химия, 1988.

2. Полянский Н.Г. Аналитическая химия свинца. -М.: Наука, 1986.
3. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. -М.: Наука, 1973.
4. Седых Э.М., Мясоедова Г.В., Ишмиярова Г.Р., Касимова О.Г. // Журн. аналит. химии. -1990. -**45**, № 10. -С. 1895—1903.
5. Львов Б.В., Рябчук Г.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. -1980. -**33**, № 6. -С. 1013—1018.
6. Мехмет Яман // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 5. -С. 513—516.
7. Орешкин В.Н., Малофеева Г.И., Внуковская Г.Л. и др. // Там же. -1986. -**41**, № 3. -С. 481—485.
8. Ширяева О.А., Колонина Л.Н., Владимирская И.Н. и др. // Там же. -1982. -**37**, № 2. -С. 281—284.
9. Трофимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.Н. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 1. -С. 34—37.
10. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. -М.: Недра, 1983.
11. Львов Б.В., Николаев В.Г., Норманн Е.А. и др. // Журн. аналит. химии. -1989. -**4**, № 5. -С. 802—809.
12. Романов С.Н., Шевчук И.А. // Там же. -2006. -**61**, № 5. -С. 513—517.

Донецкий национальный университет
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк

Поступила 31.01.2007

УДК 543.2+542.61+611.185.1

С.А. Куличенко, В.А. Дорошук, О.И. Федорчук

ЛИОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛ-ИНДУЦИРОВАННЫХ МИЦЕЛЛЯРНЫХ ФАЗ НЕИОННОГО ПАВ ОП-10

Изучены состав и лиофильные свойства мицеллярных фаз, образующихся нагреванием индивидуальных растворов неионного поверхностно-активного вещества ОП-10 и при введении гидротропных добавок. Исследовано влияние фенола на параметры фазового расслоения в системе. Показана возможность целенаправленного регулирования лиофильных свойств мицеллярных фаз неионных поверхностно-активных веществ для их эффективного использования в целях концентрирования субстратов различной природы.

Предварительное концентрирование является важным этапом аналитического цикла при определении микрокомпонентов в реальных объектах. Наиболее изученными и используемыми являются экстракционные и сорбционные методы концентрирования [1]. Оба метода основаны на межфазном распределении субстрата, причем, в большинстве случаев, одной из фаз является вода. Важным фактором, определяющим эффективность и избирательность концентрирования, являются лиофильные свойства принимающей органической фазы или сор-

бента [2]. Наиболее распространенной в практике анализа является традиционная экстракция органическими растворителями. Помимо очевидных преимуществ, традиционная экстракция имеет и ряд недостатков — невысокие коэффициенты абсолютного концентрирования, токсичность используемых растворителей, невозможность концентрирования ионных форм субстратов, определенные ограничения при работе с биоматериалами [2].

Удобной и рациональной альтернативой традиционной экстракции растворителями выступа-

© С.А. Куличенко, В.А. Дорошук, О.И. Федорчук, 2008

ет интенсивно развивающаяся в последние годы мицеллярная экстракция микрокомпонентов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения [3—5]. Мицеллярная экстракция существенно улучшает основные параметры концентрирования, открывает возможность извлечения "заряженных" форм неорганических и органических субстратов различной гидрофобности [6—9].

Растворимость НПАВ в воде обусловлена образованием системы водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды. Разрушение таких связей приводит к фазовому расслоению в системе. При этом образуются мицеллярная фаза НПАВ и водно-мицеллярный раствор с концентрацией неионного ПАВ, близкой к критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В целях концентрирования используется мицеллярная фаза НПАВ [10]. На практике применяются несколько способов разрушения гидратной оболочки НПАВ и стимулирования фазообразования: нагревание растворов, введение электролитов, кислот и гидротропов [11—14]. При этом в качестве гидротропов наиболее часто используют фенол и его производные. Фенол-индуцированная мицеллярная экстракция обнаруживает свои преимущества при концентрировании легко гидролизующих ионов металлов, летучих органических субстратов, лабильных биоматериалов [5].

Рациональное и эффективное применение метода требует понимания основных закономерностей поведения НПАВ в растворах в присутствии модифицирующих добавок фенола, их влияния на основные характеристики системы и лиофильные свойства образующихся мицеллярных фаз.

Эффективность мицеллярно-экстракционных систем определяется комплексом параметров: приемлемыми значениями температуры помутнения (T_n); коэффициентом абсолютного концентрирования (соотношение объемов водной и мицеллярных фаз, $K = V_{\text{вф}}/V_{\text{мф}}$), сбалансированностью лиофильных свойств мицеллярной фазы НПАВ и субстрата. Последний фактор представляется доминирующим и наименее исследованным.

Фенол-индуцированные мицеллярные фазы состоят из неионного ПАВ, фенола и воды. Поэтому их лиофильность можно оценить с помощью мольного соотношения составляющих компонентов или расчетом эффективных чисел гидратации (χ_g), передающих число молекул воды, приходящихся на один атом кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ в фазе.

Цель данной работы — изучение влияния осно-

вных экспериментальных условий на состав и лиофильные свойства формирующихся в присутствии фенола мицеллярных фаз неионного ПАВ ОП-10.

В качестве НПАВ использовали препарат полиоксиэтилированного алкилфенола ОП-10 со средней степенью оксиэтилирования $m=10-12$ производства ЗТoS (Ивано-Франковск, Украина), содержание основного вещества в котором составляло менее 98.5 %. Использовали фенол квалификации ч.д.а. Растворы НПАВ и фенола готовили растворением точной навески препаратов в дистиллированной воде.

Охлажденные до 3 °С растворы НПАВ известной концентрации, содержащие все необходимые дополнительные компоненты (фенол, кислота-щелочь), помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативы и нагревали до температуры помутнения. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в баню. Растворы нагревали со скоростью ~ 1 °С/мин. Температуру помутнения растворов фиксировали при появлении характерной опалесценции. Плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды и образующаяся фаза НПАВ собиралась на дне цилиндра. В зависимости от условий время расслоения фаз составляло 30—45 мин. После расслоения фазы разделяли декантацией, доводили объем до 10 мл и измеряли содержание фенола и НПАВ.

Межфазное распределение фенола контролировали рН-метрическим титрованием водной и мицеллярной фазы стандартным раствором щелочи. После титрования фенола измеряли остаточное содержание НПАВ в водной фазе спектрофотометрическим методом по реакции с ассоциатом малахитового зеленого с додецилсульфат-анионом [15].

Кислотность растворов измеряли с помощью рН-метра рН-340. Поглощение растворов при определении остаточного содержания НПАВ в растворах проводили с помощью фотометра КФК-3.

На основании полученных данных в рамках традиционной модели экстракции рассчитывали коэффициент распределения и степень извлечения фенола и ОП-10, а также состав формирующихся мицеллярных фаз. Расчет значений параметров распределения и чисел гидратации проводили с учетом объемов образующихся мицеллярных фаз по формулам, предложенным в [16].

Установлено, что с увеличением концентрации НПАВ температура помутнения растворов ОП-10 понижается. Так, при изменении концентрации ОП-10 с 0.5 до 5 % величина T_n снижается с 77 до 69 °С. При этом концентрационная зависимость объема формирующихся мицеллярных фаз ($V_{\text{мф}}$) имеет

восходящий вид и при аналогичном изменении концентрации НПАВ величина $V_{мф}$ возрастает с 0.2 до 3.0 мл (табл. 1). Примечательно, что при $C_{НПАВ} = 3\%$ ход обсуждаемой зависимости преломляется. С нашей точки зрения, это свидетельствует о фазовых перегруппировках в системе. Так, в растворах ПАВ можно регистрировать несколько критических концентраций (ККМ₁, ККМ₂ и т.д.), ответственных за последовательные фазовые перестройки образующихся в системе мицеллярных агрегатов [17]. Фазовые перестройки в исходном растворе ОП-10 могут сказываться на строении формирующихся при помутнении мицеллярных фаз и изменять ход кривых $V_{мф} = f(C_{НПАВ})$.

Т а б л и ц а 1

Зависимость объемов мицеллярных фаз и предельных значений коэффициентов абсолютного концентрирования микропримесей от концентрации НПАВ ($V_0 = 10$ мл)

$C_{НПАВ}, \%$	$V_{мф}$	$K = V_{вф}/V_{мф}$
0.5	0.2	49
1.0	0.6	16
1.5	0.9	10
2.0	1.2	7.3
2.5	1.5	5.7
3.0	1.7	4.9
4.0	2.4	3.2
5.0	3.0	2.3

Объем фаз НПАВ в методе мицеллярной экстракции определяет эффективность абсолютного концентрирования. Максимальный коэффициент концентрирования из 10 мл пробы достигается при использовании 0.5 %-х растворов НПАВ, что указывает на целесообразность применения разбавленных растворов ОП-10 в целях концентрирования.

Установлено, что при увеличении концентрации ОП-10 в исходном растворе с 0.5 до 5 % рассчитанные значения эффективных чисел гидратации находятся в интервале 17—16 с локальным минимумом при $C_{НПАВ} = 3\%$. Примечательно, что экстремумы зависимостей $\mu_{НПАВ} = f(C_{НПАВ})$ и $\mu_{H_2O} = f(C_{НПАВ})$ (максимум и минимум соответственно) также регистрируются при $C_{НПАВ} = 3\%$ (рис. 1). Формирующаяся фаза содержит большое количество воды (>99 %) и высказанное суждение о существенном влиянии содержания воды в фазе на ее лиофильные свойства представляется обоснованным. При этом рассчитанные значения ЧГ сравнительно невелики, ло-

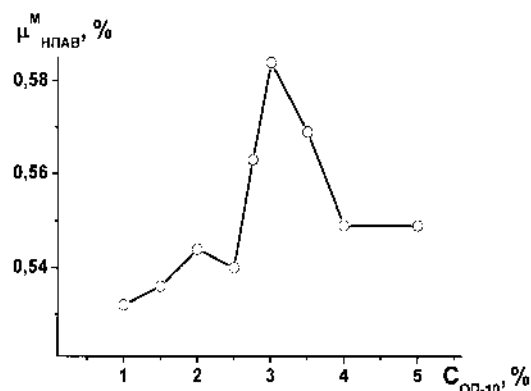


Рис. 1. Зависимость мольной доли (%) ОП-10 в мицеллярной фазе после фазового разделения от концентрации НПАВ в исходном растворе

гичны и соответствуют имеющимся в литературе представлениям о гидратации мицеллярных фаз при температуре помутнения [16, 18].

Совпадение экстремумов зависимостей $V_{мф}$, ЧГ, $\mu_{НПАВ}$ и μ_{H_2O} от содержания НПАВ в исходном растворе может служить дополнительным доказательством фазовых перестроек при $C_{НПАВ} = 3\%$.

При введении фенола в растворы ОП-10 наблюдается резкое снижение температуры помутнения в системе. При этом фазообразование можно наблюдать при комнатной температуре. Зависимости $T_{п} = f(C_{НПАВ})$ состоят из двух фрагментов: близкой к линейной ($r = 0.97—0.99$) ниспадающей ветви и нижнего плато. Так, введение 1.0 % фенола в 0.5 %-й раствор ОП-10 снижает температуру помутнения до 3 °С. Такое значительное понижение $T_{п}$ открывает дополнительные возможности для концентрирования биоматериалов.

Понижение температуры помутнения в присутствии фенола объясняется разрушением гидратной оболочки полиоксиэтиленовой цепи НПАВ, увеличением степени ее насыщения фенолом и образованием более гидрофобных фенолсодержащих аддуктов. При этом для разных концентраций НПАВ кривые зависимостей $T_{п} = f(C_{Ph-OH})$ мало различимы. Вместе с этим аналогичные зависимости в координатах $T_{п} = f(C_{Ph-OH}/C_{НПАВ})$ характеризуются различными тангенсами угла наклона.

Установлено, что небольшие добавки фенола на объем формирующейся фазы ОП-10 практически не влияют. Так, при изменении концентрации фенола в интервале 0.15—0.75 % объем мицеллярных фаз ОП-10 остается постоянным. Дальнейшее увеличение содержания гидротропа приводит к резкому увеличению значений $V_{мф}$. Примечательно, что концентрация фенола, при которой наблюдается

увеличение объема формирующихся мицеллярных фаз, соответствует выходу зависимости $T_{\text{п}}=f(C_{\text{НПАВ}})$ на нижнее плато.

Зависимости $T_{\text{п}}$ и $V_{\text{мф}}=f(C_{\text{НПАВ}})$ при постоянном содержании фенола в растворе имеют восходящий вид. Так, с увеличением содержания НПАВ в исходном растворе от 0.5 до 2 % температура фазообразования резко возрастает с 22 до 70 °С, а объем мицеллярной фазы увеличивается с 0.3 до 1.6 мл (рис. 2). Логично, что увеличение доли неионного ПАВ в системе нивелирует влияние гидротропной добавки фенола и параметры фазообразования возвращаются к показателям чистых растворов НПАВ.

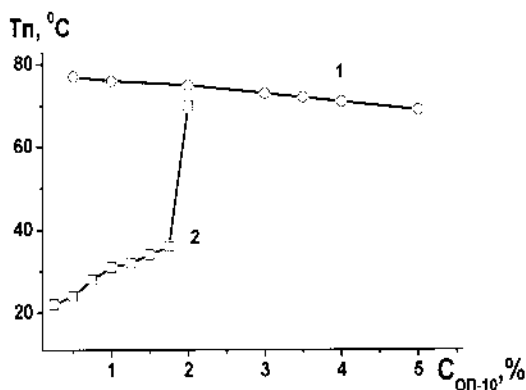


Рис. 2. Зависимость температуры помутнения от концентрации НПАВ в индивидуальных растворах ОП-10 (1) и в присутствии фенола (2). $C_{\text{Ph-OH}}=0.5\%$ (2).

В растворах индивидуального ОП-10 изменение pH в интервале 0.5—11 не приводит к значительному изменению температуры помутнения и объемов формирующихся мицеллярных фаз (рис. 3). Дальнейшее повышение pH растворов приводит к уменьшению значений $T_{\text{п}}$ и $V_{\text{мф}}$, что объясняется деградацией полиоксиэтильной цепи НПАВ в сильнощелочной среде [10].

Температура помутнения растворов ОП-10 в присутствии фенола при изменении кислотности в интервале pH 0.5—9 также практически не изменяется. Однако при pH > 9 значение $T_{\text{п}}$ резко возрастает и приближается к температуре помутнения в растворах индивидуального НПАВ (рис. 3). Значение pH максимума дифференциальной зависимости $dT_{\text{п}}/dpH=f(pH)$ соответствует эффективному значению pK_a фенола в растворах НПАВ.

Полученные результаты показывают, что ответственной за гидротропное действие фенола является его молекулярная форма и понижение $T_{\text{п}}$ в изучаемых системах можно объяснить образованием водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и водородом гидроксо-

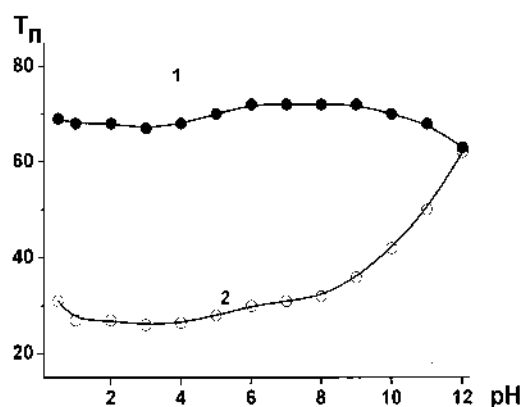


Рис. 3. Зависимость температуры помутнения растворов ОП-10 от pH в отсутствие (1) и в присутствии (2) добавок фенола. $C_{\text{НПАВ}}=1.0\%$ (1,2); $C_{\text{Ph-OH}}=0.5\%$ (2).

группы фенола. Следует отметить, что зависимость объема формирующихся мицеллярных фаз от кислотности растворов имеет вид, схожий с аналогичной зависимостью для индивидуальных растворов ОП-10.

Установлено, что введение в исследованные системы фенола уменьшает гидратацию мицеллярных фаз НПАВ (табл. 2). Так, 0.75 %-е добавки фенола снижают значения χ_g образованных из 1- и 1.5 %-х растворов фаз НПАВ приблизительно до 12 и 10 соответственно. При этом изменение содержания фенола в системе на гидратацию мицеллярной фазы влияет мало. С другой стороны, увеличение концентрации НПАВ в исходном растворе приводит к постепенному уменьшению эффективных чисел гидратации (рис. 4). Так, возрастание содержания НПАВ с 0.5 до 1.5 % снижает рассчитанные значения χ_g практически в два раза.

Гидрофобизирующее влияние гидротропа представляет дополнительные возможности по регулированию лиофильных свойств мицеллярных фаз ОП-10 и расширяет возможности применения фе-

Т а б л и ц а 2

Зависимость чисел гидратации мицеллярных фаз ОП-10 от концентрации фенола

$C_{\text{Ph-OH}}, \%$	Числа гидратации	
	$C_{\text{НПАВ}}=1.0\%$	$C_{\text{НПАВ}}=1.5\%$
0	17.0	16.9
0.15	13.5	12.4
0.25	13.9	10.1
0.50	12.5	10.1
0.75	11.8	10.0

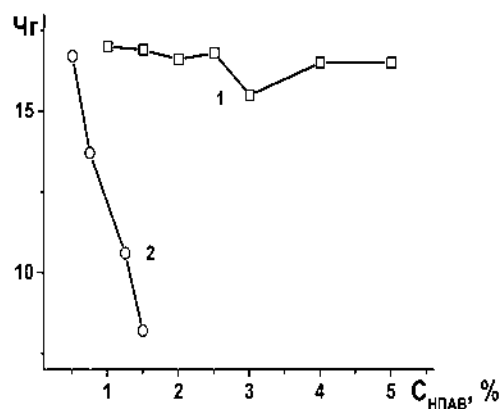


Рис. 4. Зависимость чисел гидратации образующейся мицеллярной фазы от концентрации НПАВ в исходном растворе в отсутствие (1) и в присутствии (2) фенола. $C_{\text{Ph-OH}} = 0.5 \%$ (2).

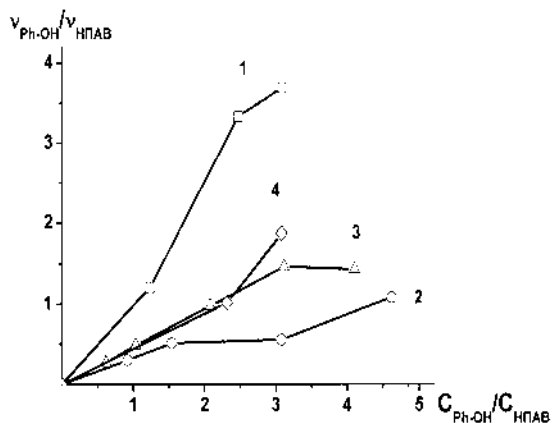


Рис. 5. Зависимость мольного соотношения фенола и НПАВ в мицеллярной фазе от соотношения концентраций фенола и НПАВ в исходном растворе. $C_{\text{НПАВ}} = 0.5$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 % (4).

нол-индуцированной мицеллярной экстракции для концентрирования гидрофобных субстратов.

Интересно, что рассчитанные значения Чг мицеллярных фаз хорошо коррелируют с температурой помутнения соответствующих растворов и зависимости $\text{Чг} = f(T_{\text{п}})$ имеют линейный характер. Так, для систем с постоянной концентрацией НПАВ возрастание $T_{\text{п}}$ соответствует увеличению гидратации мицеллярных фаз. С другой стороны, при проведении экспериментов в условиях постоянства содержания фенола зависимости $\text{Чг} = f(T_{\text{п}})$ имеют ниспадающий характер.

В работе установлен состав мицеллярных фаз, формирующихся в растворах ОП-10 в присутствии фенола. Показано, что с увеличением концентрации фенола в исходном растворе его содержание в мицеллярной фазе возрастает. Интересно, что при малых

концентрациях НПАВ величина мольного отношения фенола и НПАВ в мицеллярной фазе ($V_{\text{Ph-OH}}/V_{\text{НПАВ}}$) близка к аналогичному соотношению компонентов в исходном растворе (рис. 5, кривая 1). Однако при увеличении содержания ОП-10 в растворе наблюдается уменьшение величины $V_{\text{Ph-OH}}/V_{\text{НПАВ}}$ в формируемых фазах. Следовательно, состав мицеллярных фаз НПАВ определяется как абсолютными концентрациями гидротропа и НПАВ в исходном растворе, так и их соотношением.

Установлено, что с увеличением содержания неионного ПАВ в системах с постоянной концентрацией фенола мольная доля фенола в мицеллярной фазе уменьшается, а зависимость $V_{\text{Ph-OH}}/V_{\text{НПАВ}} = f(C_{\text{НПАВ}})$ имеет ниспадающий вид с выходом на плато при $V_{\text{Ph-OH}}/V_{\text{НПАВ}} = 1$. Примечательно, что при варьировании концентраций фенола и НПАВ в растворе значение $V_{\text{Ph-OH}}/V_{\text{НПАВ}}$ в мицеллярной фазе, соответствующее степени оксиэтилирования НПАВ (m), не достигается.

При обсуждении свойств системы в рамках модели классического распределения можно констатировать, что с увеличением содержания фенола в исходном растворе постоянство параметров его межфазового распределения (степени извлечения и коэффициентов распределения) не наблюдается. Так, при $C_{\text{НПАВ}} = 2 \%$ возрастание концентрации фенола до 0.75 % приводит к понижению значений R и D с 0.6 до 0.2 и с 17.1 до 10.3 соответственно (табл. 3). При этом с возрастанием исходной концентрации НПАВ степень извлечения фенола увеличивается, что обусловлено возрастанием объемов формируемых мицеллярных фаз. Однако рассчитанные значения коэффициентов распределения фенола понижаются.

Изменение классических параметров распределения в мицеллярно-экстракционной системе может объясняться изменением природы субстрата, принимающей фазы или химическими взаимодействиями между ними. Непостоянство параметров распределения фенола в изучаемой системе указывает, с нашей точки зрения, на доминирующую роль химических взаимодействий, из которых гидрофобные взаимодействия представляются наиболее значимыми. При этом применение модели классического распределения без учета процессов гидрофобного связывания не позволяет прогнозировать изменение свойств формирующихся мицеллярных фаз.

Таким образом, нами изучены состав и лиофильные свойства мицеллярных фаз, образующихся при нагревании индивидуальных растворов неионного ПАВ ОП10 и при введении гидротропных добавок фенола. Исследовано распре-

Т а б л и ц а 3

Зависимость степени извлечения (R) и коэффициента распределения (D) фенола при изменении концентрации фенола и НПАВ в исходном растворе

$C_{\text{Ph-OH}}, \%$	$C_{\text{НПАВ}} = 0.5 \%$		$C_{\text{НПАВ}} = 1.0 \%$		$C_{\text{НПАВ}} = 1.5 \%$		$C_{\text{НПАВ}} = 2.0 \%$	
	R	D	R	D	R	D	R	D
0.15	—	—	0.3	8.4	0.4	9.5	—	—
0.25	0.20	13	0.3	8.4	0.4	10	0.6	17
0.50	0.15	8.9	0.2	4.3	0.4	10	0.5	12
0.75	0.12	7.0	0.1	3.6	0.5	14	0.2	10

деление НПАВ и фенола между водной и формирующимися мицеллярными фазами. Установлены закономерности изменения гидратации мицеллярных фаз при изменении содержания НПАВ и гидротропа в исходном растворе. Возможность рационального регулирования лиофильных свойств мицеллярных фаз может быть использована в анализе для повышения эффективности концентрирования субстратов различной гидрофобности.

РЕЗЮМЕ. Досліджено склад та ліофільні властивості мицелярних фаз, що утворюються при нагріванні індивідуальних розчинів неіонної поверхнево-активної речовини (НПАВ) ОП-10 та при введенні гідротропних добавок. Вивчено вплив фенолу на параметри фазового розшарування в системі. Показано можливість цілеспрямованого регулювання ліофільних властивостей мицелярних фаз НПАВ для їх ефективного використання з метою концентрування субстратів різної природи.

SUMMARY. The content and lyophilic properties of the micellar phases formed at heating from solutions of the individual nonionic surfactant OP-10 and in the presence of hydrotropic agents were studied. The influence of phenol additions on the phase separation in the system was observed. The ability of the rational regulation of the lyophilic properties of surfactant-rich phases for the effective preconcentrating procedures was shown.

1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1988.
2. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. -Л.: Химия, 1991.

3. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2002. -57, № 10. -С. 1018—1028.
4. Quina F.H., Hinze W.L. // Ind. Eng. Chem. Res. -1999. -38, № 11. -P. 4150—4168.
5. Hinze W.L., Pramauro E. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. -1993. -24, № 2. -P. 133—177.
6. Li Y., Hu B., Jiang Z. // Anal. Chim. Acta. -2006. -576, № 2. -P. 207—214.
7. Tang A., Ding G., Yan X. // Talanta. -2005. -67, № 5. -P. 942—946.
8. Maranhão T., Borges D., da Veiga M., Curtius A. // Spectrochim. Acta. Pt B: Atomic Spectroscopy. -2005. -60, № 5. -P. 667—672.
9. Donati G.L., Nascences C.C., Nogueira Aю et al. // Microchem. J. -2006. -82, № 2. -P. 189—195.
10. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. -М.: Химия, 1982.
11. Zhao G., Chen S.B. // Langmuir. -2006. -22. -P. 9129—9134.
12. Wang Z., Zhao F., Li D. // Colloids Surfaces. -2003. -216, № 1—3. -P. 207—214.
13. Briganti G., Puvvada S., Blankschtein D. // J. Phys. Chem. -1991. -95, № 22. -P. 8989.
14. Беширова О.И., Дорошук В.О., Куличенко С.А. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2006. -43. -С. 39—41.
15. Сухан В.В., Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1991. -34, № 6. -С. 41—44.
16. Куличенко С.А., Дорошук В.О. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2002. -38. -С. 20—24.
17. Сердюк А.И., Кучер Р.В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. -К.: Наук. думка, 1987.
18. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. // J. Colloid Interface Sci. -2006. -299, № 1. -P. 403.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 02.03.2007