

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 74
март
2008

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

ОСАДЧА О.В., ТРУНОВА О.К. Змішанолігандні біметальні комплексонати міді (II) та кобальту (II)	3
ФАЙДЮК Н.В., ІВАНЕНКО О.П., КОМΠΑНИЧЕНКО Н.М., САВЧУК Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Поведінка трифторидів лантану, самарію, гадолінію в евтектичному розплаві фторидів літію та натрію	8
РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БІЛЯКОВ В.М. Перенесення йонів Cr (VI) через систему неорганічний іоніт—полімерна мембрана під дією градієнта потенціалу	10
КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА О.В., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Вплив оксиду заліза (III) на ступінь стабілізації Y-ZrO ₂	14
КРАМАРЕНКО О.В., ОВЧАР О.В. Вплив хімічного складу на мікроструктуру та діелектричні властивості систем Ba ₃ Co _{1+x} Nb ₂ O ₉ та Ba _{3+3x} CoNb ₂ O ₉ зі структурою перовскіту	17
СОЛОПАН С.О., В'ЮНОВ О.І., ТОЛСТОЛИТКІН О.І. Композиційні структури на основі сегнетоелектричних і феромагнітних фаз	20
МІЩУК Д.О., В'ЮНОВ О.І. Вплив концентрації вакансій на релаксаторні властивості складних ніобатів лужних і лужно-земельних елементів	23
ГАВРИЛЕНКО О.М., СОЛОВІЙОВА К.Д. Структурні особливості літійвмісних сполук на основі цирконату стронцію	27

Електрохімія

САВЧУК А.В., КОЧЕТОВА С.А., БУРЯК М.І., ТУМАНОВА Н.Х. Механізм та кінетика розчинення та осадження родію під час електролізу в розплаві карбамід—NH ₄ Cl	31
КОЛОМИЦЕВ Д.В., ПАНОВ Е.В., МАЛЬОВАНІЙ С.М. Електродні реакції в системі фері-фероціанід калію на фоні 1 М KSCN на допованому керамічному SnO ₂ -електроді	33
ВОРОНИНА А.Б., НОВОСЕЛОВА І.А., КОЗІН В.Х., ОМЕЛЬЧУК А.О. Імплантація вуглецю і бору в електродну матрицю з сольових розтопів	37
БЕРЕЗОВСЬКА Г.В., ПІРСЬКИЙ Ю.К., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Гексаметилендіамінтетраоцтові гомоядерні комплекси 3d-металів як прекурсори електрокаталізаторів відновлення кисню	41
ГРОМОВА В.А., ЯПОНЦЕВА Ю.С., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С., ДИКУСАР А.І. Електроосадження сплавів Co—Mo з цитратно-пірофосфатного електроліту	44
БИК С.В., БЕРСІРОВА О.І., КУБЛАНОВСЬКИЙ В.С. Вплив етилендіаміну на процес розчинення срібла у диціаноаргентатному електроліті	48
КОВАЛЕНКО І.В., ЧЕРНЕНКО Л.В., ХАЙНАКОВ С.А., ЛИСІН В.І., АНДРІЙКО О.О. Синтез та електрохімічні властивості нанодисперсного діоксиду титану	52
ФОМАНЮК С.С., КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г.Я., ЗАЙЧЕНКО В.М. Електрохромні властивості і наноструктура аморфних плівок оксиду вольфраму	55
СЛОБОДЯНЮК І.О., РУСЕЦЬКИЙ І.А., КОЛБАСОВ Г.Я., ЩЕРБАКОВА Л.Г., СОЛОНІН Ю.М. Фотоелектрохімічна система для акумулювання водню на основі селеніду кадмію і сплаву LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	58
СТАДНИК О.О., ВОРОБЕЦЬ В.С., КОЛБАСОВ Г.Я. Фотоелектрохімічні та електрокаталітичні властивості нанодисперсних сполук на основі оксидів кобальту, синтезованих електрохімічним методом	61

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ОСАДЧАЯ Е.В., ТРУНОВА Е.К. Смешанолигандные биметалльные комплексоны меди (II) и кобальта (II)	3
ФАЙДЮК Н.В., ИВАНЕНКО А.П., КОМПАНИЧЕНКО Н.М., САВЧУК Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Поведение трифторидов лантана, самария, гадолиния в эвтектическом расплаве фторидов лития и натрия	8
РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЕЛЯКОВ В.Н. Перенос ионов Cr (VI) через систему неорганический ионит—полимерная мембрана под действием градиента потенциала	10
КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА Е.В., ВЬЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Влияние оксида железа (III) на степень стабилизации Y-ZrO ₂	14
КРАМАРЕНКО А.В., ОВЧАР О.В. Влияние химического состава на микроструктуру и диэлектрические свойства систем Ba ₃ Co _{1+x} Nb ₂ O ₉ и Ba _{3+3x} CoNb ₂ O ₉ со структурой перовскита	17
СОЛОПАН С.А., ВЬЮНОВ О.И., ТОЛСТОЛЫТКИН А.И. Композиционные структуры на основе сегнетоэлектрических и ферромагнитных фаз	20
МИЩУК Д.О., ВЬЮНОВ О.И. Влияние концентрации вакансий на релаксационные свойства сложных ниобатов щелочных и щелочно-земельных элементов	23
ГАВРИЛЕНКО О.М., СОЛОВЬЕВА Е.Д. Структурные особенности литийсодержащих соединений на основе цирконата стронция	27

Электрохимия

САВЧУК А.В., КОЧЕТОВА С.А., БУРЯК Н.И., ТУМАНОВА Н.Х. Механизм и кинетика растворения и осаждения родия в процессе электролиза в расплаве карбамид—NH ₄ Cl	31
КОЛОМЫЩЕВ Д.В., ПАНОВ Э.В., МАЛЕВАННЫЙ С.М. Электродные реакции в системе ферри-ферроцианид калия на фоне 1 М KCl на допированном керамическом SnO ₂ -электроде	33
ВОРОНИНА А.Б., НОВОСЕЛОВА И.А., КОЗИН В.Ф., ОМЕЛЬЧУК А.А. Имплантация углерода и бора в электродную матрицу из солевых расплавов	37
БЕРЕЗОВСКАЯ А.В., ПИРСКИЙ Ю.К., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Гексаметилендиаминтетраацетатные гомоядерные комплексы 3d-металлов как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода	41
ГРОМОВА В.А., ЯПОНЦЕВА Ю.С., КУБЛАНОВСКИЙ В.С., ДИКУСАР А.И. Электроосаждение сплавов Co—Mo из цитратно-пирофосфатного электролита	44
БЫК С.В., БЕРСИРОВА О.Л., КУБЛАНОВСКИЙ В.С. Влияние этилендиамина на процесс растворения серебра в дицианоаргентатном электролите	48
КОВАЛЕНКО И.В., ЧЕРНЕНКО Л.В., ХАЙНАКОВ С.А., ЛЫСИН В.И., АНДРИЙКО А.А. Синтез и электрохимические свойства нанодисперсного диоксида титана	52
ФОМАНЮК С.С., КРАСНОВ Ю.С., КОЛБАСОВ Г.Я., ЗАЙЧЕНКО В.Н. Электрохромные свойства и наноструктура аморфных пленок оксида вольфрама	55
СЛОБОДЯНЮК И.А., РУСЕЦКИЙ И.А., КОЛБАСОВ Г.Я., ЩЕРБАКОВА Л.Г., СОЛОНИН Ю.М. Фотоэлектрохимическая система для аккумулирования водорода на основе селенида кадмия и сплава LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	58
СТАДНИК О.А., ВОРОБЕЦ В.С., КОЛБАСОВ Г.Я. Фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства нанодисперсных соединений на основе оксидов кобальта, синтезированных электрохимическим методом	61

Contents № 3

Inorganic and Physical Chemistry

OSADCHA Ye.V., TRUNOVA Ye.K. The mixed ligand bimetallic complexonates of copper (II) and cobalt (II)	3
FAIDYUK N.V., IVANENKO A.P., KOMPANICHENKO N.M., SAVCHUK R.M., OMELCHUK A.O. Behaviour of lanthanum, samarium and gadolinium trifluorides in the eutectic melt of the lithium and sodium fluorides	8
ROZHDESTVENSKAYA L.M., DZYAZKO Yu.S., BELYAKOV V.N. Transport of Cr(II) ions through system of inorganic ion exchanger — polymeric membrane under potential gradient	10
KRAVCHYK K.V., PASHKOVA Ye.V., V'YUNOV O.I., BELOUS A.G. Effect of iron (III) oxide on the stabilization degree of Y-ZrO ₂	14
KRAMARENKO A.V., OVCHAR O.V. Influence of nonstoichiometry on microstructure and dielectric properties of Ba ₃ Co _{1+x} Nb ₂ O ₉ and Ba _{3+3x} CoNb ₂ O ₉ with perovskite structure	17
SOLOPAN S.A., V'YUNOV O.I., TOLSTOLYTKIN A.I. Composite structures based on ferroelectric and ferromagnetic phases	20
MISCHUK D.O., V'YUNOV O.I. Effect of vacancy concentration on the relaxor properties of complex niobates of alkaline and alkaline-earth elements	23
GAVRILENKO O.M., SOLOVYOUVA Ye.D. Structural peculiarities of lithium-containing compounds on the basis of strontium zirconate	27

Electrochemistry

SAVCHUK A.V., KOCHETOVA S.A., BURYAK N.I., TUMANOVA N.Kh. Mechanism and kinetic of rhodium electrodisolution and deposition in carbamide—chloride melt	31
KOLOMYTSEV D.V., PANOV E.V., MALYOVANYI S.M. Electrochemical reaction in ferro/ferri-cyanide system on doped ceramic SnO ₂ electrode	33
VORONINA A.B., NOVOSELOVA I.A., KOZIN V.F., OMELCHUK A.A. Boron and carbon implantation into electrode matrix from saline melts	37
BEREZOVSKAYA A.V., PIRSKYI Yu.K., KUBLANOVSKYI V.S. Hexamethylenediaminetetraacetic homonuclear complexes of 3d-metals as electrocatalysts for oxygen reduction	41
GROMOVA V.A., YAPONTSEVA Yu.S., KUBLANOVSKYI V.S., DIKUSAR A.I. Electrodeposition of Co—Mo alloys from citrate-pyrophosphate electrolyte	44
BYK S.V., BERSIROVA O.L., KUBLANOVSKYI V.S. Influence of ethylenediamine on process of dissolution of silver in ditsianoargentate electrolyte	48
KOVALENKO I.V., CHERNENKO L.V., KHAINAKOV S.A., LISIN V.I., ANDRIKO A.A. Synthesis and electrochemical properties of nanosized titan dioxide	52
FOMANUK S.S., KRASNOV Yu.S., KOLBASOV G.Ya., ZAICHENKO V.N. Electrochromic properties and nanostructure of amorphous tungsten oxide	55
SLOBODYANYUK I.A., RUSETSKII I.A., KOLBASOV G.Ya., SHCHERBAKOVA L.G., SOLONIN Yu.M. Photoelectrochemical system for hydrogen accumulation on a basis selenide cadmium and alloy LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	58
STADNIK O.A., VOROBETS V.S., KOLBASOV G.Ya. Photoelectrochemical and electrocatalytic properties of nanodispersed compounds based on cobalt oxides, synthesized by an electrochemical method	61

В настоящем номере представлены статьи по материалам ежегодной научной конференции молодых ученых и аспирантов.

УДК 541.49 : 546.56 : 546.73

Е.В. Осадчая, Е.К. Трунова

СМЕШАНОЛИГАНДНЫЕ БИМЕТАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСОНАТЫ МЕДИ (II) И КОБАЛЬТА (II)

Изучены процессы комплексообразования в системе Cu—Co—этилендиаминдиантарная—янтарная кислоты при эквимольном соотношении компонентов и $C_{M(II)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л методом ЭСП. Показано, что при $pH \geq 3.0$ в системе доминируют смешанолигандные биметальные комплексы состава $CuCoH_n edds H_m suc$ ($n = 2-0$; $m = 1, 0$). Рассчитаны константы устойчивости и установлены области их существования в зависимости от pH раствора. Смешанолигандный биметальный комплекс $CuCo eddssuc$ является комплексом свернутого типа с неравноценной координацией центральных атомов с донорными группами лигандов. Ион меди связан с двумя атомами азота и тремя атомами кислорода карбоксильных групп edds, а ион кобальта — с двумя карбоксильными группами янтарата и одной α -COO-группой edds. Координационную сферу иона кобальта до октаэдра дополняют молекулы воды.

Одной из наиболее важных задач современной химии координационных соединений является синтез новых перспективных соединений заданного состава с определенными свойствами. В ее решении существенную роль играют комплексонаты металлов, позволяющие модифицировать физико-химические параметры комплексов, придавая им требуемые свойства и качества. Интерес к таким соединениям обуславливает развитие исследований по разработке новых методов синтеза комплексонатов и поиску факторов, которые влияют на физико-химические характеристики соединений и позволяют целенаправленно изменять эти характеристики.

Комплексы 3d-металлов с этилендиаминдиантарной кислотой (edds, H_4L) изучены достаточно подробно. Показано, что в монокомплексах переходных металлов координация центрального иона осуществляется через два атома азота, атом кислорода α -карбоксильной группы и два атома кислорода β -карбоксильной группы edds, то есть происходит замыкание двух 6-членных циклов с двумя β -карбоксильными группами и пятичленного, включающего атом азота, вторая α -COO-группа участия в координации не принимает, а вакантное место во внутренней координационной сфере занимает молекула воды [1—3]. Таким образом открывается возможность получения на основе монокомплексонатов смешанолигандных комплексов (СЛК). В качестве второго лиганда может выступать менее объемный хелант, функциональные группы которого бу-

дут дополнять внутреннюю координационную сферу центрального атома [4, 5].

С другой стороны, вследствие наличия в молекуле монометальных комплексов некоординированной карбоксильной группы edds, возможно получение гетерометальных комплексов (ГМК), во внутреннюю координационную сферу которых входят один, два или более металлов. В работах [6, 7] показано, что ГМ комплексы 3d-металлов с edds имеют строение искаженного октаэдра, в которых один ион металла связан с NH- и диссоциированными β -карбоксигруппами лиганда, а координационная сфера второго иона металла образована атомами кислорода цепочечных карбоксильных групп и молекулами воды. Указанные выше свойства моно-, смешанных и бигетероядерных комплексонатов позволяют предположить возможность образования устойчивых комплексов, содержащих одновременно два иона металла и два лиганда различной природы.

Цель настоящей работы — изучение процессов комплексообразования ионов меди (II) и кобальта (II) с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами в водных растворах, определение состава и устойчивости образующихся смешанолигандных биметальных комплексов, областей их существования в зависимости от pH растворов.

Для синтеза четырехкомпонентных комплексонатов использовали сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и нитрат кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, янтарную кис-

лоту марки х.ч. Этилендиаминдиантарную кислоту синтезировали по методике [8]. Концентрацию ионов Cu^{2+} и Co^{2+} определяли методом трилонометрического титрования с индикатором мурексид. Растворы edds необходимой концентрации готовили по точно взятой навеске. Исследования в растворах проводили методом электронной спектроскопии при соотношении компонентов 1:1:1:1 и $C_{\text{M(II)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М. Растворитель — вода.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord M-40 в области 50000—11000 см^{-1} .

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения смешанолигандных биметалльных комплексов Cu^{2+} и Co^{2+} с edds и янтарной кислотами в зависимости от pH раствора. В спектрах имеются три полосы поглощения с максимумами 15360, 1956 и 26280 см^{-1} . Первый максимум относится к $d-d$ -переходам иона Cu(II) ($A_{1g} \rightarrow E_g$), второй и третий — обусловлены ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ и ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ переходами иона Co(II) . Разложение указанных полос на Гауссовы составляющие позволило обнаружить, что каждая из этих полос состоит из трех компонентов, значения волновых чисел которых в зависимости от pH раствора приведены в табл. 1.

Наличие трех электронных переходов в спектрах для каждого центрального атома свидетельствует об их октаэдрическом окружении, то есть в смешанолигандном биметалльном комплексе CuCoeddsuc и ион меди, и ион кобальта проявляют координационное число 6. Расстояние между

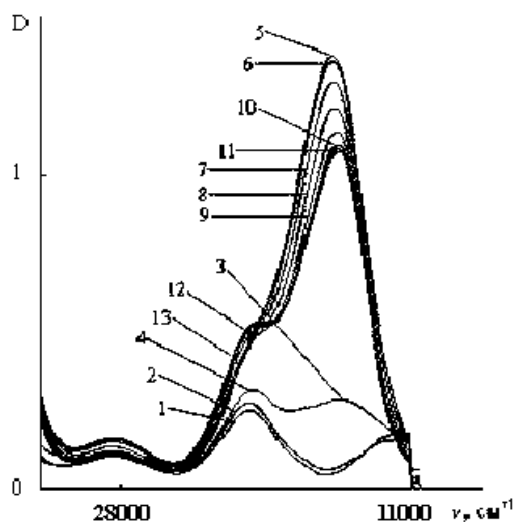


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов комплекса CuCoeddsuc в зависимости от pH: 1 — 0.13; 2 — 0.6; 3 — 0.98; 4 — 1.58; 5 — 2.08; 6 — 2.57; 7 — 2.99; 8 — 3.45; 9 — 3.96; 10 — 4.51; 11 — 4.98; 12 — 5.48; 13 — 6.13.

основными термами для иона Cu^{2+} меньше, чем для иона Co^{2+} и с увеличением pH растворов положение их максимумов изменяется по-разному. Так, в области pH 0.1—3.0 в четырехкомпонентной системе происходит сдвиг основных максимумов в низкочастотную область (26480 $\rightarrow$ 26400; 19480 $\rightarrow$ 19390; 15360 $\rightarrow$ 15040), что свидетельствует об упрочении связей металл—лиганд за счет последовательной депротонизации функциональных групп edds и suc. При pH > 3.0 происходит дальнейшее смещение полосы 15360 см^{-1} в длинноволновую область и увеличение ее интенсивности, что указывает на образование дополнительного числа связей иона Cu(II) с лигандами. Положение максимума в области 26480—26620 см^{-1} , относящегося к $d-d$ -переходам иона Co^{2+} , с ростом pH смещено в коротковолновую область, что связано с ослаблением связей Co-edds . На последний факт указывает и уменьшение интенсивности в ЭСП четырехкомпонентного комплекса полосы 19480 см^{-1} . Вероятно, что с понижением кислотности растворов при образовании смешанолигандного биметалльного комплекса CuCoeddsuc происходит усиление связи Cu-edds , обусловленное размыканием напряженного шестичленного глицинового цикла в Co-edds , и усиление связи Co-suc за счет свободных COO- групп янтарной кислоты.

Признаком образования смешанолигандного биметалльного комплекса CuCoeddsuc свернутого типа является наличие в ЭСП последнего полос поглощения в области характеристического электронного перехода, наиболее чувствительного к изменению окружения центрального атома, а также близость одного из максимумов к положению соответствующего максимума в спектрах монометалльных, смешанолигандных или гетеробиядерных комплексов этих металлов.

Волновые числа основных максимумов поглощения в четырехкомпонентной системе близки к таковым в монометалльных этилендиаминдисуцинатных системах (15200 см^{-1} для Cu edds и 19640, 26200 см^{-1} — для Co edds) и резко отличаются от основных максимумов поглощения сукцинатных комплексов (1200 см^{-1} — Cu suc , 19400 см^{-1} — Co suc) (табл. 2).

Положение основных полос поглощения центральных ионов в четырехкомпонентной системе близки к таковым в гетерометалльной системе, в которой ион Cu^{2+} занимает так называемое внутрисферное положение. Лиганд реализует свою максимальную дентатность именно по отношению к иону меди. Координационная сфера Co^{2+} образована атомами кислорода цепочечных карбокси-

Т а б л и ц а 1

Параметры компонентов спектров поглощения комплекса CuCoeddsuc в зависимости от pH раствора

pH	Ион Cu ²⁺		Ион Co ²⁺	
	Тип перехода	ν , см ⁻¹	Тип перехода	ν , см ⁻¹
0.1	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	11856	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	—
	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13750	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	18063
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	19476, 20994
0.57	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	11626, 12992	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	17997
	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	14507	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19578, 21175
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	17997	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25637, 27185
1.04	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$	12877	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18804
	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	14622	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19825, 21241
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	16269	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25798, 26921
1.55	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13601	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18689
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15281, 17010	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	20138
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25769, 27300
2.07	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13733	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18541
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15198, 16697	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19973
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25653, 27201
2.58	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13733	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18804
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15314, 16697	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	20366
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25489, 27003
3.00	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13848	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18689
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15281, 16812	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	20220
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25538, 27020
3.6	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13651	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$	18574
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15100, 16085	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	20138
			${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25110, 26740
4.00	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13470, 14984	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19018, 20138
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15956, 17125	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25588, 27152
4.51	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	14602	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	18986, 20368
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15462, 16993	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25588, 20020
5.0	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13700	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19018, 20665
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15116, 16993	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25373, 26954
5.5	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13700	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19089, 20204
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	15116, 16664	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25670, 27069
6.0	$A_{1g} \rightarrow T_{2g}$	13157	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$	19087, 20302
	$A_{1g} \rightarrow E_g$	14721, 16450	${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$	25308, 26954

льных групп и молекулами воды. В спектрах четырехкомпонентного комплекса положение термина $A_{1g} \rightarrow E_g$ иона меди практически совпадает с его

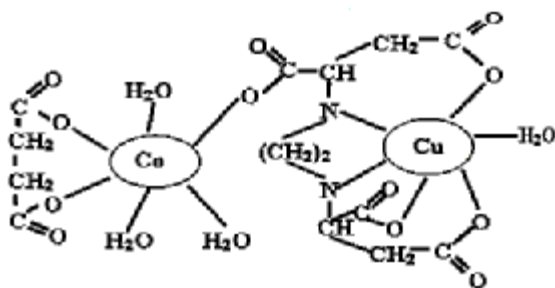
Т а б л и ц а 2

Волновые числа максимумов поглощения в ЭСП меди (II) и кобальта (II) с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами

Форма комплекса	ν , см ⁻¹
Cusuc	12880
Cosuc	12000
Cuedds	15400
Coedds	19880; 26800
Cueddssuc	15000
Coeddssuc	19597; 26967
CuCoedds	15120; 6240
CuCoeddssuc	15120—15080 19480; 26280

положением в комплексе Cuedds, что может свидетельствовать об однотипном окружении Cu²⁺ как в СЛК, так и в комплексе CuCoeddssuc.

Таким образом, анализ ЭСП системы Cu : Co : edds : suc (1:1:1:1) позволяет сделать вывод об образовании в ней смешанолигандного биметального комплекса CuCoeddssuc свернутого типа с неравноценной координацией центральных атомов с донорными группами лигандов. Ион меди связан с двумя атомами азота и тремя атомами кислорода карбоксильных групп edds, а ион кобальта — с двумя карбоксильными группами янтарата и одной α -COO-группой edds. Координационную сферу иона кобальта до октаэдра дополняют молекулы воды. Внутреннюю координационную сферу смешанолигандного гетероядерного комплекса формирует прежде всего этилендиаминдиантарная кислота, а молекула янтарной кислоты дополняет ее до октаэдрического строения диссоциированными карбоксильными группами. Образование комплекса свернутого типа может быть объяснено также большей электротрицательностью и меньшей ионной поляризуемостью иона Cu²⁺ по сравнению с ионом Co²⁺ и большим ионным радиусом последнего, что тоже облегчает возможность образования более прочных связей Cuedds и формированием внутренней координационной сферы четырехкомпонентного комплекса вокруг иона меди:



Для определения протонного состава образующихся четырехкомпонентных комплексов изучалась зависимость изменения величины оптической плотности D от pH (рис. 2). В области pH 0.5—2.0 наблюдается резкое увеличение интенсивности поглощения, при этом кривая имеет разные градиенты наклона по отношению к оси pH, что связано с образованием как минимум двух комплексов раз-

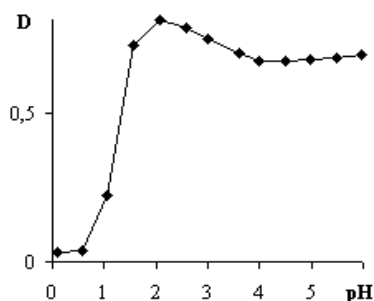


Рис. 2. Изменение величины оптической плотности (D) в системе Cu (II) : Co (II) : edds : suc = 1:1:1:1 от pH.

личного протонного состава. Точка перегиба на кривой $D \rightarrow \text{pH}$ соответствует константе диссоциации COO-групп этилендиаминдиантарной кислоты ($\text{p}K=2.35$), что может свидетельствовать об образовании в сильнокислых растворах монометаллических комплексов с edds. В области pH 2.5—3.5 кривая имеет линейную зависимость, а при pH ≥ 4.0 значения оптической плотности становятся постоянными. Вероятно, при pH 2.5—3.5 в системе образуются смешанолигандные гетерометаллические комплексы разного протонного состава, а в слабкокислых средах лиганды полностью депротонированы и в этих условиях доминирует комплекс состава CuCoLS.

С использованием математической программы CLINP 2.1 [9] были рассчитаны константы устойчивости всех форм комплексов, образующихся в системе Cu (II) : Co (II) : edds : suc = 1:1:1:1 (табл. 3).

Как видно из табл. 3, в эквимольной системе Cu—Co—edds—suc образуются как монометаллические, смешанолигандные, гетерометаллические, так и четырехкомпонентные комплексы, которые до-

минируют в области pH > 3.5 . Значения констант устойчивости смешанолигандных гетеробиядерных комплексов выше констант устойчивости соответствующих им моно- или двойных комплексов, что указывает на образование в комплексе CuCoedds—suc дополнительного числа связей по сравнению с более простыми соединениями. Возрастание констант устойчивости депротонированного комплекса CuCoLS по сравнению с комплексами, содержащими протонированные формы обоих лигандов, связано как с образованием связей центральных атомов с диссоциированными амино-группами edds, так и с "хелатным" эффектом за счет образования устойчивых пятичленных β -аланиновых циклов иона меди с функциональными атомами комплексона.

Близкие значения $\lg K_{\text{уст}}$ комплексов CuCoH₂LS, CuCoL и CuLS (23.01, 24.58 и 24.99 соответственно) свидетельствуют о том, что в четырехкомпонентном комплексе ион меди связан с NH- и COO⁻-группами edds примерно одинаковыми по прочности связями. Более высокое значение $\lg K_{\text{уст}}$ CuCoHLS связано с участием в координации второй аминогруппы комплексона. Значительно большее значение $\lg K_{\text{уст}}$ комплекса CuCoLS относительно средних двойных или тройных комплексов связано с участием в координации с ионом Co²⁺ диссоциированных карбоксильных групп янтарной кислоты.

На основании значений констант устойчивости построены диаграммы распределения разных комплексных форм в системе Cu (II) : Co (II) : edds : suc = 1:1:1:1 в зависимости от pH растворов (рис. 3). Из диаграмм видно, что образование смеша-

Т а б л и ц а 3

Значения констант устойчивости и области существования комплексов в системе Cu (II)—Co (II)—edds—suc

Форма комплекса	$\lg K_{\text{уст}}$	Область pH
CoS	7.39	0.5—1.7
CoL	14.00	0.5—1.7
CuL	17.13	0.5—2.5
CuHLS	19.56	0.5—2.5
CoLS	20.44	0.5—2.0
CuCoL	24.58	1.0—3.7
CuLS	24.99	2.0—4.0
CuCoH ₂ LHS	20.03	1.0—4.5
CuCoH ₂ LS	23.01	2.8—4.3
CuCoHLS	27.90	> 3.0
CuCoLS	31.90	> 3.5

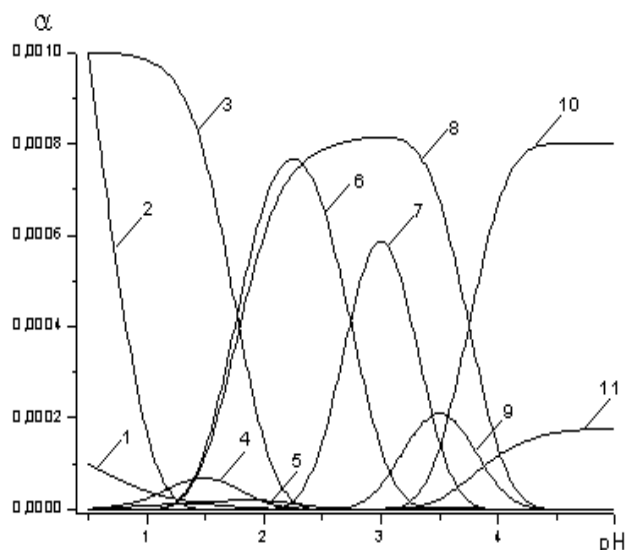


Рис. 3. Диаграмма распределения комплексных форм в системе Cu(II):Co(II):edds:suc = 1:1:1:1 от pH: 1 – CoS; 2 – CoL; 3 – CuL; 4 – CuHLS; 5 – CoLS; 6 – CuCoL; 7 – CuLS; 8 – CuCoH₂LHS; 9 – CuCoH₂LS; 10 – CuCoHLS; 11 – CuCoLS.

нолигандных биметаллических комплексов начинается в области pH ≥ 2.5. Наряду с четверными комплексами образуются устойчивые моно-, СЛ и ГМ комплексы с разными протонными формами лигандов, однако их области существования несколько сужены по сравнению с областями существования комплексов CuCoH_nLH_mS (n = 2–0, m = 1, 0), что объясняется большей термодинамической устойчивостью смешанолигандных биметаллических соединений. Преобладающей формой четырехкомпонентного комплекса является депротонированный комплекс CuCoLS, который существует в области pH > 4.5.

РЕЗЮМЕ. Вивчено процеси комплексоутворення в системі Cu—Co—етилендіаміндіянтарна—янтарна кислоти при еквімолярному співвідношенні компонентів та $C_{M(II)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л методом ЕСП. Показано, що при pH ≥ 3.0 в системі домінують змішанолігандні біметалічні комплекси складу CuCoH_neddsH_msuc (n = 2–0; m = 1, 0). Розраховано константи стійкості та визначено області їх існування в залежності від pH розчину. Змішанолігандний біметалічний комплекс CuCoeddsuc є комплексом згорнутого типу з нерівноцін-

ною координацією центральних атомів з донорними групами лігандів. Йон міді зв'язаний з двома атомами азоту та трьома атомами кисню карбоксильних груп edds, а йон кобальту — з двома карбоксильними групами янтартату та однією α-COO-групою edds. Координаційну сферу йона кобальту до октаедру доповнюють молекули води.

SUMMARY. The process of complexes formation in system Cu(II)—edds at equimolar proportional and $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-2}$ M by method of electronic spectroscopy, was investigated. At pH ≥ 3.0 in system predominantly formation mixed ligand bimetallic complexes CuCoH_neddsH_msuc (n = 2–0; m = 1, 0) was observed. The constant of stabilities of complexes was calculated. The region of existence at others pH was established. The mixed ligand bimetallic CuCoeddsuc complexes the reductive (convolute) type with has unequal coordination of central atoms with donor groups of ligand by method of electronic spectroscopy was shown. In complexes the ion of copper bonds with two atoms of nitrogen and three atoms of oxygen carboxylic group's edds was established. The ion of cobalt bonds with two carboxylic group disuccinates and α-COO-group edds. The octahedral configuration ion of cobalt was realized due to two molecules of water.

1. Гороховатская М.Я., Тананаева Н., Костромина Н.А., Трунова Е.К. // Журн. теорет. и эксп. химии. -1990. -26, № 2. -С. 196–201.
2. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 4. -С. 87–91.
3. Majer J., Springer V., Kopecka B. // Chem. Zvesti. -1966. -20, № 6. -Р. 414–422.
4. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А., Шевченко Ю.Б. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 5. -С. 6–9.
5. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Тананаева Н.Н. // Там же. -1991. -57, № 12. -С. 1239–1243.
6. Трунова Е.Е., Бережницкая А.С., Груша В.В. // Там же. -2004. -70, № 9. -С. 7–9.
7. Трунова Е.К., Бережницкая А.С., Макотрик Т.А., Мазуренко Е.А. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 3. -С. 28–31.
8. Трунова Е.К., Мазуренко Е.А., Макотрик Т.А., Роговцов А.А. // Там же. -2001. -№ 4. -С. 28–31.
9. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264–281.

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

Поступила 26.11.2007

Н.В. Файдюк, О.П. Іваненко, Н.М. Компаніченко, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук

ПОВЕДІНКА ТРИФТОРИДІВ ЛАНТАНУ, САМАРІЮ, ГАДОЛІНІЮ
В ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ ФТОРИДІВ ЛІТІЮ ТА НАТРІЮ

Методами візуально-політермічного та рентгенофазового аналізу, а також ІЧ-спектроскопії досліджено фазові перетворення в системі NaF—LiF—LnF_3 ($\text{Ln} — \text{La, Sm, Gd}$). Показано, що на відміну від потрійних систем за участю фторидів La, Sm , в системі з трифторидом гадолінію утворюється сполука складу LiGdF_4 . Встановлено, що закономірності фазових перетворень характерні для бінарних систем складу MF—LnF_3 ($\text{M} — \text{Na, Li; Ln} — \text{La, Sm, Gd}$), зберігаються і в потрійних системах.

Розвиток науки та техніки вимагає створення нових і вдосконалення вже існуючих технологій у галузі енергозабезпечення. Сполуки рідкісноземельних елементів (РЗЕ) неодноразово привертати увагу науковців, оскільки мають властивості, які можуть використовуватися при виготовленні оптичної електроніки, квантових генераторів, калібраторів для утилізації вихлопних газів тощо [1]. Результати досліджень хімічних перетворень у сумішах за участю сполук РЗЕ можуть бути використані для моделювання поведінки трансуранових елементів при переробці відпрацьованого ядерного палива за фторидною технологією.

Нині найбільш дослідженими є діаграми стану хлоридних, бромідних та йодидних бінарних систем, тоді як експериментальні дані про хімічні перетворення у фторидних системах вкрай обмежені — відсутня інформація про взаємодію в багатокомпонентних системах складу NaF—LiF—LnF_3 , $\text{NaF—LiF—LnF}_3\text{—M}$ ($\text{Ln} — \text{РЗЕ; M} — \text{Zr, РЗЕ}$), не виявлені температури фазових переходів тощо. Тому дослідження поведінки фторидів РЗЕ у розплавлених сумішах є актуальними і представляють собою не тільки науковий, але й практичний інтерес, оскільки дані перетворення є невід'ємною складовою частиною фізико-хімічних процесів, що відбуваються при виготовленні паливних композицій ядерних енергетичних установок нового покоління, а також матеріалів оптичної електроніки.

Аналіз фазових діаграм бінарних систем NaF—LnF_3 і LiF—LnF_3 показав, що для них характерне утворення сполуки складу MLnF_4 (де $\text{M} — \text{Na, Li}$). На відміну від фториду натрію фторид літію утворює сполуки такого складу, починаючи з фториду гадолінію [2].

Раніше [3] було показано, що закономірності фазових перетворень, характерні для бінарних систем MF—LaF_3 (де $\text{M} — \text{Na, Li}$), зберігаються і в потрійній системі NaF—LiF—LaF_3 . У досліджених розрізах виявлено фазу складу NaLaF_4 , а

Т а б л и ц я 1

Результати РФА досліджуваних сумішей NaF—LiF—LnF_3 ($\text{Ln} — \text{Sm, Gd}$) (концентрація LnF_3 15 % мол.)

Зразок, $d, \text{\AA} — I, \%$	Літературні дані [6]			
	NaSmF_4	LiF	NaF	SmF_3
5.25 – 79	5.2–90	—	—	—
3.21 – 13	—	—	—	3.2–100
3.02 – 87	3.0–100	—	—	—
2.99 – 100	2.9–90	—	—	3.1–100
2.62 – 21	2.6–15	—	—	—
2.31 – 36	2.3–5	2.3–95	2.3–100	—
2.13 – 77	2.1–40	—	—	2.1–50
2.01 – 29	—	2.0–100	—	2.0–50
1.98 – 21	1.9–5	—	—	—
1.85 – 11	—	—	—	1.8–20
1.74 – 60	1.7–40	—	—	—
1.72 – 18	—	—	—	1.7–50
1.63 – 16	—	—	1.6–60	—
1.56 – 18	1.5–5	—	—	1.5–20
1.51 – 18	1.5–5	—	—	1.5–5
1.42 – 14	—	1.4–48	—	—
1.35 – 19	1.3–5	—	—	—
1.26 – 14	—	—	—	1.2–50
1.17 – 10	—	1.1–11	—	1.1–20
	NaGdF_4	LiGdF_4	LiF	NaF
5.22 – 95	5.20–95	—	—	—
4.73 – 82	—	4.7 –100	—	—
3.01 – 94	3.01–95	3.0–20	—	—
2.97 – 98	2.9–100	—	—	—
2.31 – 90	2.31–35	—	2.32–95	2.3–100
2.11 – 84	2.1–100	—	—	—
2.01 – 100	—	2.02–5	2.0–100	—
1.73 – 65	1.73–15	—	—	—
1.63 – 44	—	1.63–10	—	1.63–60
1.42–48	—	—	1.42–48	—

з катіонами літію така сполука не ідентифікована. Подібна поведінка LiF також була виявлена при вивченні фазових перетворень у системі CsF—LiF—LaF₃ [4].

У даному повідомленні приведені результати досліджень взаємодії трифториду лантану, самарію і гадолінію в розплавленій суміші фторидів натрію та літію.

Хімічні перетворення в системі NaF—LiF—LnF₃ (де Ln — La, Sm, Gd) вивчали методами аналізу: візуально-політермічним — проводили при використанні Pt-Pt/Rh-термопари та мілівольметра із дзеркальною шкалою; рентгенофазовим (РФА) — виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK α -випромінюванням методом порошку, а також ІЧ-спектроскопії (прилад Specord-80М на таблетованих зразках з KBr, частотний діапазон 3800—200 см⁻¹). У дослідженнях використовували відповідні реактиви кваліфікації ч.д.а., х.ч.

Зразки синтезували в корундових чи скловуглецевих тиглях в атмосфері аргону, температура експерименту не перевищувала 700—980 °С. Відпал зразків масою 0.5—0.6 г проводили в інтервалі температур 625—700 °С протягом 5—10 год.

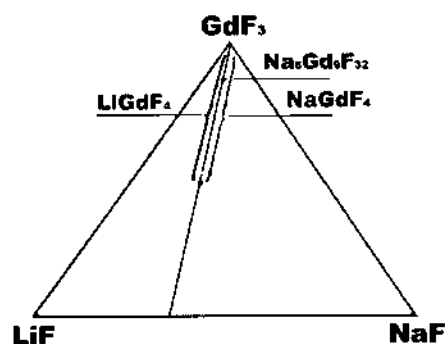
Хімічну поведінку трифторидів лантану, самарію та гадолінію в розплаві фторидів лужних металів вивчали на фоні попередньо приготованої суміші (% мол.) NaF(39)—LiF(61), температура топлення якої складала 650 ± 5 °С [5].

Методом рентгенофазового аналізу в системах NaF—LiF—LnF₃ при концентрації LnF₃ 5—15 % мол., де Ln — La, Sm, ідентифіковано фази NaF, LiF, LnF₃ та NaLnF₄, Na₅Sm₉F₃₂ (табл. 1). Параметри кристалічної ґратки NaLaF₄ (*a* = 6.139 Å,

c = 9.601 Å), NaSmF₄ (*a* = 6.060 Å, *c* = 3.663 Å) добре узгоджуються з літературними даними [6].

У системі NaF—LiF—GdF₃ при концентрації трифториду РЗЕ 5—30 % мол. ідентифіковано фази вихідних компонентів — NaF, LiF, GdF₃ та продуктів взаємодії — LiGdF₄, NaGdF₄ (*a* = 6.023 Å, *c* = 3.582 Å) і Na₅Gd₉F₃₂. Виявлено, що при збільшенні концентрації GdF₃ у досліджуваній суміші спостерігається утворення сполук з фторидом натрію, що можна пояснити більшою спорідненістю трифториду гадолінію до фториду натрію, ніж до LiF. Помічено, що на всьому концентраційному проміжку, який вивчався методом РФА, чітко реєструються рефлекси фази складу MGdF₄ (М — Na, Li). При концентрації трифториду гадолінію 9—10 % мол. серед продуктів ідентифіковано фазу Na₅Gd₉F₃₂, але при збільшенні вмісту GdF₃ (до 30 % мол.) у досліджуваній суміші рефлекси даної фази є менш чіткими (рисунок).

Результати рентгенофазових досліджень під-



Потрійна схема-діаграма стану системи NaF—LiF—GdF₃.

Т а б л и ц я 2

Результати дослідження системи NaF—LiF—LnF₃ (Ln — La, Sm, Gd)

Параметри	NaF—LiF—LnF ₃		
	...— LaF ₃	...— SmF ₃	...— GdF ₃
Досліджувані розрізи	NaF—LiF + ... NaF—LaF ₃ + ...	NaF—LiF + ...	NaF—LiF + ...
Концентрація LnF ₃ , % мол.	5–15	5–15	5–30
Основні фази сумішей	NaLaF ₄ , LiF	NaSmF ₄ , LiF, Na ₅ Sm ₉ F ₃₂	NaGdF ₄ , LiGdF ₄ , Na ₅ Gd ₉ F ₃₂
Температурна залежність	Температура плавлення суміші збільшується із зростанням концентрації LnF ₃	Те ж саме	Те ж саме
Особливості взаємодії	Фторид літію перебуває у вільному стані	Фази складу LiSmF ₄ не виявлено	Спостерігаємо утворення фаз складу MGdF ₄ (М — Li, Na)

тверджено даними ІЧ-спектрометрії. На спектрах поглинання в області $270\text{--}450\text{ см}^{-1}$ спостерігаються смуги, характерні для коливань Ln—F [7].

Відмічено, що температура плавлення зразків зростає із збільшенням концентрації трифториду РЗЕ. Це явище можна пояснити утворенням фази складу NaLnF_4 , яка порушує концентраційне співвідношення вихідних компонентів і новоутворена суміш має вищу температуру плавлення, ніж евтектика NaF—LiF .

Таким чином, результати досліджень хімічних перетворень у системах складу NaF—LiF—LnF_3 , де $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$, та їх розрізах показали (табл. 2), що основним компонентом зразків є фаза, яка відповідає складу NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$) та LiGdF_4 . Для потрійних систем NaF—LiF—LnF_3 характерна фаза складу NaLnF_4 , причому з катіоном літію утворюються сполуки лантанодів, що мають порядковий номер більший, ніж у Європію.

РЕЗЮМЕ. Методами візуально-политермического и рентгенофазового анализа, а также ИК-спектроскопии исследованы фазовые превращения в системе NaF—LiF—LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$). Показано, что в отличие от тройных систем с участием фторидов La, Sm в системе с трифторидом гадолиния образуется соединение LiGdF_4 . Установлено, что закономерности фазовых превращений, характерные для бинарных

систем состава MF—LnF_3 ($\text{M} = \text{Na, Li}$; $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$), сохраняются и в тройных системах.

SUMMARY. Phase changes in the system NaF—LiF—LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$) have been investigated by visual-polythermal, X-ray phase analyses and IR spectroscopy. It has been shown that unlike ternary systems with participation of lanthanum and samarium fluorides, in system with gadolinium trifluoride the compound LiGdF_4 is formed. It has been found that laws of phase changes that are characteristic of binary mixtures of the composition MF—LnF_3 ($\text{M} = \text{Na, Li}$; $\text{Ln} = \text{La, Sm, Gd}$) remain valid in ternary systems.

1. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. -2006. -75, № 12. -С. 1193—1211.
2. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. -1999. -44, № 11. -С. 1792—1818.
3. Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2007. -73, № 5. -С. 16—19.
4. Бухалова Г.А., Бабаева Е.П. // Журн. неорган. химии. -1965. -10, № 8. -С. 1883—1885.
5. Бергман А.Г., Дергунов Е.П. // Докл. АН СССР. -1941. -30. -С. 752, 753.
6. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. -Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
7. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.

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

Надійшла 28.11.2007

УДК 544.726+544.622+546.766

Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков

ПЕРЕНОС ИОНОВ Cr(VI) ЧЕРЕЗ СИСТЕМУ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ИОНИТ—ПОЛИМЕРНАЯ МЕМБРАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРАДИЕНТА ПОТЕНЦИАЛА

Методом электромиграции с применением полимерных мембран определены коэффициенты диффузии ионов Cr(VI) в фазе высокогидратированного неорганического ионита на основе диоксида циркония, которые составляют менее $1.73 \cdot 10^{-14}$ — $4.71 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ в зависимости от кислотности среды. Рассмотрена возможность использования данного ионита для извлечения Cr(VI) из разбавленных растворов методом электродеионизации.

Электрохимическое извлечение ионных примесей из разбавленных растворов (например, промывных вод гальванических производств) в последнее десятилетие вызывает значительный научный интерес [1, 2]. Весьма перспективным для этой цели является метод электродеионизации, сочета-

ющий ионообменное поглощение компонентов раствора с регенерацией ионита под действием градиента потенциала в непрерывном режиме [1]. Эффективность использования ионообменного материала (ИОМ) в процессах электродеионизации определяется подвижностью поглощенных ионов в

© Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков, 2008

фазе ионита [3]. Одним из способов, позволяющих определить подвижность сорбированного иона, является электромиграционный метод [4]. В данной работе исследован перенос ионов Cr (VI) в фазе неорганического ионита—гидрогеля гидратированного диоксида циркония (ГДЦ). В отличие от анионообменных смол такие материалы характеризуются высокой химической стабильностью по отношению к окислителям. Известно, что неорганические иониты на основе диоксида циркония проявляют анионообменную способность в кислых растворах, а также стабильны в агрессивных средах [5]. Предварительно было установлено, что существует взаимосвязь между степенью гидратации неорганических ионитов и подвижностью сорбированных ионов в их фазе: подвижность ионов в гидрогеле, по крайней мере, на порядок выше по сравнению с ксерогелем [6].

Исследованный образец представлял собой амфотерный неорганический ионит на основе гидратированного диоксида циркония $ZrO_m(OH)_p \cdot nH_2O$ (ГДЦ) с содержанием воды 83 %. Синтез ионита осуществляли через стадию золя с последующим осаждением гидрогеля насыщенным раствором NaOH [7]. Свежеприготовленный сорбент отмывали деионизированной водой и сохраняли в водной среде. Сорбционная емкость ИОМ по ионам Na^+ и Cl^- , определенная путем потенциометрического титрования, составляла 280 и 300 моль/м³ соответственно.

Для перевода ионообменника в Cr-замещенную форму ионит выдерживали в 0.1 М растворе $K_2Cr_2O_7$ при соотношении объемов ионита и раствора 1:100. После насыщения аликвоту гидрогеля (1 см³) обрабатывали 1 М H_2SO_4 и определяли концентрацию Cr (VI) в элюате спектрометрическим методом с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-mini 1240 при длине волны 350 нм.

Для исследования электромиграции и электродеионизации использовали трехкамерную ячейку, детальное описание которой приведено в [3]. Электродные камеры, в которых осуществлялось концентрирование, отделялись от камеры обессоливания гомогенной катионообменной мембраной Nafion-117 (DuPont) и гетерогенной анионообменной мембраной AMI-7001 (США). В камере обессоливания, площадь поперечного сечения которой составляла 1 см², располагался слой гидрогеля ГДЦ. Через слой ионита в прямоточном режиме со скоростью $2 \cdot 10^{-3}$ м/с пропускали деионизированную воду или очищаемый раствор, содержащий 5 мг/л Cr (VI), 44 мг/л Ca (II) и 12

мг/л Mg (II). В электродных камерах циркулировали растворы 0.1 М H_2SO_4 . Эффективная площадь мембран составляла 12 см², толщина слоя ионита — 1 см. Начальная концентрация Cr (VI) в ионите при электрорегенерации составляла 160 моль/м³. Все эксперименты осуществляли в режиме стабилизации напряжения при 298 К.

Электромиграцию ионов Cr (VI) исследовали в потенциостатическом режиме (30 В) при электрорегенерации ионзамещенной формы ионита и различной кислотности пропускаемого раствора (рН 2.6 и 6.4). Под воздействием внешнего электрического поля осуществлялся перенос ионов в электродные отделения. В ходе эксперимента величина рН диализата изменялась незначительно при пропускании кислого раствора и уменьшалась до рН 3.5 при прокачке нейтрального раствора. Подкисление раствора было, очевидно, обусловлено диффузией кислоты через анионообменную мембрану [8]. По мере перехода ионита из ионзамещенной формы в исходную ток увеличивался с 8.2 до 35 А/м² в течение первого часа, а затем стабилизировался. Как было установлено, в отсутствие электрического поля происходила частичная десорбция анионов Cr (VI) при контакте с растворами вследствие ионного обмена. При этом концентрация Cr (VI) в растворе ($C_{Cr,p}$) составляла 0.034 моль/м³ (рН 6.5) и 0.053 моль/м³ (рН 2.6). В ходе электрорегенерации содержание анионов Cr (VI) в диализате ($n_{Cr,a}$) возрастало в течение часа, а затем стабилизировалось (рис. 1). По окончании эксперимента наблюдалось изменение цвета гранул ионита, а также анионообменной мембраны со стороны камеры обессоливания (материалы приобретали зеленую окраску).

Полученные результаты позволяют сделать ко-

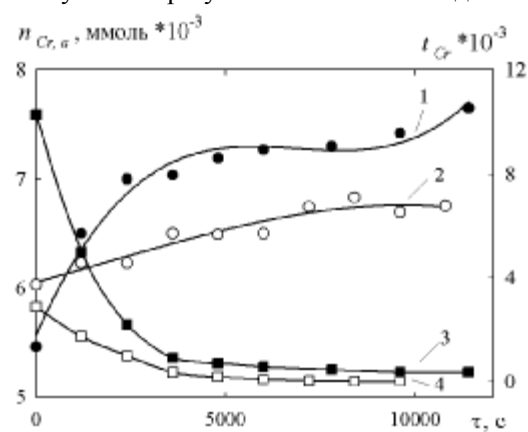


Рис. 1. Количество Cr (VI) в анолите $n_{Cr,a}$ (1, 2) и изменение чисел переноса Cr (VI) t_{Cr} (3, 4) от времени электромиграции (τ) при рН 6.5 (2, 4), 2.6 (1, 3).

личественные оценки. Как видно из рис. 1, скорость переноса во всех случаях уменьшалась во времени. Полученные кривые $n_{Cr,a}-\tau$ аппроксимируются обратнoэкспоненциальными функциями типа:

$$n_{Cr,a} = a_1 + a_2(1 - e^{-a_3\tau}), \quad (1)$$

где a_1-a_3 — эмпирические коэффициенты. Дифференцирование этих функций дает возможность

рассчитать скорость переноса в анолит ($\frac{dn_{Cr,a}}{d\tau}$)

и числа переноса ионов Cr (VI) через анионообменную мембрану (t_{Cr}) [7]:

$$\frac{dn_{Cr,a}}{d\tau} = a_2 a_3 e^{-a_3\tau}, \quad (2)$$

$$t_{Cr} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_{Cr,a}}{d\tau} \cdot \frac{z_{Cr} F}{i}, \quad (3)$$

где i — плотность тока; F — постоянная Фарадея; S — эффективная площадь мембраны.

Перенос ионов через слой ионита может быть интерпретирован при помощи упрощенного уравнения Нернста–Планка, в котором при $\tau=0$ диффузионная и конвекционная составляющие потока не принимаются во внимание [4, 8]:

$$N_{Cr,u} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_{Cr,a}}{d\tau} = \frac{D_{Cr,u} F}{z_{Cr} RT} C_{Cr,u} \text{grad} E_u, \quad (4)$$

где $N_{Cr,u}$ — поток через слой ионита; $C_{Cr,u}$, $D_{Cr,u}$ — концентрация и эффективный коэффициент диффузии ионов в фазе ионита соответственно; $\text{grad} E_u$ — падение напряжения в слое ионита; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. Величину $\text{grad} E_u$, соответствующую $\tau=0$, определяли как разницу между величиной приложенного потенциала на электродах (по вольт-амперометрической зависимости) [9]. Таким образом, для кислого раствора полученные значения составили $N_{Cr,u} = 8.69 \cdot 10^{-7}$ моль/(м²·с), $D_{Cr,u} = 4.71 \cdot 10^{-14}$ м²/с, а для нейтрального $N_{Cr,u} = 1.02 \cdot 10^{-7}$ моль/(м²·с) и $D_{Cr,u} = 1.73 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Поскольку в растворе присутствовало некоторое количество ионов Cr (VI), поток ионов в анолит осуществлялся как через фазу ионита, так и через раствор. Для оценки вклада переноса ионов Cr (VI) через раствор был рассчитан коэффициент массопереноса (k_{Cr}) [9]:

$$\frac{k_{Cr} d_u}{D_{Cr,p}} = 1.52 \left(\frac{w_p d_u}{v_p} \right)^{0.55} \left(\frac{v_p}{D_{Cr,p}} \right)^{0.33}, \quad (5)$$

где d_u — эффективный диаметр частиц ионита

($6 \cdot 10^{-4}$ м); $D_{Cr,p}$ — коэффициент диффузии ионов в растворе; w_p — линейная скорость потока; v_p — вязкость раствора. Учитывая, что эффективный диаметр частиц составлял $6 \cdot 10^{-4}$ м и при 298 К $D_{Cr,p} = 1.13 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $v_p = 8.99 \cdot 10^{-7}$ м²/с [10], величина k_{Cr} была оценена как $3.03 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Для нейтрального раствора концентрация SO_4^{2-} составляла 0.16 моль/м³ и расчет предельного тока (i_{lim}) проводили по формуле [11]:

$$i_{lim} = (1 + z_a/z_k) \cdot z F k C_{Cr,p}, \quad (6)$$

где z_a , z_k — валентности аниона и катиона соответственно. Известно, что в кислых разбавленных растворах преобладающей анионной формой является $HCrO_4^-$ [12], следовательно, $z_a=z_k=1$. В случае пропускания кислого раствора концентрация ионов SO_4^{2-} достигала около 1.25 моль/м³, что соответствует значительному избытку фонового электролита, поэтому расчет i_{lim} проводили по формуле [11]:

$$i_{lim} = z F k C_{Cr,p}. \quad (7)$$

Таким образом, суммарный предельный ток достигал 3.65 А/м² для кислого раствора и 2.92 А/м² — для нейтрального: во всех случаях электрогенерация осуществлялась в режиме "предельного тока". При этом в нейтральном растворе поток ионов Cr (VI) через раствор, обусловленный диффузией и миграцией, составлял $2.06 \cdot 10^{-6}$ моль/(м²·с). В то же время в кислом растворе поток, осуществляемый за счет диффузии, достигал $8.5 \cdot 10^{-7}$ моль/(м²·с). Эти величины значительно превышают поток через ионит и перенос ионов происходил в основном через раствор. Следовательно, можно утверждать, что $D_{Cr,u} < 1.73 \cdot 10^{-14} - 4.71 \cdot 10^{-14}$ м²/с.

Изучена возможность использования гидрогелевой формы гидратированного диоксида циркония для очистки хромсодержащих растворов. Модельный раствор содержал 0.1 моль/м³ Cr (VI) в присутствии ионов жесткости. Очистку проводили в потенциостатическом режиме при напряжении 10 В.

Временные зависимости количества ионов Cr (VI) в анолите и степени очистки раствора представлены на рис. 2.

При этом поток ионов Cr (VI) в анолит составлял $1.31 \cdot 10^{-6}$ моль/(м²·с).

Таким образом, можно сделать вывод, что недостаточно высокие показатели электродеионизационной очистки раствора и низкий выход по току (1.95 %) обусловлены низкой подвижностью ионов Cr (VI) и преимущественным переносом ионов через раствор. Такое anomальное поведение

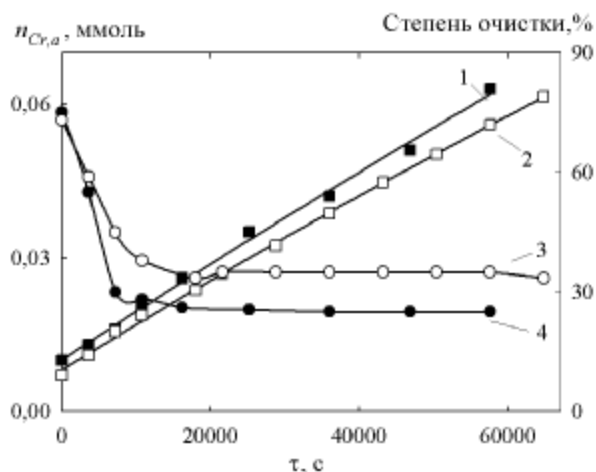


Рис. 2. Количество Cr (VI) в анолите $n_{Cr,a}$ (1, 2) и степень очистки раствора (3, 4) от времени электродеионизации (τ). pH 6.5 (2, 3); 2.6 (1, 4).

связано с взаимодействием полимерной анионообменной мембраны с ионами Cr (VI), которое приводит к переходу Cr (VI) $\rightarrow$ Cr (III). Ионы Cr (III) характеризуются низкой подвижностью и склонны к образованию нерастворимых гидроксосоединений на поверхности гранул ионообменной мембраны (изменение цвета гранул сорбента), что ведет к постепенному отравлению ИОМ. Вследствие этого коэффициенты диффузии ионов Cr (VI), полученные электромиграционным методом для гидрогеля ГДЦ, значительно ниже величин, оцененных на основании кинетики сорбции. Поэтому дальнейшая оптимизация процесса очистки может быть связана с поиском анионселективных ионообменных мембран с высокой проницаемостью к ионам Cr (VI), которые стабильны в присутствии ионов-окислителей. В качестве таких мембран перспективным является использование керамических ионообменных мембран на основе диоксида циркония [7].

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

РЕЗЮМЕ. Методом электромиграції з використанням полімерних мембран визначено коефіцієнти дифузії йонів Cr (VI) у фазі високогідратованого неорганічного йоніту на основі діоксиду цирконію, які складають менш ніж $1.73 \cdot 10^{-14}$ — $4.71 \cdot 10^{-14}$ м²/с в залежності від кислотності середовища. Розглянуто можливість використання даного йоніту для вилучення йонів Cr (VI) з розбавлених розчинів методом електродеіонізації.

SUMMARY. Diffusion coefficients of Cr (VI) ions through inorganic ion-exchanger based on highly hydrated zirconium dioxide were determined with electromigration method. These values were found to be less than $1.73 \cdot 10^{-14}$ — $4.71 \cdot 10^{-14}$ m²/s depending on solution acidity. A possibility of application of this ion-exchanger for removal of Cr (VI) ions from diluted solution by electrodeionization technique was considered.

1. Katz W.E. // *Ultrapure Water J.* -1999. -**16**, July–August. -P. 52—57.
2. Belyakov V.N., Linkov V.M. // *Modern tools and methods of water treatment for improving living standards.* -Netherlands: Springer editor, 2005. -С. 115—136.
3. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. // *Desalination.* -2004. -**162**. -P. 179—189.
4. Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // *J. Appl. Electrochem.* -2002. -**32**, № 1. -P. 1—10.
5. Стрелко В.В. // Сб.: Роль химии в охране окружающей среды. -Киев: Наук. думка, 1983.
6. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. и др. // *Наук. записки. Сер. Хім. науки і технол.* -2005. -**42**. -С. 50—55.
7. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // *J. Appl. Electrochem.* -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
8. Spoor P.B., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // *Ibid.* -2001. -**31**, № 5. -P. 523—537.
9. Walsh F.A. *First Course in Electrochemical Engineering.* -London: Alresford Press, 1993.
10. Parsons R. *Handbook of electrochemical constants.* -London.: Butterworth Scientific Publications, 1959.
11. Феттер К. *Электрохимическая кинетика.* -Горький: Химия, 1967.
12. Vallejo M.E., Persin F., Innocent C. et al. // *Sep. & Purif. Techn.* -2000. -№ 21. -P. 61—69.

Поступила 27.11.2007

К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

ВПЛИВ ОКСИДУ ЗАЛІЗА (III) НА СТУПІНЬ СТАБІЛІЗАЦІЇ Y-ZrO₂

Методом рентгенофазового аналізу та мессбауерівської спектроскопії досліджено вплив оксиду заліза на ступінь стабілізації оксиду цирконію, стабілізованого ітрієм (Y-ZrO₂). Показано, що оксид заліза є стабілізатором кубічної кристалічної структури Y-ZrO₂.

Система ZrO₂—Y₂O₃—Fe₂O₃ має велике практичне значення, оскільки на її основі можуть бути розроблені тверді електроліти з провідністю по кисню [1—3]. Зменшення значення середнього катіонного радіуса при частковому заміщенні йонів Y³⁺ на менший за розміром йон Fe³⁺ ($r_{Y^{3+}}^{к.ч.6} = 0.892 \text{ \AA}$, $r_{Fe^{3+}}^{к.ч.6} = 0.645 \text{ \AA}$ [4]) зазвичай створює більш сприятливі умови для транспорту йонів O²⁻ [5, 6]. При цьому значно знижується температура спікання кераміки [7, 8].

Однією з проблем при розробці твердих електролітів є отримання кубічної структури повністю стабілізованого (відсутність моноклінної фази *m*-ZrO₂) діоксиду цирконію *c*-ZrO₂ з кристалічною ґраткою типу флюориту (CaF₂), яка забезпечила б стабільність електрофізичних властивостей. Структура повинна бути стійкою до зовнішнього впливу — температури, тиску та різних активних газових і рідких середовищ [9]. Успішне вирішення цієї задачі пов'язане з недостатньо чіткими уявленнями на сьогоднішній день про механізми стабілізації та дестабілізації високотемпературних модифікацій ZrO₂. Тому дослідження поліморфізму і структурних особливостей систем на основі ZrO₂ у залежності від умов термообробки та хімічного складу є актуальними.

Дана робота є продовженням наших досліджень [10] оксидів $[1 - (x+y)]ZrO_2 \cdot xY_2O_3 \cdot yFe_2O_3$ в області складів, що відповідають $x+y=0.03 \pm 0.08$. В роботі [10] вивчено поліморфний склад діоксиду цирконію в залежності від хімічного складу та умов термообробки, а також, методом мессбауерівської спектроскопії, — тонку структуру тетрагональних твердих розчинів (*t*-ZrO₂). При високих температурах кубічний твердий розчин (ТР) володіє більш високими енергією активації йонної провідності й електропровідністю, ніж тетрагональний ТР [11]. Тому дослідження тонкої структури кубічних ТР (*c*-ZrO₂) викликають певний інтерес. У бінарній системі ZrO₂—Y₂O₃ повна стабілізація *c*-ZrO₂ реалізується при вмісті Y₂O₃ ≥ 8 —9 % мол. [12]. Згідно з [10], в системі ZrO₂—Y₂O₃—Fe₂O₃ повна стабілізація фаз *c*-ZrO₂ і *t*-ZrO₂

спостерігається при загальному вмісті легуючих оксидів Y₂O₃ та Fe₂O₃, рівному 8 % мол. Враховуючи ці результати, кристалізацію однофазного *c*-ZrO₂ можна очікувати при вмісті Y₂O₃+Fe₂O₃ у кількості 10—12 % мол.

У зв'язку з цим метою даної роботи є вивчення структурних особливостей кубічних твердих розчинів на основі системи 0.9ZrO₂•(0.1-*x*)Y₂O₃•*x*Fe₂O₃.

Досліджували порошкоподібні зразки складних оксидів, що відповідають складам (ZrO₂)_{0.9}(Y₂O₃)_{0.1-x}(Fe₂O₃)_x ($x = 0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04$ та 0.05). Оксиди отримували відпалюванням системи гідроксидів ZrO(OH)₂, Y(OH)₃ і FeOOH, що були осажені з концентрованих розчинів ZrOCl₂, Y(NO)₃ і Fe(NO)₃ розчином аміаку. Отримані ксерогелі відпалювали в камерній печі в інтервалі температур 1223—1623 К з точністю ± 1 К.

Зразки вивчали методами рентгенофазового та повнопрофільного рентгенівського аналізів на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK_α-випромінювання, зйомка в дискретному режимі з кроком 0.02° з часом зйомки в кожній точці 10 с). В якості зовнішніх стандартів використовували SiO₂ (стандарт 2θ) та сертифікований стандарт інтенсивності Al₂O₃ [13]. Для рентгенофазового аналізу застосовували базу даних PDF.

Мессбауерівські спектри (МС) зразків отримували на спектрометрі електродинамічного типу, що працює в режимі постійних прискорень, з джерелом γ-квантів ⁵⁷Co у матриці Rh. Ізомерні зсуви для спектрів на магнітному діапазоні проводили відносно нітропрусиду натрію. МС обробляли по програмі з використанням методу найменших квадратів.

Результати рентгенофазових досліджень відпалених при температурах 1223, 1473 та 1623 К зразків, що відповідають складу (ZrO₂)_{0.9}(Y₂O₃)_{0.1-x}(Fe₂O₃)_x ($x=0.01 \pm 0.05$), представлені на рис. 1. Основною фазою в досліджуваному інтервалі температур є кубічний діоксид цирконію. Однофазні зразки *c*-ZrO₂ в області температур 1223—1573 К реалізуються в інтервалі $x=0 \pm 0.02$. Зі збільшенням x (≥ 0.03) та температури відпалу зразків від

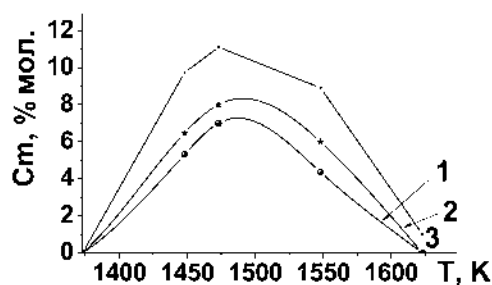


Рис. 1. Температурна залежність вмісту моноклінної модифікації ZrO_2 у зразках $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ у залежності від кількості Fe_2O_3 ; $x = 0.03$ (1); 0.04 (2); 0.05 (3).

1223 до 1623 К, крім фази $c-ZrO_2$, з'являються фази $m-ZrO_2$, а також $\alpha-Fe_2O_3$. Тобто в процесі термообробки цих зразків відбуваються процеси дестабілізації ZrO_2 (збільшується кількість $m-ZrO_2$) в області температур ~ 1373 — 1473 К та стабілізації при температурах вище 1473 К. З метою з'ясування причини процесів стабілізації, що мають місце при підвищенні температури, нами були досліджені МС зразків $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.08}(Fe_2O_3)_{0.02}$ та $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ після термообробки при температурах 1473 та 1623 К (зразки I, II та I', II' відповідно).

На рис. 2 наведені отримані на магнітному

діапазоні МС вказаних вище зразків. МС зразка I представлений суперпозицією секстету магнітного розщеплення та двома дублетами квадрупольного розщеплення, МС зразка II — суперпозицією двох секстетів зсезманівського розщеплення та двома дублетами квадрупольного розщеплення. МС зразка I' — уширеним дублетом квадрупольного розщеплення, а МС зразка II' — суперпозицією аналогічного дублету та секстету магнітного розщеплення. На основі порівняння значень параметрів секстетів з опублікованими даними для оксидів заліза [14, 15] та сполук системи $Fe-Y-O$ [16] сексети МС зразків I та II приписані нами резонансному поглинанню йонів Fe^{3+} у структурах гематиту ($\alpha-Fe_2O_3$) та ортофериту ($YFeO_3$) відповідно (див. рис. 2, а, б).

Присутність двох дублетів на МС зразків I та II (рис. 2, а, б) можна пояснити наявністю кількох залізовмісних фаз у складі дослідженої системи або кількох структурно-нееквівалентних позицій резонансних йонів, що відрізняються катіонним та аніонним оточенням. На основі аналізу параметрів МС та результатів РФА ми дійшли висновку, що парамагнітні дублети Fe_1^{3+} та Fe_2^{3+} відносяться до модифікацій ZrO_2 . Так, за даними РФА (рис. 1), зразок, що містить 3 % мол. Fe_2O_3 ($x=0.03$), характеризується присутністю двох

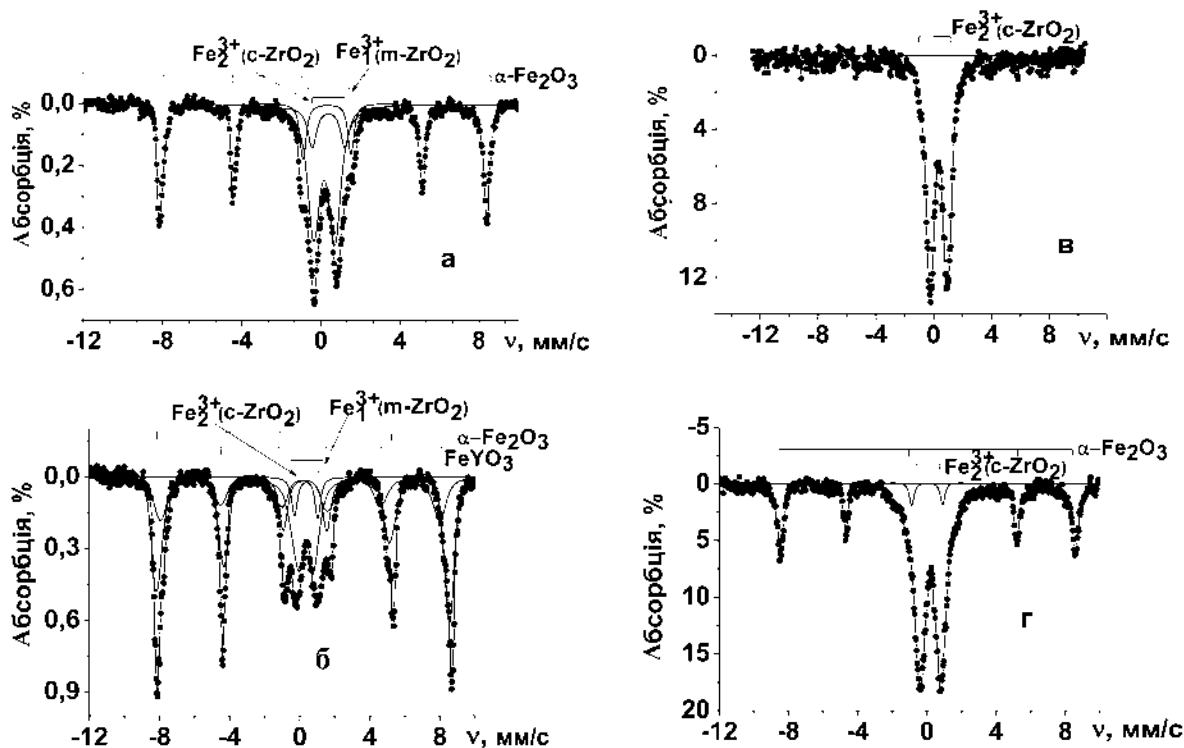


Рис. 2. МС зразків I (а), II (б), I' (в) і II' (г), отримані на магнітному діапазоні вимірювань.

модифікацій ZrO_2 ($c\text{-ZrO}_2$ та $m\text{-ZrO}_2$) після термообробки при 1473 К та 100 % $c\text{-ZrO}_2$ — після термообробки при 1623 К. За результатами МС вказаним модифікаціям ZrO_2 відповідають дублети Fe_2^{3+} та Fe_1^{3+} відповідно (рис. 2, в,г; зразки II та II'). Аналогічне віднесення дублетів, очевидно, буде справедливим і для зразків, що містять 2 % мол. Fe_2O_3 ($x=0.02$). Відсутність на дифрактограмах зразка I ($x=0.02$) рефлексів фази $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 1) може бути пов'язане з малою кількістю або з рентгеноаморфним станом, що викликаний великою дисперсністю та дефектністю структури у порівнянні зі зразком II ($x=0.03$). Відсутність на дифрактограмах зразка II рефлексів фази YFeO_3 , очевидно, пояснюється її малою кількістю.

Як впливає з результатів МС зразка II, йони Fe^{3+} розчиняються як в $c\text{-ZrO}_2$, так і в $m\text{-ZrO}_2$. На підставі цих результатів та наших раніше проведених досліджень [10] можна стверджувати, що Fe_2O_3 обмежено розчиняється в ZrO_2 , але не є стабілізатором його високотемпературних модифікацій.

Проте у потрібній системі $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ Fe_2O_3 сприяє стабілізації ZrO_2 , істотно збільшуючи ефективність Y_2O_3 як стабілізатора високотемпературного ZrO_2 . Це добре видно при порівнянні поліморфних перетворень у процесі термообробки прекурсорів однієї природи (гідроксидів) у бінарній $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ [17] і потрібній $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ [10] системах. Той факт, що Fe_2O_3 є стабілізатором ZrO_2 тільки в присутності Y_2O_3 , наводить на думку про стабілізацію високотемпературних модифікацій за рахунок утворення стабілізуючої сполуки Y—Fe—O . Ми вважаємо, що стабілізація $c\text{-ZrO}_2$ у системі $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ може бути обумовлена утворенням хімічної сполуки, ізоморфної до $c\text{-ZrO}_2$. У бінарній системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ при термообробці ксерогелів (гідроксидів та алкохолів) встановлено утворення двох сполук — ортофериту YFeO_3 зі структурою деформованого перовскиту та ферогранату $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [18, 19]. Ідентифікація фази ортофериту YFeO_3 на МС зразків $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ після термообробки при 1473 К та її відсутність на МС цих же зразків після термообробки при 1623 К вказує на розчинність YFeO_3 у $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 2, б,г). За даними досліджень [19], гексагональна елементарна комірка YFeO_3 ($a=3.511$; $c=11.72$; $V=125.12$; $Z=2$) легко трансформується в ромбоєдричну того ж об'єму з кутом Y—Y—Y , рівним 60° . Відомо [20], що гранецентрована кубічна ґратка (типу CaF_2) має примітивний паралелепіпед повторюваності

у формі гострого ромбоєдра з кутом 60° . З огляду на викладене вище та близькі розміри об'ємів кристалічної ґратки $c\text{-ZrO}_2$ та H—YFeO_3 можна з упевненістю сказати про їхній ізоморфізм.

З аналізу результатів РФА та МС випливає, що гексагональний YFeO_3 може утворювати тверді розчини з ZrO_2 уже при порівняно низьких температурах (при температурах утворення H—YFeO_3), що сприяє виникненню широкої області $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 1) [10]. Дестабілізація $c\text{-ZrO}_2$ у зразках, що містять ≥ 3 % мол. Fe_2O_3 (рис. 1), в інтервалі температур 1373—1473 К, імовірно, обумовлена сегрегацією йонів Y^{3+} й Fe^{3+} до границі зерна [20], а стабілізація при температурах вище 1473 К — з розчиненням YFeO_3 , що утворюється на границі зерен у $c\text{-ZrO}_2$. На наш погляд, утворення зв'язку Y—Fe з більшим ступенем ковалентності у порівнянні зі зв'язком Y—O може бути перешкодою сегрегації Y_2O_3 до границі зерна а, отже, фазового переходу типу $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

Таким чином, у даній роботі було вивчено вплив оксиду заліза на поліморфний склад і тонку структуру кубічних твердих розчинів у системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. Відмічено, що Fe_2O_3 розчиняється у ZrO_2 , але не є стабілізатором його високотемпературних фаз. Показано, що часткове заміщення йонів Y^{3+} на Fe^{3+} підвищує ефективність Y_2O_3 як стабілізатора високотемпературного ZrO_2 і стабільність структури в часі внаслідок утворення ортофериту ітрію (YFeO_3), ізоморфного до $c\text{-ZrO}_2$.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенофазового аналізу и мессбауэровской спектроскопии исследовано влияние оксида железа на степень стабилизации оксида циркония, стабилизированного иттрием (Y—ZrO_2). Показано, что оксид железа является стабилизатором кубической кристаллической структуры Y—ZrO_2 .

SUMMARY. The effect of iron oxide on the stabilization degree of yttrium-stabilized zirconium dioxide (Y—ZrO_2) has been investigated using X-ray powder diffraction and Mossbauer spectroscopy. It has been shown that iron oxide stabilizes cubic modification of crystal structure of Y—ZrO_2 .

1. Караваев Ю.Н., Бурмакин Е.И. // Неорган. материалы. -1996. -32, № 1. -С. 66—70.
2. Matsui N., Takigawa H. // Solid State Ionics. -1990. -40, № 41. -Р. 926—928.
3. Караваев Ю.Н., Мартеньянова З.С., Зырянов В.Г. // Неорган. материалы. -1995. -31, № 7. -С. 937—941.
4. Shannon R.D., Prewitt C.T. Acta Crystallogr., Sect. B. -1969. -25. -Р. 925—946.

5. *Stafford R.J., Rothman S.J., Routbort J.L.* // Solid State Ionic. -1989. -**37**. -P. 67—72.
6. *Badwal S.P.S.* // Ibid. -1992. -**52**. -P. 23—32.
7. *Boutz M.M.R., Winnubst A.J.A., Hartgers F., Burggraaf A.J.* // J. Mater. Sci. -1994. -**29**. -P. 5374—5382.
8. *Shu J.L., Yen T.S., Schubert H.* // Ibid. -1997. -**32**. -P. 1341—1346.
9. *Алексеев В.И., Волкова Г.К.* // Журн. техн. физики. -2000. -**70**. -Вып. 9. -С. 57—62.
10. *Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I., Ivanitskii V.P.* // J. Mater. Sci. -2005. -**40**. -P. 5273—5280.
11. *Караваяв Ю.Н., Бурмакин Е.И.* // Электрохимия. -1992. -**28**, № 10. -С. 1484—1489.
12. *Scott H.G.* // J. Mater. Sci. -1975. -**10**. -P. 1527.
13. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction.* -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
14. *Yu Zhou, Ting-Chuan Lei* // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -**74**, № 3. -P. 633—640.
15. *Kistner O.C., Sunyar A.W.* // Phys. Rev. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
16. *Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L.* // Ibid. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
17. *Русаков В.С.* // Изв. РАН. Сер. Физ. -1999. -**6**, № 7. -С. 1389, 1390.
18. *Белоус А.Г., Пашикова Е.В., Макаренко А.Н., Хоменко Б.С.* // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 52—55.
19. *Matsuiv N., Takigawa M.* // Solid State Ionics. -1990. -**40**, № 41. -P. 926—928.
20. *Лукачина Е.П., Стеценко В.И.* // Неорган. материалы. -1978. -**14**, № 1. -С. 102—105.

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

Надійшла 28.11.2007

УДК 546.882/883

О.В. Крамаренко, О.В. Овчар

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ТА $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ

Досліджено процес утворення бар'єрів кобальт ніобату зі структурою перовскіту, розглянуто можливі шляхи оптимізації умов твердофазного синтезу. Вивчено фазовий склад нестехіометричних систем $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ та $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ та визначено вплив додаткових фаз на мікроструктуру та електрофізичні властивості. Встановлено, що в сполуках при $x = -0.07—0$ формується фаза $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ і значення добротності підвищується. У системі $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ при $x < 0$ виявлена присутність фази зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$, при якій добротність різко знижується.

З постійним розвитком систем комунікації і доступністю засобів зв'язку виникла необхідність у поліпшенні захисту переданої інформації. Для ефектної роботи необхідно шукати рішення для розробки нових матеріалів, які б зробили використання дорогих систем зв'язку більш доступним, але при цьому не поступались рівнем діелектричних характеристик. Таких як високі значення діелектричної проникності ($\epsilon \gg 1$), низькі діелектричні втрати в мікрохвильовому діапазоні (високі значення електричної добротності Q , часто використовуються як добуток на частоту $Q \cdot f$) і задовільні значення температурної стабільності ($\tau_\epsilon = \pm 5$ ppm/K).

Матеріали на основі складних танталвмісних перовскітів $\text{Ba}(\text{A}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{A}^{2+} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$; $\text{B}^{5+} = \text{Ta}$) завдяки своїм низьким діелектричним втратам у санти- і міліметровому діапазо-

ні широко використовуються як основа для виробництва багатьох функціональних матеріалів, зокрема НВЧ-діелектриків, релаксорів та сегнетоелектриків [1].

Однак висока вартість вихідних реагентів, зокрема оксиду танталу, а також проведення процесів одержання матеріалів при екстремально високим температурах синтезу та відпалу протягом тривалого часу значно звужує їхнє застосування [3].

Значний науковий і практичний інтерес представляють перовскитні сполуки на основі ніобію та кобальту, оскільки вони можуть мати достатньо високий рівень необхідних електрофізичних параметрів, щоб успішно застосовуватися в НВЧ-техніці [2, 3].

В той же час існує проблема низької повторюваності результатів, тому отримання однофаз-

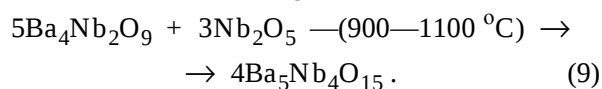
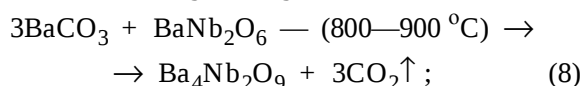
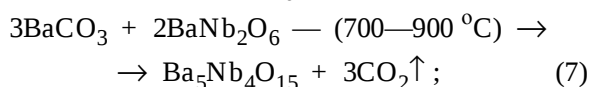
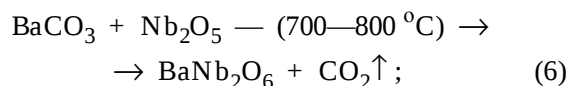
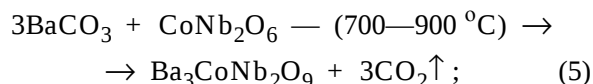
© О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, 2008

них матеріалів є досить складним завданням [4] через одночасне утворення додаткових фаз, які мають значний вплив на властивості матеріалу. Відомо, що в складних полікристалічних системах невеликі відхилення хімічного складу від стехіометрії, внесення дефектів у структуру можуть приводити до деформацій кристалічної ґратки, тим самим ініціюючи появу додаткових фаз, що впливають на діелектричні характеристики матеріалу [1, 4, 5].

У даній роботі був розглянутий і досліджений вплив нестехіометрії в кристалічних підґратках А і В на склад і хімічні властивості матеріалу зі структурою перовскіту $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ та $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$. При одержанні кераміки використовувався твердофазний метод синтезу, який здійснювався двома етапами. На першому етапі з оксидів кобальту і ніобію отримували ніобат кобальту зі структурою колумбіту ($\text{A}^{2+}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), синтез системи $\text{Co}_3\text{O}_4\text{—}3\text{Nb}_2\text{O}_5$ проводили при температурі 1150 °С протягом 4 год. На другому етапі отриманий колумбіт був змішаний з карбонатом барію (BaCO_3) в агатових барабанах на вібромліній і синтезований при температурі 1150 °С протягом 4 год. У процесі спікання варіювали температурою (1350—1500 °С) і часом витримки (від 4 до 8 год). Чистота вихідних оксидів становить Co_3O_4 (99.95 %) і Nb_2O_5 (99.9 %). За результатами рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання) був вивчений фазовий склад і розраховані параметри кристалічної ґратки отриманих матеріалів. За допомогою електронного мікроскопа (JEOL, JSM 5800, Токуо, Японія) і з використанням дисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) проведений мікроструктурний аналіз керамічних зразків. Діелектричні властивості матеріалів (ϵ , Q , τ_r) вимірювалися на частоті 10 ГГц методом діелектричного резонатору на Network Analyser PNA-L Agilent N5230A.

Відповідно до отриманих результатів дослідження фазових перетворень, формування кінцевого продукту $\text{Ba}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ (BCN) починається при температурах близько 900 °С і відбувається через ряд послідовних перетворень із формуванням проміжних фаз ніобатів барію. Головним чином іде формування $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_6$ (PDF# 46-0939, 51-0081), $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ (PDF# 14-0028). Зі збільшенням температури до 1200 °С досягається одержання однофазного продукту.

Згідно з отриманими даними були складені реакції фазових перетворень $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$:



Стехіометричний барій кобальт ніобат показав величину відносної діелектричної проникності $\epsilon = 32$ і від'ємний температурний коефіцієнт резонансної частоти (τ_r), що наближається до нуля. Однак добуток добротності на частоту ($Q \cdot f$) змінюється і сильно залежить від умов синтезу, включаючи час витримки, швидкість охолодження і умови прожарювання.

Дослідження нестехіометричної системи $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ проводились в діапазоні $-0.07 \leq x \leq 0.03$. За результатами рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії при відхиленні в бік нестачі кобальту ($x < 0$) у кераміці формується додаткова фаза (рис. 1, а). Рефлекси на рентгенівських дифрактограмах можуть відповідати фазі ніобату, збагаченого барієм $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ (структура гексагонального перовскіту). Світлі включення цієї фази добре проглядаються на мікрофотографіях, знятих з поверхні полірованих зразків $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, які відповідають більшому відхиленню в бік нестачі кобальту. При цьому спостерігається незначне (1:2) упорядкування кристалічної ґратки

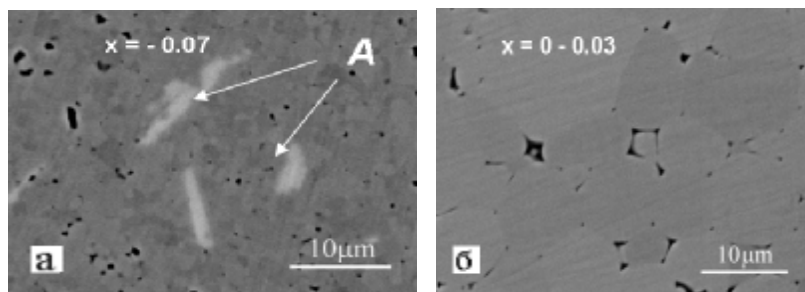


Рис. 1. Електронні мікрофотографії полірованої поверхні зразків системи $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, синтезованих при температурі 1470 °С (6 год); $x = -0.07$ (а); $x = 0-0.3$ (б); А — $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$.

BCN. Навпаки, при зростанні значення x (збільшення вмісту кобальту в зразку) рефлекс, що відповідає за упорядкування 1:2 (17.5° за шкалою 2θ) зникає. У випадку додатніх значень x ($0 \leq x \leq 0.03$) формується однофазний кубічний перовскіт (рис. 1, б).

У системі спостерігаються слабкі відхилення величини ϵ (32—34), температурний коефіцієнт резонансної частоти складає (τ_f) -15 — -10 ppm/K. Максимальна електрична добротність у системі $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, виміряна при 9—10 ГГц, відповідає від'ємним значенням x (нестача Co), і становить $Q \cdot f = 84000$ ГГц. Збільшення значен-

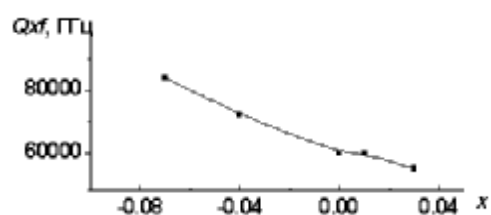


Рис. 2. Відношення величини добротності, виміряної на 9—10 ГГц, до кількості кобальту в зразках системи $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$, синтезованих при 1470°C протягом 6 год.

При цьому також зменшується інтенсивність рефлексів, що відповідають за 1:2 упорядкування, так, при $x = -0.005$ результати дифрактограми свідчать про повністю неупорядкований стан. Слід зазначити, що при незначному відхиленні в додатню область x ($0 \leq x \leq 0.005$) досліджувана система залишається однофазною (рис. 3, б, в).

У процесі дослідження не спостерігається сильних відхилень діелектричної проникності ($\epsilon = 32$ —34) у системі. Температурний коефіцієнт резонансної частоти складає -15 — -10 ppm/K. Максимальна електрична добротність матеріалу, виміряна в діапазоні 9—10 ГГц, становить $Q \cdot f$ 60000 у зразку ($x=0$), якому відповідає стехіометричний склад. При відхиленні від стехіометрії у системі спостерігається різке падіння величини добротності, що імовірно пов'язане з впливом додаткових фаз (рис. 4).

У системі $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ відхилення від стехіометрії в підгратці В при $x < 0$ приводить до утворення додаткової фази $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ (світла, збагачена барієм фаза) зі структурою гексагонального перовскіту та спостерігається слабке 1:2 упорядкування катіонів ніобію і кобальту. У

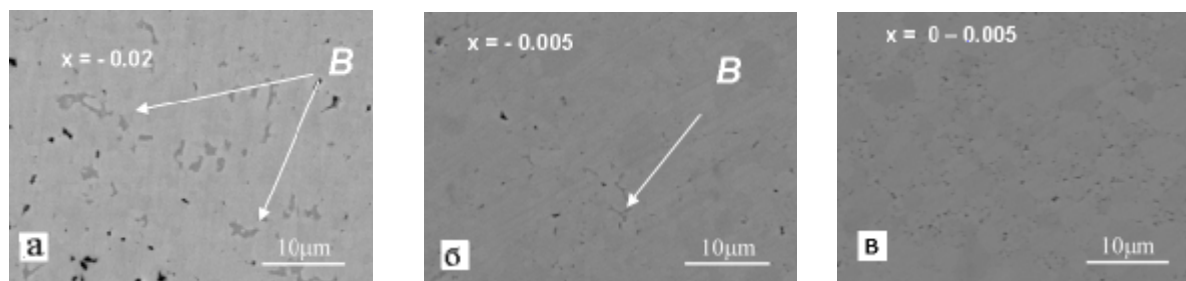


Рис. 3. Електронні мікрофотографії полірованої поверхні зразків системи $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$, синтезованих при температурі 1440°C (6 год); $x = -0.02$ (а); $x = -0.005$ (б); $x = 0 - 0.005$ (в); В — $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$.

ня x завжди супроводжується плавним зменшенням величини Q (рис. 2).

При дослідженні нестехіометрії в підгратці барію системи $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ варіювання x проводилося в межах $-0.02 \leq x \leq 0.005$. У системі при $0 > x$ у зразках формується додаткова збагачена ніобієм фаза (рис. 3). Рефлекси на дифрактограмах відповідають фазі $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ зі структурою тетрагональної вольфрамів бронзи. У присутності цієї фази в системі спостерігається помітне 1:2 упорядкування. На мікрофотографіях, знятих з полірованої поверхні зразків, добре видно присутність цієї фази (рис. 3, а, б). При збільшенні значення x вміст даної фази зменшується і при $x=0$ у зразку спостерігається тільки фаза матриці (рис. 3, в, г).

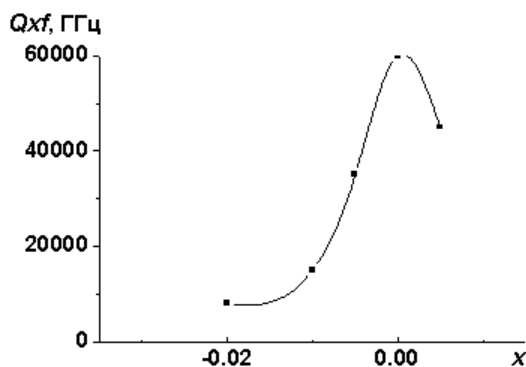


Рис. 4. Значення добротності ($Q \cdot f$) зразків системи $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$, виміряних у діапазоні 9—10 ГГц, синтезованих при температурі 1440°C протягом 6 год.

системі $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ при $x < 0$ утворюється фаза $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ (темна, збагачена ніобієм фаза) зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи. Присутність фази $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ призводить до збільшення електричної добротності BCN, в той час як поява фази $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ супроводжується різким погіршенням електрофізичних характеристик.

РЕЗЮМЕ. Изучен процесс получения барий кобальт ниобата со структурой перовскита, рассмотрены возможные пути оптимизации условий твердофазного синтеза. Исследован фазовый состав и электрофизические характеристики материалов нестехиометрических систем $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$. Установлено, что в соединениях с присутствием фазы $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ значение добротности увеличивается, в то время как в соединениях с присутствием фазы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ добротность материалов резко понижается.

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

SUMMARY. The process of barium niobate synthesis with perovskite structure was studied; possible optimization routs of solid state synthesis were discussed. It was investigated the phase structure of $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ and $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ nonstoichiometric systems and microwave parameters were studied. It was established that with a presence of $\text{Ba}_8\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ hexagonal perovskite phase quality factor increases, at once a presence of a $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ phase in compounds kills quality factor.

1. Nomura S. // *Ferroelectrics*. -1983. -**49**. -P. 61.
2. Sco-Yong Cho, Hyuk-Joon Youn, Kug-Sun Hong // *J. Mater. Res.* -1997. -**12**. -P. 1558—1562.
3. Ahn C.-W., Nahm S., Lim Y.-S. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2003. -**42**. -P. 6964—6968.
4. Kim In-Tae, Kim Yoon-Ho. // *J. Mater. Res.* -1997. -**12**. -P. 518—525.
5. Endo K., Fujimoto K., Murakawa K. // *J. Amer. Ceram. Soc.* -1987. -**70**, № 9. -P. 215—218.

Надійшла 26.11.2007

УДК 546.6'43:716'654'42:54-185

С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.И. Толстолыткин

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ФЕРРОМАГНИТНЫХ ФАЗ

Синтезированы многослойные композиционные структуры на основе пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на подложках различного типа ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, LaAlO_3) с использованием метода магнетронного напыления. Изучены структурные и электрофизические свойства полученных пленок. Показано влияние структурных особенностей подложки на электрофизические свойства пленок.

В последнее время особое внимание исследователей привлекает создание многослойных композиционных структур, в которых возможно было бы объединить одновременно несколько фаз с различными электрофизическими свойствами, например сегнетоэлектрическими и магнитными [1]. В таких структурах предполагается проявление новых электрофизических свойств, не характерных для каждого компонента в отдельности. В качестве подложек для создания композиционных структур можно использовать сегнетоэлектрические материалы на основе BaTiO_3 с нелинейными, сегнетоэлектрическими-полупроводниковыми или пироэлектрическими свойствами, что позволяет использовать их в различных функциональных устрой-

ствах [2]. В ферромагнитных материалах на основе манганитов лантана $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ проявляется эффект гигантского магнитосопротивления [3], что дает возможность применять эти материалы для изготовления магнитных сенсоров и устройств магнитной записи [4, 5]. На практике такие материалы, как правило, используются отдельно. В то же время получение композиционных структур на основе этих материалов позволило бы создавать новые типы устройств, в которых свойствами одного материала можно было бы управлять, изменяя свойства другого.

Как показал анализ литературных данных, магнитные и электрофизические свойства материалов чувствительны к особенностям микрост-

© С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.И. Толстолыткин, 2008

руктуры (размер зерна, пористость и др.), а также к тому, в каком виде находится материал — объемном или пленочном [6]. В пленках манганитов природа подложки оказывает сильное влияние на микроструктуру пленки и, соответственно, на ее электрофизические свойства [7]. Кроме того, в пленках магниторезистивный эффект может проявляться сильнее по сравнению с объемными образцами [8].

Поэтому целью данной работы было создание многослойных композиционных структур на основе пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных методом магнетронного напыления на эталонную подложку из монокристалла LaAlO_3 и поликристаллические подложки из комплексно легированных соединений на основе титаната бария, а также исследование их структуры и магниторезистивных свойств.

Для получения многослойных композиционных структур использовали подложки $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ и $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, которые получали спеканием наноразмерного порошка, полученного золь-гель методом, а также эталонную подложку на основе монокристалла LaAlO_3 . Для нанесения пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом магнетронного напыления применяли мишень данного материала, предварительно синтезированную методом твердофазных реакций. Для напыления пленок использовали установку магнетронного напыления ВУП-5М. Напыление проводили в атмосфере аргон—кислород с подогревом подложки до 850°C , толщину пленок регулировали за счет времени напыления. Полученные пленки предварительно отжигали при температуре 800°C на воздухе на протяжении 4 ч.

Фазовый состав, параметры кристаллической решетки и факторы преимущественной ориентации зерен исходных соединений и композиционных структур определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру поверхности пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Superprobe 733 (JEOL, Япония). Электропроводность пленок измеряли четырехзондовым методом в интервале температур $77\text{—}350\text{ K}$. Серебряные контакты наносили методом магнет-

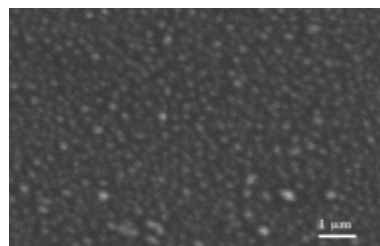


Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, напыленной на подложку $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$.

ронного напыления. Магнитосопротивление определяли в магнитных полях до 1200 кА/м и вычисляли, используя соотношение $\text{MR} = (R_0 - R_H)/R_0 \cdot 100\%$, где R_0 — электропроводность в нулевом магнитном поле, R_H — электропроводность в магнитном поле с напряженностью H .

В результате работы были получены пленки на различных типах подложек, которые имели толщину $\sim 1500\text{ нм}$, а размер их зерен составлял $<100\text{ нм}$ (рис. 1). Рентгенофазовые исследования полученных пленок показали, что не происходит химического взаимодействия пленки с подложкой. Для полученных пленок и поликристаллических подложек также было проведено рентгеноструктурные исследования и рассчитаны параметры элементарной ячейки и параметры текстуры (таблица). Как известно, параметр текстуры может указывать на наличие преимущественной ориентации (при $G \neq 0$ и $G \neq 1$) или ее отсутствие (при $G = 0$ и $G = 1$) [9]. Проведенные исследования показали, что для пленок, полученных на поликристаллических под-

Параметры элементарной ячейки и текстуры для объемных образцов и пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложки различного состава

Состав объемных образцов	Параметры элементарной ячейки объемных образцов					
	Простр. группа	Z	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$G [hkl]$
$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$	$R\bar{3}c$	6	5.5020(4)	13.349(6)	350.00(4)	0
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	$P4mm$	1	4.0304(2)	4.0368(3)	65.576(6)	0.95 [110]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	$P4mm$	1	3.9969(2)	4.0341(3)	64.448(8)	1.17 [110]
Состав подложки	Параметры элементарной ячейки пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$					
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$G [hkl]$		
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$	5.5110(1)	13.4089(9)	352.69(2)	0.23 [110]		
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	5.5131(1)	13.3877(3)	352.40(1)	0.08 [110]		

ложках, наблюдается частичная ориентация зерен пленки. В данном случае она может быть вызвана частичной ориентацией зерен подложки, которая может происходить в двух кристаллографических направлениях — вдоль кристаллографической плоскости [001] или [110], что будет приводить к перераспределению интенсивности рентгеновских рефлексов на рентгенограммах пленок. В свою очередь, для пленки, полученной на монокристаллической подложке, по данным рентгенофазовых исследований наблюдается полная ориентация зерен пленки в направлении ориентации зерен подложки.

Как видно из таблицы, кристаллографические параметры подложки влияют как на преимущественную ориентацию пленки, так и на ее кристаллографические параметры. Уменьшение объема элементарной ячейки подложки приводит к уменьшению объема элементарной ячейки пленок. Это также указывает на кристаллизацию пленок в направлении ориентации плоскости подложки.

Для всех полученных пленок были проведены измерения их электрофизических свойств. На рис. 2, а показана зависимость нормированного сопротивления от температуры для пленок состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных на различные подложки. Как видно из рисунка, максимум сопротивления пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, напыленных на подложки из монокристалла LaAlO_3 и поликристаллическую подложку $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, смещается в область более высоких температур по сравнению

с пленкой на подложке $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$. Данный эффект может быть вызван разной степенью преимущественной ориентации зерен пленки [10].

Следует также учитывать, что на электросопротивление пленок влияют и такие факторы, как структурная и магнитная разупорядоченность, отклонения химического состава от номинального по границам зерен [11], которые увеличивают разброс в значениях эффективной длины связей между ионами марганца и кислорода, что вносит вклад в изменение T_{max} [12, 13].

На рис. 2, б показаны температурные зависимости магнитосопротивления, измеренного в поле $H=1200$ кА/м для пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных на различные подложки. В соответствии с литературными данными [14, 15] магнитосопротивление монокристаллических образцов мanganитов имеет максимум вблизи температуры перехода “металлический ферромагнетик — диэлектрический парамагнетик” (температуры Кюри T_C) и уменьшается при отклонении температуры от T_C . В поликристаллических образцах в низкотемпературной области ($T < T_C$) появляется дополнительный вклад в MR , который монотонно возрастает с понижением температуры. Появление дополнительного вклада связывают со спин-зависимым рассеиванием носителей заряда в межзеренной области [14] или спин-поляризованным туннелированием через межзеренные границы [11]. В исследуемых нами образцах хорошо видны оба вклада в магнитосопротивление (рис. 2, б), что позволяет надежно определить температуру Кюри T_C этих образцов как температуру пика на кривой $MR(T)$.

Полученные нами данные показывают, что температуры фазовых переходов для пленок, полученных на подложке из монокристалла LaAlO_3 и легированных соединений на основе титаната бария имеют подобный характер, что очевидно связано с пространственной ориентацией зерен пленки по отношению к подложке [16].

Таким образом, нами показана возможность получения многослойных композиционных структур на основе пленок ферромагнитного материала $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на подложках различных типов материалов. Показано, что параметры элементарной ячейки и преимущественная ориентация зерен подложек влияют на параметры элементарной ячейки пленок, что в свою очередь приводит к изменению электрических и магниторезистивных свойств пленки. Установлено, что использование поликристаллических подложек ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$) для создания композиционных структур позволяет получить высокие значения

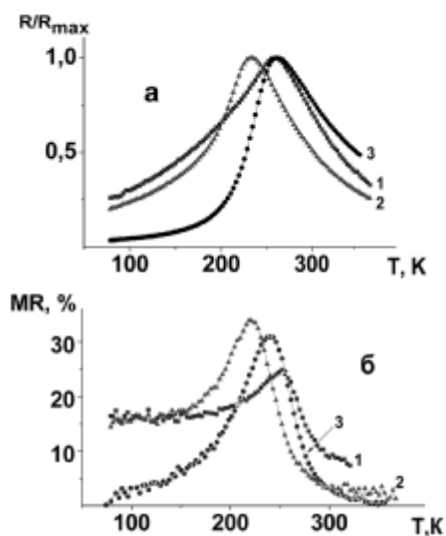


Рис. 2. Зависимость нормированного сопротивления (а) и магнитосопротивления (б) от температуры для пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, напыленной на подложки LaAlO_3 (1); $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ (2); $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ (3).

электрофизических характеристик, которые не уступают характеристикам пленок, полученных на монокристаллах. Показана взаимосвязь параметров подложки с электрофизическими свойствами пленок, что позволяет создавать структуры с заданными параметрами.

РЕЗЮМЕ. Отримано багатошарові композиційні структури на основі плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладках різного типу ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, LaAlO_3) з використанням методу магнетронного напылення. Вивчено структурні та електрофізичні властивості одержаних плівок. Показано вплив структурних особливостей підкладки на електрофізичні властивості плівок.

SUMMARY. Multilayer composite structures based on $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ films on different substrates ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, LaAlO_3) have been prepared using magnetron sputtering. Structure and electrophysical properties of films prepared have been studied. The effect of peculiarities of substrate structure on electrophysical properties of films has been shown.

1. Dorr K. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -**39**. -P. 125—150.
2. Nogami G., Maruyama H., Hongo K. // J. Electrochem.

Soc. -1993. -**140**, № 8. -P. 2370—2373.

3. Hageev Э.Л. // Успехи физ. наук. -1996. -**166**, № 8. -С. 833—858.
4. Nagai T., Yamazaki A., Uehara M. et al. // J. Mater. Sci. Lett. -2000. -**19**, № 20. -P. 1821—1823.
5. Nagai T., Yamazaki A. Uehara M. et al. // Ibid. -2000. -**19**, № 20. -P. 1821—1823.
6. Wang X.L., Dou S.X., Liu H.K. et al. // App. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 3. -P. 396—398.
7. Yang S.Y., Kuang W.L., Liou Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2004. -**268**, № 3. -P. 326—331.
8. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -**98**, № 4. -P. 1—6.
9. Rodriguez-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000, Cedex, France. -2001. -P. 54, 55.
10. Chen Ch.-C., de Lozanne A. // Appl. Phys. Lett. -1998. -**73**, № 26. -P. 3950—3952.
11. Gross R., Alff L., Buchner B. et al. // J. Magn. Magn. Mater. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.
12. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. // J. Appl. Phys. -2005. -**98**, № 4. -P. 1—6.
13. Dorr K. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2006. -**39**. -P. 125—150.
14. Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**71**, № 8. -P. 1124.
15. Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -**59**, № 1. -P. 533—537.
16. Nath T.K., Rao R.A., Lavric D., Eom C.B. // Appl. Phys. Lett. -1999. -**74**, № 11. -P. 1615—1617.

Поступила 25.11.2007

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

УДК [546.650.3'33'882.5-323]-165]:548.73:537.226.1/3

Д.О. Мищук, О.И. Вьюнов

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАКАНСИЙ НА РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучена последовательность фазовых превращений при образовании твердых растворов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Определены кристаллографические параметры полученных твердых растворов. Электрофизические свойства поликристаллических материалов были исследованы в широком частотном и температурном диапазоне. Показано, что изменяя концентрацию вакансий в подрешетке А структуры ТВБ, можно влиять на релаксацию диэлектрических свойств.

Сегнетоэлектрики со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) представляют значительный интерес при разработке пирозлектрических датчиков, электрооптических и пьезоэлектрических устройств. Для структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы характерно наличие трех кристаллографических позиций: 12-ко-

ординированные позиции, находящиеся в четырехугольных (в плоскости 001) структурных каналах, 15-координированные позиции в пятиугольных каналах и 9-координированные позиции в треугольных каналах, которые всегда вакантны [1, 2]. В подобных структурах часто проявляются так называемые "релаксорные" свойства, кото-

© Д.О. Мищук, О.И. Вьюнов, 2008

рые заключаются, в частности, в значительном смещении максимума диэлектрической проницаемости ($\epsilon_{\max}$) по температуре от частоты [3]. Материалы, в которых проявляются релаксационные свойства, часто имеют значительную величину диэлектрической проницаемости (ϵ), высокий пьезокоэффициент, что обуславливает интерес к ним как с научной, так и с практической точки зрения [4, 5]. В то же время, управляя релаксационными свойствами, то есть подавляя их или наоборот, увеличивая, можно влиять на важные электрофизические свойства.

Объектами нашего исследования были ниобат стронция-бария и ниобат калия-стронция, которые имеют структуру тетрагональной вольфрамовой бронзы. Принципиальным отличием исследованных систем является то, что в структуре стронций-бариевых ниобатов присутствует значительное количество незаполненных кристаллографических позиций в четырех- и пятиугольных каналах, в то время как в ниобате калия-стронция таких позиций нет [6, 7]. Одним из возможных путей управления концентрацией вакансий в четырех- и пятиугольных каналах может быть частичное гетеровалентное замещение ионов Sr и Ba щелочными ионами, например, натрием. В этом случае должно выполняться условие электронейтральности, что предполагает замещение одного иона Sr или Ba двумя ионами Na и позволяет управлять концентрацией вакансий в подрешетке А. Поэтому в данном исследовании мы, уменьшая количество вакансий в катионной подрешетке ниобатов стронция-бария, пытались повлиять на релаксационные свойства, а также изучить соединение, в котором этих вакансий нет.

Поэтому целью данной работы было изучение условий синтеза, кристаллографических особенностей и электрофизических свойств, сложных ниобатов щелочных и щелочно-земельных элементов, в которых количество вакансий изменяется за счет гетеровалентного замещения.

В качестве исходных реагентов использовали K_2CO_3 , Nb_2O_5 , $BaCO_3$, $SrCO_3$ и Na_2CO_3 квалификации ос.ч.. Расчетные количества компонентов взвешивали на весах ВЛП-200 после прокалки при 850 °C (Nb_2O_5), 400 °C ($BaCO_3$, $SrCO_3$) и 200 °C (Na_2CO_3 , K_2CO_3). Смешивание и помол проводили в ацетоне в агатовых барабанах с халцедоновыми шарами на виб-

ромельнице GKML-16. Термические эффекты изучали на дериватографе Q-1000. Синтезированные при 1100—1200 °C материалы измельчали в воде, сушили и гомогенизировали. Из высушенных порошков с добавкой пластификатора прессовали заготовки в форме дисков, которые спекали в интервале температур 1300—1350 °C.

Рентгеновские исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 ($CuK\alpha$ -излучение). Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвельда.

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) и диэлектрические потери ($\lg \delta$) керамических образцов на частотах 10^5 — 10^6 Гц измеряли с помощью Q-метра Tesla BM560, при 10^9 Гц — с помощью метода коаксиальных линий, на 10^{11} Гц — в режиме передачи сигнала с помощью метода временных интервалов на ТГц-спектрометре, основанном на усиленном фемтосекундном лазере.

Фазовые превращения, которые имеют место при синтезе методом твердофазных реакций ниобатов стронция-бария-натрия в системе $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$, изучали для значения $2x=0.2$, что соответствует твердому раствору $Sr_{0.5}Ba_{0.4}Na_{0.2}Nb_2O_6$. Также были изучены фазовые превращения

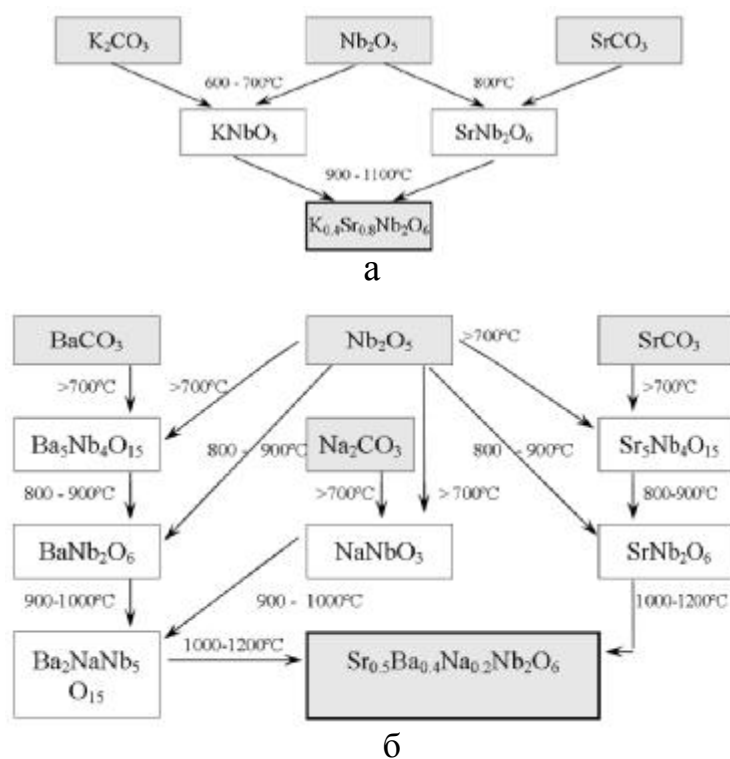


Рис. 1. Схема фазовых преобразований при синтезе $K_{0.4}Sr_{0.8}Nb_2O_6$ (а) и $Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb_2O_6$ (б) для $2x=0.2$.

Кристаллографические параметры поликристаллических образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Обозначения	$\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Z=10) *	$\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Z=10)		$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (Z=10)		$\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ** (Z=5)		
	2x=0	2x=0.1	2x=0.2	2x=0.1	2x=0.2	0 ***	+ ZrO_2	+ MgO
Параметры элементарной ячейки (пр.гр. $P4bm$ (100))								
a, Å	12.4566(9)	12.4489(2)	12.4417(2)	12.4441(2)	12.4260(2)	12.4641(2)	12.4638(3)	12.4708(6)
c, Å	7.8698(6)	7.8734(2)	7.8786(2)	7.8530(2)	7.8471(2)	3.9391(3)	3.9314(2)	3.9264(2)
V, Å ³	1221.1(2)	1220.18(4)	1219.57(4)	1216.08(4)	1211.64(4)	611.95(2)	610.73(4)	610.64(5)
$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	5.286(1)	5.262(2)	5.236(2)	5.249(1)	5.202(1)	4.986 (6)	4.996(7)	4.997(5)
$\rho_{\text{эсп}}$, г/см ³	5.095	4.99	4.86	4.980	4.840	—	4.653	4.710
Заселенности позиций								
Четырехугольные каналы (позиция 2a)								
Na	0.00	0.25	0.50	0.250	0.500	0	0	0
Sr ₁	0.71(5)	0.67(1)	0.65(2)	0.59(1)	0.52(1)	0.25	0.25	0.25
Пятиугольные каналы (позиция 4c)								
Sr ₂	0.450(16)	0.38(1)	0.30(1)	0.47(1)	0.50(1)	0.25	0.25	0.25
Ba (K)	0.442(20)	0.487	0.487	0.425	0.363	0.25	0.25	0.25
Ацентricность кислородных октаэдров вокруг Nb ₁ и Nb ₂								
$\Delta[\text{Nb}_1\text{—O}_4]$, Å	0.29	0.30	0.31	0.08	0.02	0.08	0.08	0.11
$\Delta[\text{Nb}_2\text{—O}_5]$, Å	0.20	0.24	0.31	0.09	0.08	0.02	0.05	0.06

* Параметры структуры уточняли только для составов, содержащих натрий, а для состава с $x=0$ приведены данные из [8]; ** для возможности сравнения некоторые параметры образца $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (с, V и заселенности позиций) нужно умножать на 2; *** для состава $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ без добавок приведены данные работы [9].

при синтезе ниобата калия стронция $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Согласно результатам РФА и термического анализа, установлено, что образование ниобатов стронция-бария-натрия происходит через следующие промежуточные продукты: NaNbO_3 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, а ниобата калия-стронция — через KNbO_3 и SrNb_2O_6 . Это позволило оптимизировать условия синтеза, используя в качестве прекурсоров соединения NaNbO_3 , BaNb_2O_6 и SrNb_2O_6 (рис. 1).

Синтез состава $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ проводили с введением 0.5 % мас. MgO или 1.52 % мас. ZrO_2 для увеличения плотности (одинаковые молярные проценты необходимы для соблюдения электронейтральности).

Структурные параметры поликристаллических образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ представлены в таблице. В качестве исходных были взяты координаты соответствующих атомов в структурах $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [8] и $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [9].

Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

приведены в таблице. В исследуемом интервале концентраций натрия объем элементарной ячейки этих растворов изменяется линейно, подчиняясь правилу Вегарда. При этом с увеличением содержания натрия параметр a уменьшается в обеих системах, в то время как параметр c в случае системы $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ уменьшается, а в случае системы $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ увеличивается.

Уменьшение параметра a связано с уменьшением среднего ионного радиуса ($R = \alpha R_{\text{Sr}} + \beta R_{\text{Ba}}$, где α и β — молярные доли стронция и бария соответственно) в пятиугольных каналах из-за уменьшения заселенности стронцием позиций 4c в случае замещения ионов стронция ионами натрия и уменьшения заселенности барием позиций 4c при замещении ионов бария ионами натрия (см. таблицу). Увеличение параметра c в системе $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ связано с растяжением кислородных октаэдров NbO_6 в направлении 001, что сопровождается смещением Nb из centrosymmetричных позиций кислородных октаэдров и приводит к увеличению ацентricности октаэдров NbO_6 [2]. В то время как в системе $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ пара-

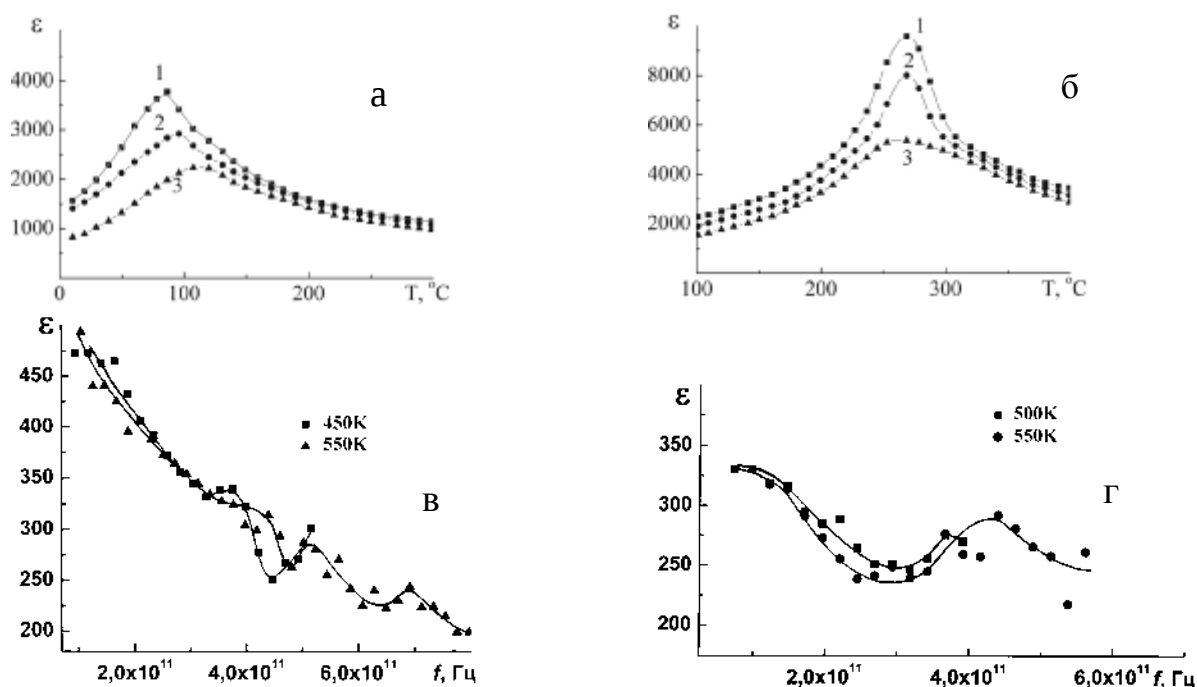


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость как функция температуры (а, б) и как функция частоты в субмиллиметровом диапазоне (в, г) при различном содержании натрия в образцах системы $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: $2x=0$ (а, в); 0.2 (б, г). Частота измерения: 1 — 105; 2 — 106; 3 — 109 Гц.

метр c и растяжение кислородных октаэдров в направлении 001 уменьшается и, как следствие, уменьшается ацентричность октаэдров NbO_6 .

Диэлектрические характеристики образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ϵ , $\text{tg } \delta$) были изучены в частотном диапазоне 10^5 — 10^{11} Гц. Для исходного состава $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($2x=0$) характерна значительная релаксация диэлектрической проницаемости (рис. 2, а). При этом в исследованном диапазоне частот ϵ_{max} смещается на 30°C . В этом соединении релаксорные свойства проявляются также и в субмиллиметровом диапазоне частот: диэлектрическая проницаемость значительно изменяется в зависимости от частоты, то есть наблюдается сильная дисперсия, которая характерна для релаксорных материалов. При увеличении концентрации натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А, независимо от замещаемого иона, смещение $\epsilon_{\text{max}}(T)$ полностью исчезает и происходит подавление дисперсии в диапазоне субмиллиметровых длин волн (рис. 2, б). В то же время для соединения $\text{K}_{0.4}\text{Sr}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с полностью заполненными четырех- и пятиугольными каналами релаксация не только полностью подавлена, но и также наблюдается размытие максимума диэлектрической проницаемости и, как следствие, повышение

ее термостабильности. Это позволяет предположить, что на релаксорные свойства в материалах со структурой ТВБ можно влиять, изменяя количество вакансий в катионной подрешетке путем гетеровалентного замещения.

Таким образом, установлено, что образование ниобатов стронция-бария-натрия, а также калия-стронция является многостадийным процессом, промежуточными фазами которого являются KNbO_3 , NaNbO_3 , $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, BaNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Показано, что гетеровалентное замещение ионов стронция или бария ионами натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А, приводит к линейному изменению объема элементарной ячейки во всем исследованном диапазоне x ($0 \leq 2x \leq 0.3$). Установлено, что основной вклад в релаксорный характер вносит концентрация вакансий в катионной подрешетке систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

РЕЗЮМЕ. Вивчено послідовність фазових перетворень при утворенні твердих розчинів зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи (ТВБ). Визначено кристалографічні параметри отриманих твердих розчинів. Електрофізичні властивості полікристалічних матеріалів досліджено в широкому частотному і температурному

діапазоні. Показано, що змінюючи концентрацію вакансій в підґратці А структури ТВБ, можна впливати на релаксацію діелектричних властивостей.

SUMMARY. The phase transformations occurring during the formation of solid solutions with tetragonal tungsten bronze structure (TTB) have been studied. The crystal lattice parameters of the solid solutions synthesized have been determined. Electrophysical properties of polycrystalline samples have been studied in wide frequency and temperature ranges. The change in A-site vacancy concentration in TTB structures has been shown to affect the relaxation of dielectric properties.

1. *Myoung-Sup Kim, Peng Wang, Joon-Hyung Lee et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**.- Pt 1, №

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

- 11В. -Р. 7042—7047.
2. *Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др.* // Физика тв. тела. -2000. -**42**, вып. 9. -С. 1668—1672.
3. *Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al.* // Mater. Res. -2002. -5, № 1. -Р. 57—62.
4. *Glass A.M.* // J. Appl. Phys. -1969. -**40**. -Р. 4699—4716.
5. *Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H.* // Phys. Rev. B.-1989. -**40**. -Р. 11902—11908.
6. *Tribotte B. Haussonne J.M. Desgardin G.* // J. Eur. Cer. Soc. -1999. -**19**. -Р. 1105—1109.
7. *Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E.* // J. Appl. Phys. -1988. -**64**, № 1. -Р. 37—47.
8. *Woike T., Petricek V., Dusek M. et al.* // Acta Cryst. -2003. -**B59**. -Р. 28—35.
9. *Lanfredi S., Trindade L.R., Barros A.R. et al.* // Ceramica. -2005. -**51**. -Р. 151—156.

Поступила 25.11.2007

УДК 621.785.36:546.311+564.8.

О.М. Гавриленко, К.Д. Соловійова

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛІТІЙВМІСНИХ СПОЛУК НА ОСНОВІ ЦИРКОНАТУ СТРОНЦІЮ

Вперше досліджено утворення твердих розчинів зі структурою перовскіту в системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$. Встановлено концентраційну та температурну області існування перовскітної фази, а також область гомогенності отриманих твердих розчинів заміщення ($x=0\text{—}0.15$). Показано вплив умов синтезу на нестехіометрію по літію. Запропоновано шляхи компенсації дефіциту літію при високотемпературному синтезі літійвмісних цирконатів стронцію.

Створення нових матеріалів для літіййонних твердих електролітів визначає перспективи вирішення проблем сучасної енергетики, пов'язаних зі створенням вискоєфективних джерел струму, а також інших електрохімічних пристроїв. На сьогоднішній день отримано багато літійпровідних твердотільних сполук, однак лише незначна їх кількість характеризується високими значеннями йонної провідності: Li_3N [1], Li^+ - β -глинозем [2], LISICON [3], Li_4SiO_4 [4] ($\sigma \sim 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 298 К) та ін., а також розроблені у відділі хімії твердого тіла ІЗНХ НАН України: $(\text{La}, \text{Li})[\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}]\text{O}_3$ ($\sigma \sim 10^{-3}\text{—}10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 298 К) [5—7]. Проте практичне використання вказаних матеріалів ускладнюється через їх низьку електрохімічну стабільність та деградацію при контакті з літєвим анодом. Тому актуальним є пошук нових високопровідних електрохімічно стабільних літєвих електролітів.

У даній роботі вперше розглядаються літійвмісні системи на основі цирконату стронцію зі структурою перовскіту. Перспективність вказаних матеріалів обумовлена, з одного боку, особливостями каркасних структур (жорстка трьохмірна сітка поліедрів та канали для міграції йонів), до яких належить перовскіт SrZrO_3 , що створюють умови для реалізації швидкого йонного транспорту. З іншого боку, літературні дані свідчать про стабільність метацирконату літію (Li_2ZrO_3) у контакті з електродними матеріалами [8]. Однак величина йонної провідності Li_2ZrO_3 є незначною ($\sigma \sim 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 870 К) [9], очевидно, внаслідок кристалохімічних особливостей структурного типу ТВБ, в якому кристалізується цирконат літію і який, як показано в [10], є неоптимальним для міграції йонів літію.

Метою даної роботи було дослідження концентраційної і температурної областей існування, а також області гомогенності твердих розчинів зі

© О.М. Гавриленко, К.Д. Соловійова, 2008

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад зразків $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ у залежності від температур попереднього обпалу (T), спікання ($T_{\text{сп}}$) та кількості літію (x)

x	Фазовий склад (%)	
	$T=1270\text{ K}$ (2 год)	$T_{\text{сп}}=1670\text{—}1690\text{ K}$ (1 год)
0	SrCO_3 (67), ZrO_2 (33)	Перовскіт (100)
0.05	Перовскіт (56), ZrO_2 (22), SrCO_3 (12), Li_2ZrO_3 (10)	Перовскіт (100)
0.10	Перовскіт (58), ZrO_2 (21), SrCO_3 (11), Li_2ZrO_3 (10)	Перовскіт (100)
0.15	Перовскіт (100)	Перовскіт (100)
0.50	Перовскіт (78), Li_2ZrO_3 (14), ZrO_2 (8)	Перовскіт (70), ZrO_2 (30)
0.70	Перовскіт (69), Li_2ZrO_3 (31)	Перовскіт (57), Li_2ZrO_3 (29), ZrO_2 (14)
0.80	Перовскіт (52), Li_2ZrO_3 (48)	Перовскіт (47), Li_2ZrO_3 (27), ZrO_2 (26)
0.90	Li_2ZrO_3 (66), перовскіт (34)	ZrO_2 (46), перовскіт (28), Li_2ZrO_3 (26)

структурою перовскіту в розрізі $\text{SrZrO}_3\text{—Li}_2\text{ZrO}_3$ та пошук шляхів компенсації дефіциту літію в отриманих високотемпературних фазах.

Синтез зразків $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ ($x = 0\text{—}0.9$) здійснювали методом твердофазних реакцій. В якості вихідних реагентів використовували ZrO_2 (х.ч.), Li_2CO_3 (ос.ч.), SrCO_3 (х.ч.). Для видалення вологи і адсорбованих газів ZrO_2 та карбонати прожарювали при температурі 570 K (2 год). Гомогенізуючий помел проводили в середовищі етанолу. Зразки для попереднього обпалу пресували у таблетки ($p = 0.3\text{ МПа/см}^2$) та прожарювали при температурі 1270 K (2 год). Перед спіканням у перетерті, гомогенізовані зразки в якості пластифікатора додавали 5 %-й водний розчин ПВС та пресували ($p = 0.5\text{ МПа/см}^2$). Спікання здійснювали в температурному інтервалі 1670—1690 K (1 год). Вміст літію у зразках визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Наважку зразка (0.1 г) для аналізу розчиняли в суміші $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та H_2SO_4 (конц.) при нагріванні. Склад продуктів обпалу контролювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-4, CuK_α -випромінювання; Ni-фільтр, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; час експозиції кожної точки складав 6 с). Як зовнішні стандарти використовували SiO_2 (стандарт 2 Θ) і Nist SRM1976- Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності). Параметри кристалічної структури уточнювали по методу повнопрофільного аналізу Рітвельда.

Результати РФА зразків $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ після попереднього обпалу та спікання в залежності від кількості літію представлені в табл. 1. З наведених даних видно, що після попереднього об-

палу зразка при $x=0$ (SrZrO_3) спостерігається лише наявність фаз вихідних реагентів, тоді як фазовий склад літійвмісних хімічних складів при цій температурі суттєво змінюється. Так, результати РФА зразку при $x=0.05$ свідчать про утворення фаз перовскіту орторомбічної сингонії та цирконату літію зі структурою ТВБ моноклінної сингонії. Отже, присутність легкоплавкого компонента (літію) значно сприяє інтенсифікації хімічної взаємодії в досліджуваній системі. При подальшому допудуванні літієм для зразку при $x=0.15$ спостерігається формування однофазного перовскіту. В області $x \geq 0.5$, крім перовскітної структури, присутні також оксид цирконію та цирконат літію, причому із збільшенням x вміст останньої зростає, тоді як вміст ZrO_2 зменшується, а при $x=0.7$ зникає. Автори [11], вивчаючи фазові перетворення при синтезі Li_2ZrO_3 , показали, що в температурному інтервалі 1170—1270 K спостерігається розклад цієї сполуки, що підтверджується зменшенням співвідношення $\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{ZrO}_2$ за даними РФА. Проте результати, отримані в даній роботі (табл. 1), свідчать про те, що в системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ в області $x > 0.5$ при 1270 K переважно оксид цирконію взаємодіє з Li_2O з утворенням метацирконату літію.

Результати РФА спечених зразків системи $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ (табл. 1) свідчили про утворення структури перовскіту у всьому досліджуваному концентраційному діапазоні. Формування однофазного перовскіту орторомбічної сингонії спостерігалось в області $x=0\text{—}0.15$. Із збільшенням кількості літію в зразках, крім фази перовскіту, в області $x > 0.5$ спостерігаються фази ZrO_2 та Li_2ZrO_3 . З ростом x відбувається зменшення співвідношення фаз

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{ZrO}_2$; при $x=0.9$ фаза оксиду цирконію є основною. Крім того, спостерігається відсутність Li_2ZrO_3 при $x=0.5$ та поява ZrO_2 в області $x > 0.5$ при температурі 1670 К. Наведені результати дозволяють зробити висновок про розклад Li_2ZrO_3 з утворенням ZrO_2 у температурному інтервалі 1270—1670 К. Розклад метацирконату літію, а також зменшення долі перовскіту в інтервалі 1270—1670 К у багатофазній області, що може також супроводжуватися виділенням оксиду цирконію, очевидно, обумовлено леткістю літію при високих температурах як з фази Li_2ZrO_3 , так і з перовскітної структури.

Враховуючи наявність легкого компоненту та високі температури спікання літійвмісних зразків, ми дослідили нестехіометрію по літію хімічних складів, що вивчалися у даній роботі. В табл. 2 наведені результати хімічного аналізу на вміст Li^+ у зразках після попереднього обпалу та спікання в залежності від кількості літію (x) та умов синтезу. Аналіз отриманих даних свідчив про значну втрату легкого елемента при синтезі літійвмісних цирконатів стронцію. Відмічено тенденцію до збільшення втрат літію при зростанні його масової частки у складах, заданої згідно із стехіометрією, як в межах області гомогенності, так і в багатофазній області. Подібна залежність

Т а б л и ц я 2

Результати хімічного аналізу на вміст Li^+ у системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$

x, T	Li^+ , визначений (% мас.)		Втрати літію, %
	по стехіометрії	експериментально	
$x=0.05, 1690 \text{ К}$	0.31	0.03	90.32
$x=0.10, 1270 \text{ К}$	0.64	0.62	3.13
$x=0.10, 1670 \text{ К}$	0.64	0.01	98.44
$x=0.15, 1270 \text{ К}$	0.97	0.82	15.46
$x=0.15, 1670 \text{ К}$	0.97	0.01	98.97
$x=0.15, 1670 \text{ К}$ (засипка)	0.97	0.87	10.31
$x=0.15 + 20 \% \text{ мас. Li}^+, 1270 \text{ К}$	0.97	0.93	4.16
$x=0.15 + 20 \% \text{ мас. Li}^+, 1670 \text{ К}$ (засипка*)	0.97	0.92	5.15
$x=0.05, 1270 \text{ К}$	3.68	2.67	27.45
$x=0.50 + 20 \% \text{ мас. Li}^+, 1270 \text{ К}$	3.68	2.67	27.45
$x=0.50, 1670 \text{ К}$	3.68	2.10	42.94
$x=0.80, 1670 \text{ К}$	6.68	2.32	65.27

* Шихта при $x = 0.15 + 20 \% \text{ мас. Li}^+$ після попереднього обпалу (1270 К, 2 год).

справедлива для зразків після попереднього обпалу, а також для кераміки (див. табл. 2). Так, в інтервалі x від 0.1 до 0.5 у зразках після попереднього обпалу втрати літію зростають від 3.13 до 33.97 % відповідно, тоді як у спечених зразках в області гомогенності при x від 0.05 до 0.15 втрати літію складають від 90.32 до 98.97 % відповідно. З метою пошуку шляхів компенсації значних втрат літію, що мають місце при синтезі, при готуванні вихідної реакційної суміші (шихти) вводили його надлишок для зразків при $x=0.15$ — 20 % мас.; для $x=0.50$ — 10 та 20 % мас. Крім того, для $x=0.15$, а також $x=0.15 + 20 \% \text{ мас. Li}^+$ спікання керамічних зразків проводили в засипці порошку подібного хімічного складу (табл. 2). З даних, наведених у табл. 2, видно, що використання надстехіометричної кількості літію сприяє зменшенню втрат на стадії попереднього обпалу зразків від 15.46 до 4.16 % для $x=0.15$ та від 33.97 до 27.45 % для $x=0.5$. Спікання зразків у засипці дозволило зменшити втрати літію від 98.97 до 10.31 % для $x=0.15$ та від 98.97 до 5.15 % для $x=0.15 + 20 \% \text{ мас. Li}^+$.

На рис. 1 представлено результати РФА для спечених зразків при $x=0.5$ та $x=0.5$ з надлишком літію 10 та 20 % мас. Вміст фази перовскіту для $x=0.5$ складає 70 % (рис. 1, а, табл. 1). Частка перовскіту у складах з надлишком літію становила 86 % (рис. 1, б, в). Очевидно, частина "надлишкового" літію (Li_2O), взаємодіючи зі ZrO_2 , спричинює утворення Li_2ZrO_3 , що приймає участь у формуванні літійвмісного цирконату стронцію зі структурою перовскіту. Проте однофазна перовскітна структура при $x=0.5$ у досліджуваних умовах не реалізується.

На рис. 2 представлено концентраційну залежність об'єму елементарної комірки перовскіту (V) зразків $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$ при $x=0—0.5$. Дану область складів можна розглядати як ряд твердих розчинів заміщення, оскільки зменшення V з ростом x у відповідності з правилом Вегарда пояснюється заміщенням йонів Sr^{+2} більшого йонного радіусу літієм при утворенні твердих розчинів $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$. Для зразків при $x=0.15$ та $x=0.5$ з надлишком літію (20 % мас.) (табл. 2) спостерігається збільшення V , що можна пояснити впровадженням літію у міжвузля.

Таким чином, у даній роботі було вперше досліджено утворення твердих розчинів зі структурою перовскіту в сис-

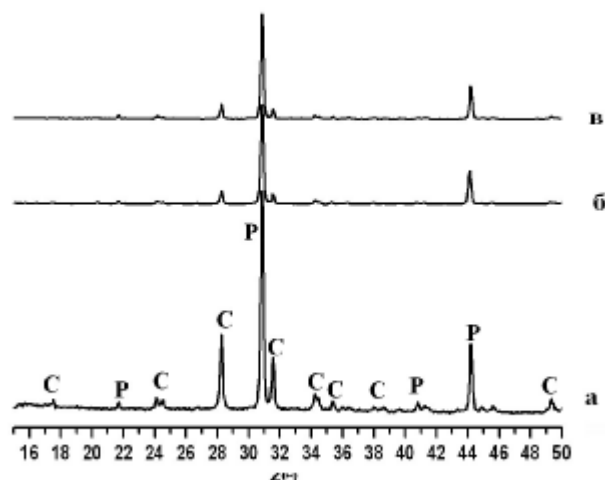


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм спечених зразків при $x=0.5$: а — Li^+ по стехіометрії; б, в — надлишок Li^+ 10 та 20 % мас. відповідно. Р — перовскіт, С — ZrO_2 .

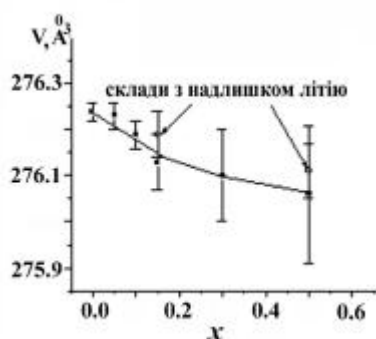


Рис. 2. Концентраційна залежність об'єму елементарної комірки перовскіту (V) зразків $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$.

темі $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$. Показано концентраційну та температурну області існування перовскітної фази, а також область гомогенності отриманих твердих розчинів заміщення ($x=0-0.15$). Встановлено, що температура початку формування перовскіту в літійвмісних зразках нижча порівняно з безлітійовим цирконатом стронцію. Досліджено легкість лужного елемента в системі $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ після попереднього обпалу та спікання зразків. Показано вплив умов синтезу на нестехіометрію по літію. Запропоновано шляхи ком-

пенсації дефіциту літію при високотемпературному синтезі літійвмісних цирконатів стронцію.

РЕЗЮМЕ. Впервые исследовано образование твердых растворов со структурой перовскита в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$. Установлены концентрационная и температурная области существования перовскитной фазы, а также область гомогенности полученных твердых растворов замещения ($x=0-0.15$). Показано влияние условий синтеза на нестехиометрию по литию. Предложены пути компенсации дефицита лития при высокотемпературном синтезе литийсодержащих цирконатов стронция.

SUMMARY. The formation of solid solutions with perovskite structure in the system of $\text{Sr}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ have been determined at the first time. Concentration and temperature ranges of existence of the perovskite phase, and also homogeneity region of solid solutions of substitution is shown ($x=0-0.15$). The influence of synthesis conditions on the lithium nonstoichiometry is shown. Ways of compensation of Li losses are offered in case of high temperature synthesis of the lithium-containing strontium zirconate.

1. Alpen U. // J. Solid State Chem. -1978. -29. -P. 379—392.
2. Whittingham H.S., Huggins R.A. // Solid State Chemistry / Ed. R.S. Roth, S.J. Schneider. -Wash (D. C.). -1972. -P. 148—151.
3. Alpen U. // Electrochim. Acta. -1978. -23, № 12. -P. 1395—1397.
4. Tranqui D. // Acta crystallographica. -1979. -25. -P. 2479—2487.
5. Belous A.G. // Third Euro-Ceramics. -1993. -2. -P. 341—346.
6. Belous A., Pashkova E., Gavrilenko O. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -27, № 6. -P. 1301—1304.
7. Гавриленко О.Н., Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Мирный В.Н. // Неорган. материалы. -2002. -38, № 9. -С. 1126—1130.
8. Зелютин Г.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Екатеринбург, 1994. -С. 178.
9. Андреев О.Л., Пантюхина М.И., Антонов Б.Д., Баталов Н.Н. // Электрохимия. -2000. -36, № 12. -С. 1507—1510.
10. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. -М.: Наука, 1992.
11. Pfeiffer H., Knowles K.M. // J. Europ. Ceram. Soc. -2000. -24. -P. 2433—2443.

УДК 541.138+541.135.3

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

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ РОДИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА КАРБАМИД— NH_4Cl

Исследовано электрохимическое поведение родия в низкотемпературном карбамид-хлоридном расплаве. Изучены механизм анодного растворения металла в расплавленном карбамиде, карбамид-хлоридном расплаве, карбамид-хлоридном расплаве, содержащем RhCl_3 . Установлены состав и структура комплексов родия ($\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$), образующихся в расплаве после анодного растворения. После электрохимического восстановления комплексов на платиновой поверхности образуется слой родия толщиной до 3 мкм с размером частиц от 10—20 нм, частично глобулированный.

Технология переработки платинового сырья является многостадийным процессом извлечения, разделения и выделения металлов, что связано со значительными технологическими трудностями. В последнее время в литературе активно обсуждаются перспективы использования электрохимических методов в технологии платиновых металлов. С помощью электрохимических процессов можно реализовать процессы, трудноосуществимые с помощью других методов. Кроме того, они могут быть целенаправленно заданы и не требуют потребления больших количеств химических реактивов.

Ранее низкотемпературный, экологически безопасный расплав карбамид — NH_4Cl был успешно использован для электрохимического растворения Pt и Pd и осаждения металлов в виде гальванопокрытий (Pt) или порошков (Pd), что связано с различной скоростью растворения и осаждения металлов. Механизмы электрохимического растворения Pt и Pd различны, оба металла растворяются без пассивации, но для растворения платины в расплаве должны присутствовать соли платины, K_2PtCl_6 или K_2PtCl_4 . После растворения металлов в расплаве образуются аммиачные комплексные соединения, восстанавливающиеся при электролизе до металлов. В связи с этим задача данного исследования заключалась в оценке возможности использования карбамид-хлоридного расплава для электрохимического растворения родия и осаждения металла на инертной подложке.

Целесообразность использования низкотемпературных расплавов для электрохимического осаждения металлов платиновой группы обусловлена возможностью получать эти металлы в

виде порошков или гальванопокрытий, а также экономией энергоресурсов, упрощением процесса по сравнению с высокотемпературными расплавами, экологической безопасностью химических реагентов.

Для определения электрохимических свойств растворителя и изучения электрохимического поведения Rh в карбамид-содержащих расплавах использовали метод циклической вольтамперометрии с применением потенциостата ПИ-50-1.1. Анодом служил металлический родий, вспомогательным электродом — платиновая проволока, электродом сравнения — полужелезо Ag/Ag^+ . Эксперименты проводили в температурном интервале 120—130 °C в атмосфере аргона.

Для исследования состояния ионов в расплаве после электрохимического растворения металла, определения структуры и состава образующихся комплексных соединений с компонентами расплава использовали спектроскопические методы: метод электронной спектроскопии в процессе электролиза (Specord UV/VIS) и ИК-спектроскопию затвердевших после электролиза расплавов (Specord M-80).

Состав полученных металлических осадков определяли рентгенофазовым методом (ДРОН-3), а структуру осадка — с помощью метода электронной просвечивающей микроскопии (GEOL-100) и растрового электронного микроскопа РЕМ-101.

Для приготовления расплавов использовали перекристаллизованные и высушенные в вакууме реактивы марки х.ч.

Электрохимическое растворение родия проводили в расплаве индивидуального карбамида и в эвтектическом расплаве карбамид— NH_4Cl

© А.В. Савчук, С.А. Кочетова, Н.И. Буряк, Н.Х.Туманова, 2008

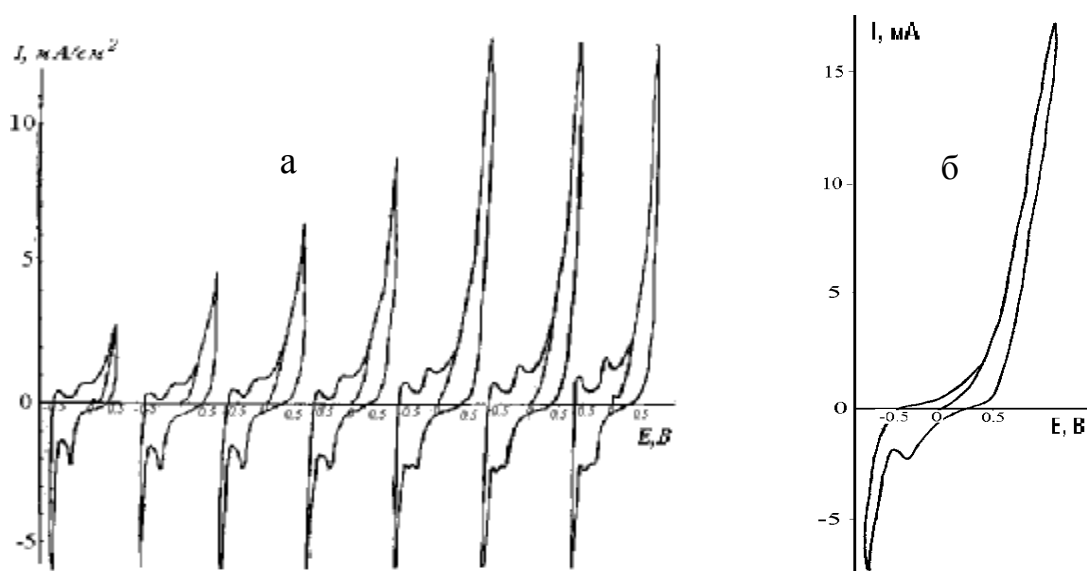


Рис. 1. Вольтамперограмма Rh-электрода в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (а) и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{Cl—RhCl}_3$ (б).
 $T=120^\circ\text{C}$, $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$, электрод сравнения — Ag/Ag^+ .

(16.8 % мол.). В чистом расплавленном карбамиде растворение металла затруднено пассивацией, из-за слабой электропроводности расплава подъем катодного и анодного токов плохо выражен. Добавление NH_4Cl к карбамиду резко повышает электропроводность расплава, что приводит к формированию поляризационных кривых, на которых четко отражены протекающие электродные процессы.

В карбамид-хлоридном расплаве электрохимическое растворение родия сначала происходит без ограничений, но после многократного циклирования наблюдается пассивация анода, что отражается в появлении площадки на анодной ветви циклограммы. Убыль массы родиевого анода в карбамид-хлоридном расплаве растет по сравнению с чистым карбамидом, интенсивность окраски увеличивается и достигает глубокого желто-коричневого цвета. Анодное растворение родия сопровождается образованием ионов $\text{Rh}(\text{III})$.

Максимумы при 31000 см^{-1} на электронных спектрах, а также сигналы на ИК-спектрах, отражающих образование связей C—N—Rh ($\nu=1375 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) и Rh—N ($\nu=480 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, $\sigma = 310 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) указывают на образование в карбамид-хлоридном расплаве октаэдрического комплекса $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ [3, 4].

Механизм процесса разряда ионов родия зависит от степени анодной поляризации электрода. Если она не превышает 0.5 В, разряд образовавшихся ионов идет в одну стадию. При увеличении анодной поляризации на реверсе кривой

наблюдается двухстадийный процесс (рис. 1, а).

Расчет основных критериев обратимости катодного процесса согласно [5] указывает на необратимость процесса в целом и лимитируется первой стадией процесса, которая, очевидно, связана с образованием пассивной пленки при анодной поляризации $>1 \text{ В}$, что приводит к диффузионным затруднениям при разряде комплексных ионов металла.

Если в расплав карбамид— NH_4Cl извне вводить RhCl_3 , указанная волна исчезает и на катодной ветви циклограммы фиксируется лишь один основной процесс (рис. 1, б). Однако, несмотря на то, что скорость электрохимического растворения металла в присутствии соли родия увеличивается на порядок, концентрация вводимого количества соли лимитируется растворимостью RhCl_3 в карбамид-хлоридном расплаве, она невелика и составляет $1 \cdot 10^{-3}$ моль. Многократное циклирование или увеличение концентрации RhCl_3 приводит к полимеризации расплава, что ограничивает возможность практического использования данного электролита.

Следует отметить, что электрохимическое поведение родия в карбамид-хлоридном расплаве существенно не отличается от процессов, наблюдающихся на циклограммах, полученных в сернокислых, азотнокислых и оксалатных водных растворах [6, 7].

Стационарный электролиз при потенциале катодного пика приводит к образованию на поверхности платины или меди гальванического

покрытия. Из данных электронограммы, полученной на микроскопе GEOL-100, и расчета межплоскостных расстояний следует, что покрытие является родием. Толщина покрытия невелика, до 3 мкм. Осадок частично глобулирован, но размер отдельных частиц находится в пределах 10—22 нм (рис. 2). Если осаждение проводят из карбамид-хлоридного расплава, содержащего соль родия, толщину покрытия можно увеличить до 6 мкм.

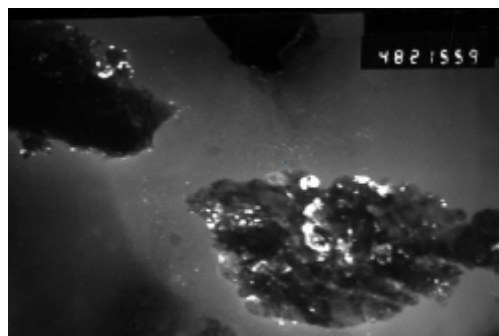


Рис. 2. Электронная микрофотография частиц осадка родия, полученного при электролизе расплава карбамид— NH_4Cl с растворимым Rh-анодом.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что низкотемпературный карбамид-хлоридный расплав может быть использован как электролит для исследования электрохимического поведения родия. Несмотря на различие механизмов и кинетики электродных процессов Rh, Pt и Pd в данном расплаве, все эти металлы могут быть выделены либо в виде порошков, либо гальванопокрытий различной структуры и морфологии.

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

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку родію в низькотемпературному розплаві карбамід— NH_4Cl . Вивчено механізм анодного розчинення металу в розплавленому карбаміді, розплаві карбамід— NH_4Cl та у розплаві карбамід— NH_4Cl з домішкою RhCl_3 . Встановлено склад та структуру комплексів родію, які утворилися в розплаві $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ після анодного розчинення. Після електрохімічного відновлення комплексів на платиновій поверхні утворюється нашарок родію товщиною до 3 мкм, з розміром часточок від 10—20 нм, частково глобулований.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of rhodium at low-temperature carbamide-chloride melt was investigated. The mechanism of anodic dissolution of Rh electrode has been studied in carbamide, carbamide-chloride and carbamide-chloride melts which contain the salt of Rh (III). The composition and structure of complex ions formed after anodic dissolution $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ have been studied. After electrochemical reduction of electroactive complexes, the layer of rhodium is formed on Pt surface, the thickness of layer is about 3 mkm, the size of particulates nearly 10—20 nm, the rhodium deposition is partly global.

1. Туманова Н.Х., Бабенков Е.А., Буряк Н.И. и др. // Укр. хим. журн. -1997. -**63**, № 10. -С. 3—6.
2. Кочетова С.А., Бабенков Е.А., Буряк Н.И., Туманова Н.Х. // Там же. -2004. -**70**, № 9. -С. 53—55.
3. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1. -С. 494; ч. 2. -С. 444.
4. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. -С. 536.
5. Галус. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974. -С. 552.
6. Юодказис К., Стальнионис Г., Шебека Б. и др. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 11. -С. 1283—1288.
7. Астахова Р.К., Балушкина С.Р., Малев В.В. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 11. -С. 1370—1373.

Поступила 26.11.2007

УДК 544.653.2/3

Д.В. Коломицев, Е.В. Панов, С.М. Мальований

ЕЛЕКТРОДНІ РЕАКЦІЇ В СИСТЕМІ ФЕРІ-ФЕРОЦІАНІД КАЛІЮ НА ФОНІ 1 М KCl НА ДОПОВАНОМУ КЕРАМІЧНОМУ SnO_2 -ЕЛЕКТРОДІ

Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) досліджено реакції в розчині фону (KCl) і редокс-системі $([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-})$ для SnO_2 -електрода. Катодні піки струму на ЦВА в 1М KCl пов'язані з відновленням поверхневих кисневмісних груп. Реакції окиснення—відновлення в розчині 1 М KCl + 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ характеризуються піками струму, що знаходиться у відповідності з теорією ЦВА для квазіобернених процесів.

© Д.В. Коломицев, Е.В. Панов, С.М. Мальований, 2008

Напівпровідниковий, легований сурмою (*n*-типу) полікристалічний діоксид олова мало вивчений як електродний матеріал. Дані з електрохімічної активності кристалічного діоксиду олова розрізнені і мало представлені в літературі [1, 2]. Разом з тим завдяки високій корозійній стійкості SnO_2 може стати перспективним електродним матеріалом для стійких електродів, особливо анодів. Недоліки SnO_2 — низькі електропровідність і електрохімічна активність можуть бути усунуті [3] завдяки можливості отримання в сольових розчинах нанокристалічного SnO_2 , допованого в процесі синтезу прекурсорами ряду полівалентних металів.

Для оцінки ефективності SnO_2 -електрода необхідно провести співставлення кінетичних характеристик деяких реакцій на металах, механізм яких не викликає сумніву, з даними, що отримані для SnO_2 . Такими можуть бути реакції на платиновому електроді в розчині редокс-системи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ і реакція виділення кисню.

У даній роботі ми спробували визначити придатність для виготовлення електрода синтезованих нами нанокристалічних фаз допованого SnO_2 , можливість виготовлення з нього керамічного електрода, кінетичні характеристики цього електрода в реакції відновлення-виділення кисню та в системі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

Порошки SnO_2 , доповані сурмою та міддю (по 2 % ат.) синтезовані в сольовому розплаві при 450 °С із хлоридних та нітратних прекурсорів. Із цих порошоків по керамічній технології отримані електроди циліндричної форми ($d = 9$ мм, $h = 5$ мм, геометрична робоча поверхня електрода $S = 0.65$ см²). Сторона таблетки, зворотна до робочої, покривалась індієм (омічний контакт до *n*-типу SnO_2) із вплавленим нікелевим струмопідводом. Неробоча частина поверхні електрода закривалась від доступу електроліту ізолюючим шаром із очищеного парафіну. Приготований в такий спосіб електрод мав питомий опір 1150 Ом·см. Він закріплювався на мікрометрично-регульованому тримачі та опускався до торкання з електролітом. По циклічним вольтамперограмам вивчали електродну поведінку кераміки SnO_2 (Cu, Sb) у розчині окисно-відновної системи $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при рівній концентрації Red- та Ox-форм у діапазоні 10^{-3} — 10^{-1} М на фоні водного розчину 1 М KCl. Всі розчини виготовлені з реактивів марки х.ч. та ч.д.а. Використовували стандартну трьохелектродну комірку: допоміжний електрод — пластина з Pt; електрод порівняння — насичений хлорсрібний електрод (усі потенціали віднесені до ХСЕ);

робочий та допоміжний електроди розмежовані пористою скляною діафрагмою. Над електролітом підтримувалась атмосфера аргону. Дослідження SnO_2 -електрода проведені за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 при швидкості розгортки потенціалу $v = 2 \cdot 10^{-3}$... $2 \cdot 10^{-1}$ В/с в діапазоні потенціалів -0.1 ... 1.6 В. Для вивчення фазового складу та дисперсності синтезованих порошоків SnO_2 використовували рентгенофазовий аналіз (ДРОН-ЗМ) та електронну мікроскопію (Jeol JEM 100 ПХ).

Синтезовані порошки SnO_2 мали розмір часток $d = 3$... 10 нм (за даними електронної мікроскопії); середній розмір, що обчислено по збільшенню ширини рентгенівських дифрактограм, склав ≈ 6 нм. По фазовому складу вони являли собою тверді розчини Sb_2O_5 в SnO_2 і композити $\text{SnO}_2 + \text{CuO}$. Останні, виходячи з кольору кераміки (сіро-зелений), виходили на поверхню зразка.

Приклади циклічних вольтамперограм (ЦВА) для SnO_2 (Cu,Sb)-електроду в розчині 1 М KCl1 приведені на рис. 1. Усі ЦВА для електрода SnO_2 отримані нами при початку розгортки потенціала

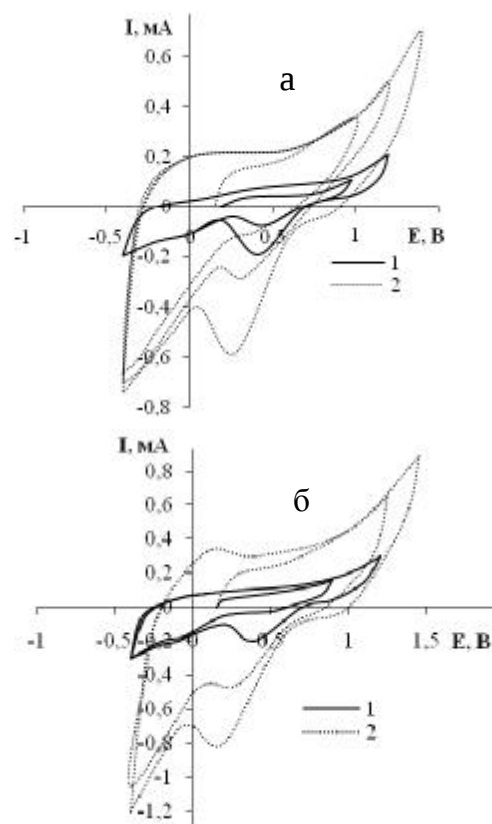
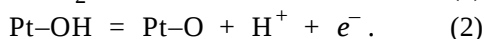
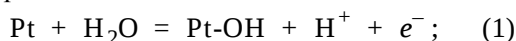


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми SnO_2 (Cu,Sb)-електрода в розчині 1 М KCl1. Швидкість розгортки потенціалу v , В/с: а — 0.01 (1), 0.1 (2); б — 0.02 (1), 0.2 (2).

лу від стаціонарного в анодну область. Для кожної швидкості представлено кілька знятих в циклі кривих, які отримані при різній крайній анодній поляризації, щоб показати залежність виникнення і величини катодного піку струму від величини анодної поляризації. При цьому переслідували дві мети: по-перше, адсорбційні забруднення (паразитні “редокс-системи”) при анодних потенціалах переходять з поверхні електрода в глиб розчину і повторно не адсорбуються через їх малу концентрацію в об’ємі розчину. По-друге, при накладенні анодного імпульсу розділяються області адсорбції водню і кисню. Це покращує відтворюваність і спрощує інтерпретацію ЦВА.

На рис. 1 звертають на себе увагу катодні піки струму, які з’являються при попередній анодній поляризації електрода вище 0.7 В. Розгортка потенціалу починалась з рівноважного потенціалу електрода в розчині.

При ЦВА-дослідженні платинового електрода в 1 М HClO_4 спостерігали [4] анодну хвилю, подальше зростання струму розкладення води ($E > 1.2$ В) і катодний пік струму (при зворотному скануванні). При цьому хвилю пояснювали адсорбцією кисню по механізму утворення окиснених форм платини (Pt-OH та Pt-O) по двом відомим реакціям:



Киснева реакція (2) додатково лімітується блокуванням активних центрів поверхні електрода адсорбованим іоном Cl^- , який присутній в електроліті. Цей ефект доведено тим, що при підвищенні концентрації Cl^- (навіть незначному) відбувається зсув $E_{1/2}$ в анодну область, що свідчить про збільшення перенапруги реакції.

Як відомо [2], поверхня SnO_2 у будь-яких умовах вкрита шаром $-\text{OH}$ -груп (див. рис. 2). В умовах дослідження в розчині KCl відбувається конкурентний процес — формування оксидних груп на поверхні і адсорбція Cl^- -іонів. Тому анодна частина ЦВА на SnO_2 -електроді не має чітко вира-

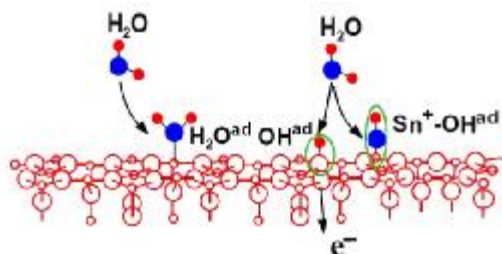


Рис. 2. Адсорбція води на поверхні SnO_2 [2].

женої хвилі або піку, а тільки граничний струм.

Катодний пік струму в фоновому електроліті (рис. 1) явно вказує на відновлення поверхневих кисневих груп на SnO_2 (так само це відбувається на платині [4]), які формуються під час анодного процесу. По щільності заряду під катодним піком струму можна зробити висновок, що поверхневі надлишки адсорбованого кисню великі і це пояснює відмінність швидкостей реакцій (анодної і катодної) в системі $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при однаковій концентрації обох йонних форм. Піки мають такий самий характер поведінки, як і для платинового електрода: із зростанням v потенціал катодного піку зменшується (при $v=0.005$ В/с $E_{pc}=0.45$ В, а при $v=0.02$ В/с стає 0.39 В), а струм I_{pc} — зростає (рис. 1). Це відповідає теорії циклічної вольтамперометрії [5] для квазіобернених електродних процесів.

Дослідний графік $E_{pc}-\ln v$ (рис. 3) має вигляд прямої, що у відповідності з формулою [5, 6]:

$$E_{pc} = \text{const} - \frac{RT}{2\alpha nF} \ln v \quad (3)$$

дозволяє визначити катодний коефіцієнт переносу α .

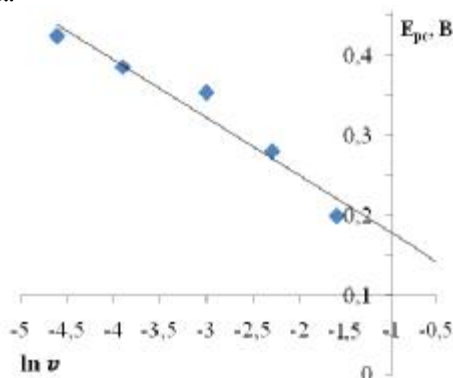


Рис. 3. Залежність потенціалу E_{pc} катодного піку струму I_{pc} від логарифму швидкості розгортки $\ln v$ для SnO_2 (Cu, Sb)-електрода в розчині 1 М KCl .

Значення α , що отримане з рівняння (3), для катодного процесу становить 0.45. Таке значення можна пояснити напівпровідниковою природою SnO_2 : частина міжфазового падіння потенціалу локалізується в шарі Гельмгольца через високу концентрацію поверхневих станів.

На рис. 4 приведені ЦВА для SnO_2 (Cu, Sb) у розчині 1 М $\text{KCl} + 10^{-2}$ М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Для кожної швидкості представлено кілька кривих, знятих у циклі, початок розгортки проводився від рівноважного потенціалу електрода в розчині. Звертає на себе увагу відхилення від рівноважно-

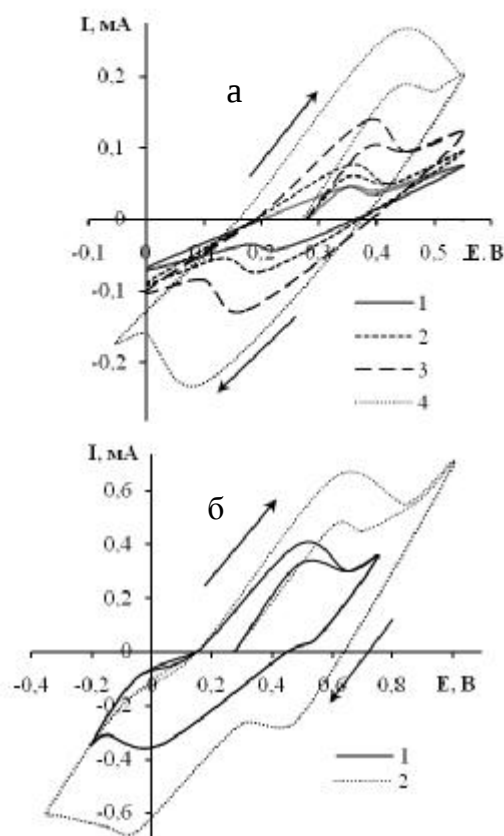


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми SnO_2 (Cu,Sb)-електрода в розчині 1 М КСl + 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Швидкість розгортки потенціалу v , В/с: а — 0.005 (1); 0.01 (2); 0.02 (3); 0.05 (4); б — 0.1 (1); 0.2 (2). Напрямок розгортки вказано стрілками.

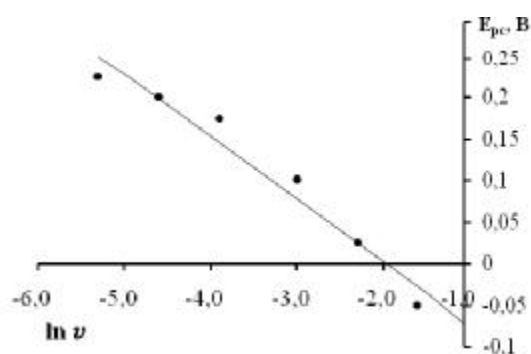


Рис. 5. Залежність потенціалу E_{pc} катодного піку струму I_{pc} від логарифму швидкості розгортки $\ln v$ для SnO_2 (Cu,Sb)-електрода в розчині 1 М КСl + 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

го потенціалу, починаючи з другого циклу. Для цих ЦВА характерні анодний (I_{pa}) і катодний (I_{pc}) піки струму, потенціали яких (E_{pa} , E_{pc}) залежать від швидкості v розгортки потенціалу (рис. 5) по формулі (1).

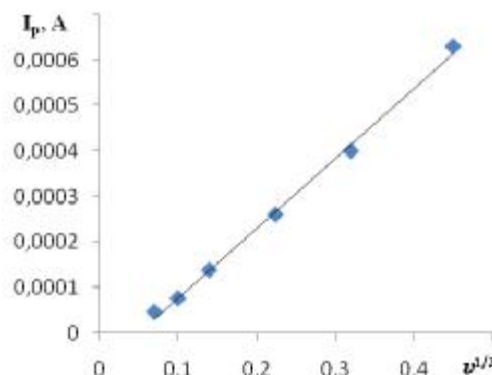


Рис. 6. Залежність I_p від $v^{1/2}$ для SnO_2 -електрода в розчині 1 М КСl + 0.01 М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

Висота піків струму I_p (рис. 6) згідно з теорією [5, 6] пропорційна $v^{1/2}$ по співвідношенню:

$$I_p = (2.99 \cdot 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C_{ox} D_0^{1/2} v^{1/2}, \quad (4)$$

де A — площа електрода; C_{ox} — концентрація $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; n_a — кількість електронів, що приймає участь в процесі переносу заряду; D_0 — коефіцієнт дифузії $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. По формулам (3) та (4) і рис. 4, 5 визначені величини α і D_0 (таблиця).

По потенціалу E_p піку струму ми визначили також константу швидкості реакції [5]:

$$E_p = E_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \left[0.78 + \ln\left(\frac{D_0^{1/2}}{k_0}\right) + \ln\left(\frac{\alpha n F v}{RT}\right)^{1/2} \right], \quad (5)$$

де E_0 — рівноважний потенціал системи; k_0 — константа швидкості реакції.

Отримані значення приведені в таблиці. В ній також наведена величина струму обміну i_0 , що отримана за формулою [6]:

$$i_0 = n F k_0 C_{ox}^{1-\alpha} C_{red}^{\alpha}. \quad (6)$$

Вигляд графіків на рис. 1–6 та дані таблиці дозволяють зробити попередні висновки про електрохімічну поведінку керамічного SnO_2 -електрода в фоновому електроліті і після додавання в нього розчину системи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

При розгортанні потенціалу в анодну область (більше 1 В) відбувається стрімке зростання струму, що відповідає розкладанню води з утворенням поверхневих кисневмісних груп на поверхні SnO_2 . При зворотному ході розгортки потенціалу спостерігається катодний пік струму, що, як і в випадку платинового електрода [4], свідчить про відновлення поверхневих кисневмісних груп. Катодний процес підпорядковується закономірностям ЦВА для необернених процесів. Коефіцієнт пе-

Значения кинетических параметров для электрода з діоксиду олова

α	k_0 , см/с	i_0 , А/см ²	$E_{\text{рівн}}$, В	D
0.45	$k^a = 2,2 \cdot 10^{-4}$; $k^c = 2,11 \cdot 10^{-4}$	$4,75 \cdot 10^{-4}$	0.278 (для SnO ₂)	$1,56 \cdot 10^{-7}$
0.49 [8]*	$6,6 \cdot 10^{-2}$ [8]*	$3,0 \cdot 10^{-2}$ [8]*	0.253 (vs. Ag/AgCl в 1 М KCl) [7]*	$0,76 \cdot 10^{-5}$ [7]*

* Літературні дані наведені для Pt-електрода в такому ж розчині.

ренесення для реакції відновлення кисневмісних груп мало відрізняються від відомого ($\alpha \approx 0.5$) для платинового електрода [4].

У випадку реакції на SnO₂ у системі [Fe(CN)₆]^{3-/4-} коефіцієнт α і значення рівноважного потенціалу мало відрізняються від відомих для платинового електрода, як і сама форма ЦВА з гострими піками анодного I_{pa} і катодного I_{pc} струмів [3, 4, 6]. Константа швидкості реакції k_0 і струм обміну i_0 свідчать про квазіоберненість процесу.

Для подальшого підвищення електрохімічної активності SnO₂ (Cu, Sb)-електрода ми плануємо його допущання полівалентними металами з метою підвищення електропровідності матеріалу електрода.

РЕЗЮМЕ. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследованы реакции в растворе фона (KCl) и редокс-системе ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}) для SnO₂-елек-

трода. Катодные пики тока на ЦВА в 1 М KCl связаны с восстановлением поверхностных кислородсодержащих групп. Реакции окисления–восстановления в растворе 1 М KCl + 10⁻² М [Fe(CN)₆]^{3-/4-} характеризуются пиками тока, что находится в согласии с теорией ЦВА для квазиобратимых процессов.

SUMMARY. Reaction in 1 М KCl solution and in redox couple ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}) on SnO₂-electrode was investigated using cyclic voltammetry (CVA). The cathodic peak of current was determining as reduction process of oxygen species on electrode surface. Cathodic and anodic peak of current which is characterized redox reaction in 1 М KCl + 10⁻² М [Fe(CN)₆]^{3-/4-} corresponds with CVA theory for quasi reversible process.

1. Matthias Batzill, Ulrike Diebold // Progress in Surface Science. -2005. -79. -P. 47—154.
2. Wolf Schmid. Diss., der Fakultat für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls. -Universität, Tübingen, 2004.
3. Генкина Е.Н., Малеваный С.М., Панов Э.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.
4. Breiter M.W. // Electrochim. Acta. -1963. -8. -P. 457—470.
5. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
6. Делакс П. Новые приборы и методы в электрохимии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
7. Gosser D.K. Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. -New York: John Wiley, 1993.
8. Справочник по электрохимии -Л.: Химия, 1981.

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

Надійшла 26.11.2007

УДК 544.653.3:66.046.562:66.094.55

А.Б. Воронина, И.А. Новоселова, В.Ф. Козин, А.А. Омельчук

ИМПЛАНТАЦИЯ УГЛЕРОДА И БОРА В ЭЛЕКТРОДНУЮ МАТРИЦУ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

Изучена имплантация углерода в платину и бора в железо в температурном интервале 550—650 °С. Исследования выполнены методами вольтамперометрии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа. В качестве реакционной среды использованы галогенидные расплавы щелочных металлов. Как источник углерода применяли углекислый газ, которым насыщали расплав при давлении 5—15 атм, как источник бора — тетрафторборат калия. Показано, что продукты восстановления диоксида углерода взаимодействуют с матрицей платинового электрода. При этом происходит не только внедрение углерода в поверхностные слои платины, но и их разрушение. Уста-

© А.Б. Воронина, И.А. Новоселова, В.Ф. Козин, А.А. Омельчук, 2008

новлено, что катодный осадок представляет смесь наноразмерных углеродных материалов — поликристаллического графита, углеродных нанотрубок, волокон и аморфного углерода. Также показано, что бор довольно легко проникает в поверхностные слои железа из среднетемпературных хлоридных расплавов.

Одним из перспективных методов модификации металлических поверхностей является электрохимическая имплантация элементов в электродную матрицу. Электрохимическая имплантация — это разряд ионов на поверхности катода с последующим взаимодействием с электродной матрицей и проникновением восстановленного элемента или образовавшегося интерметаллического соединения в ее поверхностные слои. Транспорт модифицирующего элемента в объем поверхностных слоев реализуется в основном за счет дефектов структуры поверхностного слоя. Явление внедрения имеет большие перспективы практического применения, которые обусловлены изменением природы поверхности катода и возможностью синтезировать соединения с особым набором физико-химических свойств. По сравнению с химическими или ионно-плазменными методами модифицирования металлических поверхностей преимуществом электрохимического метода является возможность целенаправленного управления процессом, получения модифицированных слоев заданного состава и толщины путем подбора необходимых режимов и условий электролиза (потенциал и плотность тока, состав электролитической ванны, температура, разработка поверхности электрода и т.д.) [1].

К наиболее интересным процессам внедрения относятся борирование и карбидизация металлических электродных матриц. Электролитическое борирование металлических, преимущественно железных (стальных) поверхностей, стало эффективным методом формирования слоев с особо твердым покрытием и повышенной износостойкостью. Кроме того, боридный слой отличается повышенными коррозионной стойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью. К настоящему времени накоплено достаточно много данных по электролитическому борированию, в которых процесс проводят обычно при температурах выше 900 °С [2, 3]. Несмотря на это механизм и кинетика электродных процессов борирования однозначно не установлены. Не установлен механизм проникновения бора в электродную матрицу, взаимодействие бора с материалом матрицы, взаимосвязь условий электролиза с составом борированного слоя. Практически не изучены процессы борирования из среднетемпературных расплавленных электролитов (450—600 °С), не установлены принципы активирования электродной матрицы, оптимальные составы электролитических ванн.

Имплантация углерода в металлическую поверхность катода, в свою очередь, интересна тем, что в процессе их взаимодействия могут образовываться наноразмерные углеродные фазы — углеродные нанотрубки, волокна, поликристаллический графит и аморфный углерод [4]. Указанные аллотропные формы углерода благодаря своим наноразмерам имеют ряд уникальных свойств, которые определяют широкий спектр их использования во всех областях науки и техники и вызывают большой интерес исследователей всего мира в связи с перспективами создания новейших нанотехнологий 21 века [5].

Цель настоящей работы — определение возможности внедрения углерода и бора в электродные матрицы из среднетемпературных расплавленных электролитов.

Исследования выполнены методами циклической вольтамперометрии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, электронографии, рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа. В качестве реакционной среды для модифицирования поверхности использовали галогенидные расплавы щелочных металлов. В случае выделения углерода на платине использовали тройную эвтектику хлоридов натрия, калия и цезия. В качестве источника углерода применяли углекислый газ, которым насыщали расплав под избыточным давлением 5—15 атм. В случае модифицирования железа бором использовали равномольную смесь хлоридов натрия и калия. Источником бора служил тетрафторборат калия. Опыты вели в температурном интервале 550—650 °С. Вольтамперные зависимости в исследованиях получали при помощи импульсного потенциостата ПИ-50-1. Стационарные I — E -кривые регистрировали двухкоординатным потенциометром ЛКД 4-003. Температурный режим эксперимента обеспечивали печью сопротивления типа СШОЛ-1.1,6/12-МЗ-У4.2. Для анализа модифицированной поверхности электродов изготавливали поперечные шлифы исследуемых образцов, которые анализировали рентгеновским электронным микроскопом-микроанализатором РЕММА-101М. Микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEOL: JEM 100 CX II. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рабочими электродами в случае проведения электролиза служили металлические пластины из платины и железа, анодами и одновремен-

но контейнерами для расплава — тигли из платины или стеклоуглерода. В вольт-амперных исследованиях индикаторными являлись игольчатые электроды из платины или стеклоуглерода. Электродом сравнения в случае имплантации углерода в платиновую поверхность была платиновая проволока. Поверхность электродов при насыщении углеродом и бором предварительно разрабатывали. Сущность та кой разработки состояла в поочередной поляризации электрода в катодном и анодном направлениях. Вначале электрод поляризовали в катодном направлении при потенциалах, близких к потенциалу разряда щелочного металла, затем — в анодном до выделения фона, причем количество электричества, пропущенное в обоих направлениях, было одинаковым, а плотность тока при анодной поляризации была значительно ниже, чем при катодной.

Выполненные исследования показали, что диоксид углерода, содержащийся в хлоридном расплаве под избыточным давлением, проявляет способность восстанавливаться на катоде в две стадии (рис. 1). Из рисунка видно, что в этой системе на прямом участке катодной кривой наблюдаются две волны с предельными токами и потенциалами полуволн (А) $E_{1/2} = -0.80$ (-0.40) В и (В) $E_{1/2} = -1.25$ (-0.85) В относительно платина-кислородного $Pt, O^2 | 1/2 O_2$ (платина-карбонатного $Pt, CO_3^{2-} | CO_2 + 1/2 O_2$) электродов сравнения. Результаты на двух индикаторных электродах согласуются, но на СУ-электроде катодные волны нахо-

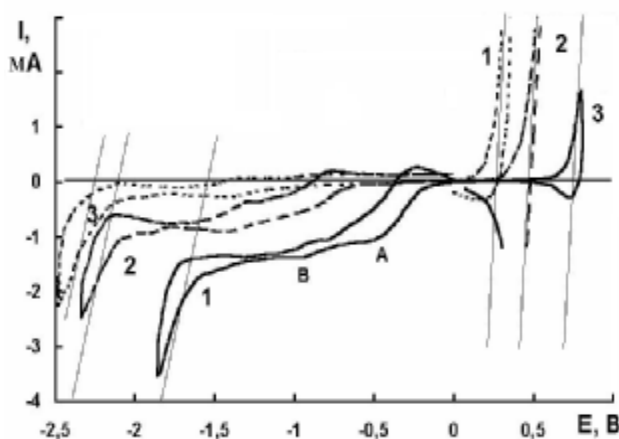


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы системы Na, K, Cs|Cl в вакууме (1) и при избыточном давлении CO_2 , атм: 5 (2); 10 (3) на платиновом игольчатом электроде при скорости поляризации 0, 1 В/с и температуре расплава $550^\circ C$.

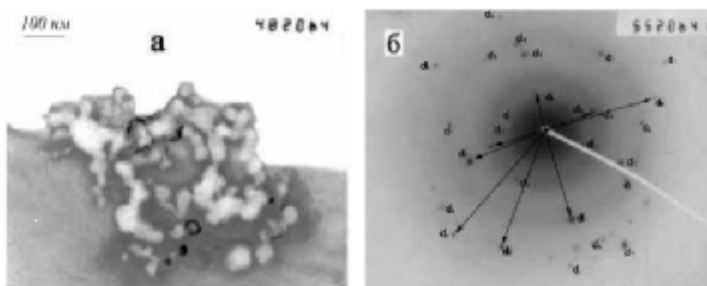


Рис. 2. ТЭМ (а) и электронограмма (б) продуктов катодного восстановления диоксида углерода в системе Na, K, Cs|Cl. Условия электролиза: давление CO_2 15 атм, $T = 550^\circ C$, $i_k = 6$ mA/cm². Отмеченные межплоскостные расстояния d_i относятся к металлической платине.

дятся при более отрицательных потенциалах. Данное обстоятельство дало основания полагать, что между платиной и углеродом происходит определенное взаимодействие.

Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и электронографии установлено, что катодный осадок представляет смесь наноразмерных углеродных материалов — поликристаллический графит, углеродные нанотрубки, волокна и аморфный углерод. При малых плотностях тока (≤ 15 mA/cm²) — продукты катодного восстановления диоксида углерода также содержат платину (до 40 % мас.) (рис. 2).

Были зафиксированы потери (порядка десятых долей миллиграмма) и эрозия катода. Полученные результаты свидетельствуют о том, что продукты восстановления диоксида углерода сложным образом взаимодействуют с матрицей платинового электрода. При этом происходит не только внедрение углерода в поверхностные слои платины, но и их разрушение, результатом чего является распыление электродной матрицы, наличие высокодисперсной платины в катодных продуктах. На рис. 3, а представлена зависимость изменения концентрации углерода в платиновой матрице.

Исследования по насыщению поверхностных слоев железа бором показали, что бор довольно легко проникает в поверхностные слои железа из среднетемпературных хлоридных расплавов. Методом рентгеновского микроанализа было установлено, что электролиз при $600^\circ C$ в течение 30 мин обеспечивает насыщение поверхности железа бором на глубину до 20 мкм (рис. 3, б)

Содержание бора на глубине 14 мкм от края шлифа достигает 12 % ат. В поверхностном слое (1—4 мкм) содержание бора значительно выше (40 % ат.). Компоненты хлоридного расплава практически не проникают в глубь электродной мат-

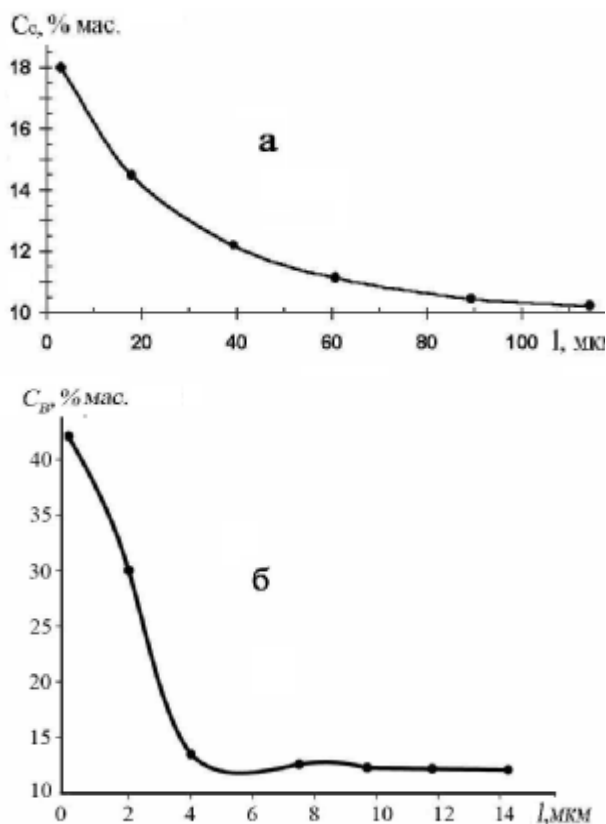


Рис. 3. Зависимости концентрации углерода в платине (а) и бора в железе (б) от глубины проникновения в поверхностный слой электродной матрицы.

рицы. Так, например, натрий, калий и хлор на глубине 2 мкм от края шлифа зафиксированы в количествах, не превышающих 0.07 % мас.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что среднетемпературные солевые композиции могут с успехом использоваться для борирования поверхности железа и низколегированных сталей.

РЕЗЮМЕ. Вивчено модифікування поверхні платини вуглецем і заліза бором в температурному інтервалі 550—650 °С. Дослідження виконані методами вольтамперометрії, скануючої і трансмісійної електронної мік-

роскопії, рентгенофазового аналізу та рентгенівського мікроаналізу. В якості реакційного середовища використані галогенідні розтопи лужних металів. Джерелом вуглецю виступає вуглекислий газ, яким насичують розтоп під надлишковим тиском 5—15 атм, джерелом бору — тетрафторборат калію. Показано, що продукти відновлення діоксиду вуглецю складним чином взаємодіють з матрицею платинового електрода. При цьому відбувається не лише входження вуглецю в поверхневі шари платини, а й їх руйнування. Встановлено, що катодний осад являє собою суміш нанорозмірних вуглецевих матеріалів — полікристалічного графіту, вуглецевих нанотрубок, волокон і аморфного вуглецю. Також показано, що бор доволі легко проникає в поверхневі шари заліза із середньотемпературних хлоридних розтопів.

SUMMARY. The surface modification of platinum and iron by carbon and boron accordingly in temperature interval 550—650 °C is concerned. Investigations are carried out by the methods of voltammetry, scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction analysis and X-ray microanalysis. Halide melts of alkali metals were used as a reactionary medium. Carbonic gas, by which the melt is saturated with under the overpressure 5—15 atm, is a source of carbon; potassium tetrafluoroborate is a source of boron. It is shown, that the products of carbon dioxide reduction interact with the matrix of platinum electrode in a complicated manner. Not only carbon implantation into platinum surface layers takes place, but also their destruction. Cathodic deposition is established to be the mixture of nanoscaled carbonic materials — polycrystalline graphite, carbonic nanotubes, fiber and amorphous carbon. As also shown, boron rather easily penetrates in iron surface layers from medium-temperature chloride melts.

1. Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Киселева И.Г. Кинетика сложных электрохимических реакций. - М.: Наука, 1981.
2. Ворошин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. - М.: Металлургия, 1978.
3. Глухов В.П. Боридные покрытия на железе и сталях. - Киев: Наук. думка, 1970.
4. Новоселова И.А., Олейник Н.Ф., Воронина А.Б. и др. // Сб. "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии". - 2006. - Т. 4, вып. 4. - Киев: РВВ ИМФ. - С. 1039—1048.
5. Раков Э.Г. // Успехи химии. - 2001. - 70, № 10. - С. 934—973.

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

Поступила 27.11.2007

А.В. Березовская, Ю.К. Пирский, В.С. Кублановский

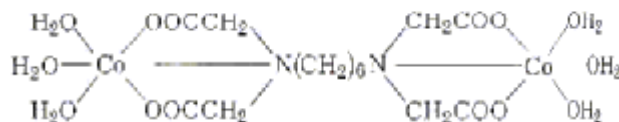
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВЫЕ ГОМОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Синтезированы катализаторы электровосстановления кислорода на основе комплексов 3d-металлов с гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой. Показано, что при температуре пиролиза 600 °С получаются электрокатализаторы с наиболее высокой активностью в реакции восстановления кислорода. Установлен ряд активности катализаторов в зависимости от 3d-металла в комплексах. Полученные электрокатализаторы можно использовать в топливных элементах, металловоздушных химических источниках тока и сенсорах.

Как было показано ранее [1—3] электрокатализаторы восстановления кислорода на основе биметаллических комплексов могут представлять интерес в области создания химических источников тока, топливных элементов и сенсоров. В настоящее время в качестве электрокатализаторов восстановления кислорода используется платина или пиррополимеры N₄-комплексов, нанесенные на углеродные носители [4]. Такие катализаторы обладают стабильными и высокими электрокаталитическими характеристиками. Однако стоимость их достаточно велика, что сдерживает широкое применение топливных элементов. Модифицированием углеродных материалов металлами, оксидами, координационными соединениями или продуктами их пиролиза можно получать более дешевые электрокатализаторы, чем на основе благородных металлов.

Для синтеза комплексов и катализаторов на их основе нами выбран комплексон в виде гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты (H₄Gmdta), которая, являясь аналогом этилендиаминтетрауксусной кислоты, отличается от последней более длинной углеводородной цепочкой, а следовательно, и своей комплексообразующей способностью по отношению к различным ионам металлов [5]. С комплексом H₄Gmdta в литературе имеются сведения о существовании некоторых биядерных комплексов Co²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ [6—10].

Строение гомобиядерного комплекса приведено ниже, в качестве примера взят Co₂Gmdta·6H₂O:



Благодаря своей длинной цепочке, состоящей из шести метильных групп, молекулу комплексона связывают два равноценных атома металла, каж-

дый из которых достраивает свою координационную сферу до вытянутой тетрагональной бипирамиды тремя молекулами воды [6].

Электрокатализаторы готовили следующим образом: комплексы в расчете на 10 %-е содержание металла к активированному углю СИТ-1 адсорбировали на его поверхность из водных растворов солей соответствующих ионов металлов с Gmdta⁴⁻ в мольном соотношении Me:Gmdta⁴⁻=2:1 при температуре 50 °С, где Me = Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺. После этого их сушили при комнатной температуре на воздухе в течение суток. Затем навеску 200 мг угля с адсорбированным комплексом помещали в трубчатый кварцевый реактор, через который пропускали аргон, постепенно нагревали до необходимой температуры, выдерживали в течение одного часа и снижали температуру до комнатной. Термообработке подвергали образцы в интервале 200—800 °С с шагом 200 °С.

Электрохимические измерения проводили на "плавающем" газодиффузионном электроде [11] в электрохимической ячейке с отдельными катодным и анодным пространствами при температуре 20 °С, на потенциостате ПИ-50-1.1 в 1 М растворе КОН. Ток регистрировали миллиамперметром М-2020. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод.

"Плавающий" газодиффузионный электрод представлял собой таблетку диаметром 10 мм плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 2 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом ацетиленовой сажи массой 300 мг, спрессованную при давлении 5—7 МПа, в которую был впрессован никелевый проволоочный токоотвод. На поверхность электрода наносили тонкий слой мелкодисперсного исследуемого материала в количестве не более 1 мг/см², который подпрессовывали давлением 5—6 МПа. Такое количество электрокатализатора обеспечивало кинетический режим

Кинетические параметры электрокаталитического восстановления кислорода в 1 М КОН при 20 °С на катализаторах — продуктах пиролиза гомобиядерных комплексов с Gmdta⁴⁻ и 3d-металлами

Катализатор	$T_{\text{пиролиза}}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$\partial E / \partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/см}^2$
			b_1	b_2	
Сажа П-803	—	-0.120	0.060	0.117	$1.00 \cdot 10^{-7}$
СИТ-1	—	-0.036	0.068	0.128	$3.90 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 +	200	-0.118	0.057	0.107	$2.30 \cdot 10^{-7}$
Cr ₂ Gmdta	400	-0.103	0.058	0.110	$1.60 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.113	0.066	0.113	$6.00 \cdot 10^{-7}$
	800	-0.115	0.067	0.120	$4.30 \cdot 10^{-7}$
СИТ-1 +	200	0.104	0.061	0.108	$0.39 \cdot 10^{-6}$
Mn ₂ Gmdta	400	-0.086	0.065	0.111	$1.36 \cdot 10^{-6}$
	600	0.076	0.061	0.117	$2.62 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.055	0.058	0.121	$1.00 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 +	200	-0.114	0.065	0.109	$0.86 \cdot 10^{-6}$
Fe ₂ Gmdta	400	-0.079	0.065	0.100	$1.83 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.005	0.062	0.100	$5.08 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.010	0.060	0.111	$2.38 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 +	200	-0.087	0.062	0.110	$1.00 \cdot 10^{-6}$
Co ₂ Gmdta	400	-0.063	0.054	0.120	$1.12 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.068	0.059	0.113	$7.01 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.055	0.062	0.119	$5.94 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 +	200	-0.089	0.063	0.111	$3.02 \cdot 10^{-7}$
Ni ₂ Gmdta	400	-0.080	0.066	0.114	$2.94 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.099	0.060	0.117	$2.22 \cdot 10^{-7}$
	800	-0.110	0.060	0.114	$5.02 \cdot 10^{-7}$
СИТ-1 +	200	-0.065	0.061	0.125	$1.16 \cdot 10^{-6}$
Cu ₂ Gmdta	400	-0.060	0.060	0.124	$1.90 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.065	0.058	0.113	$5.12 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.076	0.055	0.121	$2.99 \cdot 10^{-6}$
СИТ-1 +	200	-0.103	0.057	0.120	$0.50 \cdot 10^{-6}$
Zn ₂ Gmdta	400	-0.100	0.056	0.124	$1.25 \cdot 10^{-6}$
	600	-0.080	0.063	0.120	$1.76 \cdot 10^{-6}$
	800	-0.043	0.068	0.128	$0.94 \cdot 10^{-6}$

проведения реакции [12]. На электропроводной пористой подложке катализатор удерживается за счет сил адгезии. Количество исследуемого каталитически активного материала определяли по весу подложки до и после подпрессовки порошка.

Кинетические характеристики исследованных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода приведены в таблице, из данных которой видны некоторые закономерности, связанные с температурной обработкой исследуемых комплексов. Наиболее высокие величины токов обмена наблюдаются для катализаторов, полученных при температуре пиролиза 600 °С, что, вероятно,

связано с температурой образования максимального количества активных центров. С повышением температуры до 800 °С токи обмена уменьшаются вследствие разрушения активных центров и образования неактивных структур. Кинетические углы наклонов кривых лежат в пределах $b_1=54\text{—}68 \text{ мВ}$, $b_2=100\text{—}128 \text{ мВ}$, а токи обмена для электрокатализаторов находятся в интервале от $2.30 \cdot 10^{-7}$ до $7.01 \cdot 10^{-6} \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$.

Потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления кислорода на электрокатализаторах с 3d-металлами и Gmdta⁴⁻, полученные при 600 °С, показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, электрокатализаторы на основе комплексов с Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺ и Mn²⁺ имеют более высокие характеристики, чем полученные на угле СИТ-1. Сдвиг стационарных поляризационных кривых по сравнению с углем составлял в этом случае для Co²⁺ 0.076 В, Cu²⁺ 0.048 В, Fe²⁺ 0.033 В и Mn²⁺ 0.012 В. Комплексы Zn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ с Gmdta⁴⁻, нанесенные на уголь, ухудшают его характеристики, что проявляется сдвигом кривой в отрицательную сторону.

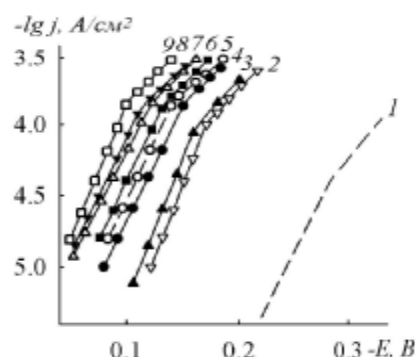


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые электрокатализаторов на основе гомобиядерных комплексов с Gmdta⁴⁻ и 3d-металлами, синтезированных при 600 °С, снятые в 1 М КОН при 20 °С: 1 — сажа П-803; 2 — Cr³⁺; 3 — Ni²⁺; 4 — Zn²⁺; 5 — СИТ-1; 6 — Mn²⁺; 7 — Fe²⁺; 8 — Cu²⁺; 9 — Co²⁺.

Зависимость скорости электровосстановления кислорода от температуры пиролиза представлена на рис. 2. Как видно, при возрастании температуры для комплексов с Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ скорость электровосстановления увеличивается, а оптимальной температурой пиролиза является 600 °С. Для комплексов с Ni²⁺ и Cr³⁺ наиболее высокие характеристики получены при 400 °С. С увеличением температуры активность катализаторов падает и уменьшается к 800 °С, что связано с разрушением активных центров. Можно предположить,

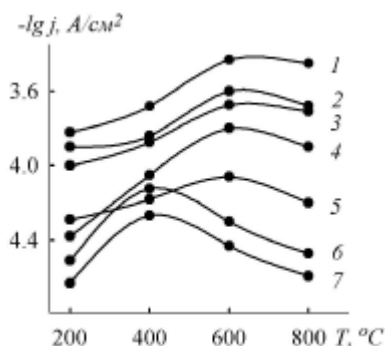


Рис. 2. Зависимости активности электрокатализаторов восстановления кислорода от 3d-металла и температуры пиролиза в 1 М КОН при 20 °С и потенциале $E = -0.1$ В; 1 — Co^{2+} ; 2 — Cu^{2+} ; 3 — Fe^{2+} ; 4 — Mn^{2+} ; 5 — Zn^{2+} ; 6 — Ni^{2+} ; 7 — Cr^{3+} .

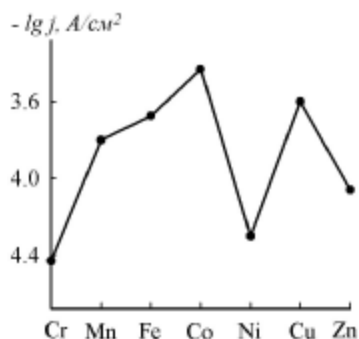


Рис. 3. Зависимость активности электрокатализаторов восстановления кислорода на основе гомобиядерных комплексов с Gmdta^{4-} от переходного металла.

исходя из строения комплекса, что атомы металлов окружены атомами кислорода, поэтому в результате пиролиза могут образовываться активные структуры в виде оксидов на поверхности углеродного носителя СИТ-1.

На рис. 3 представлена зависимость активности гомобиядерных комплексов от положения образующего их металла в периодической системе элементов. Как видно, активность Cr^{3+} мала и быстро возрастает при переходе к Mn^{2+} . Похожая зависимость прослеживается и при переходе от Fe^{2+} к Co^{2+} . Активность Ni^{2+} значительно ниже, чем активность Co^{2+} . Переход к Cu^{2+} вновь приводит к повышению активности. Таким образом, после обработки в атмосфере аргона при 600 °С наиболее активны те металлы, у которых заполнение 4s и 3d-электронных оболочек превышает половину возможного числа электронов, но не заполнено. Эти данные хорошо согласуются с закономерностями Борескова для оксидов переходных 3d-металлов [13].

Таким образом, из проведенных электрохи-

мических исследований можно сделать следующие выводы:

- наиболее высокие характеристики имеют катализаторы, полученные на основе гомобиядерных комплексов Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} с Gmdta^{4-} при оптимальной температуре пиролиза 600 °С, что предполагает их использование в топливных элементах, металловоздушных химических источниках тока и сенсорах;

- электрокатализаторы на основе хрома и никеля имеют меньшую активность, а при температуре обработки более 400 °С она становится еще меньше;

- каталитическую активность полученных при пиролизе гомобиядерных комплексов с Gmdta^{4-} и 3d-металлами в зависимости от центрального атома исходного комплекса можно расположить в ряду: $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr}$.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано електрокатализатори відновлення кисню на основі комплексів 3d-металів з гексаметилендіамінтетраоцтовою кислотою. При температурі піролізу 600 °С отримано електрокатализатори з найбільш високою активністю в реакції відновлення кисню. Встановлено ряд активності каталізаторів в залежності від 3d-метала в комплексі. Отримані електрокатализатори можна використовувати в паливних елементах, металоповітряних джерелах струму та сенсорах.

SUMMARY. Electrocatalysts for oxygen reduction based on complexes of 3d-metals with hexamethylenediaminetetraacetic acid have been synthesized. It has been shown that electrocatalysts with high activity in the oxygen reduction reaction are obtained at a pyrolysis temperature of 600 °C. Catalyst activity series depending on the 3d-metal in complexes have been established. The obtained electrocatalysts can be used in fuel cells, air-metal electrochemical cells and sensors.

1. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Шевченко Д.В., Козей В.Н. // Журн. прикл. химии РАН. -2006. -79, № 12. -С. 1988—1992.
2. Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Потаскалов В.А., Андрийко А.А. // Доп. НАН України. -2006. № 11. -С. 152—158.
3. Пирский Ю.К., Березовская А.В., Шульженко Е.А., Кублановский В.С. // Вопросы химии и хим. технологии. -2007. № 1. -С. 141—146.
4. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Жутаева Г.В. // Электрохимия. -2004. -40, № 11. -С. 1369—1383.
5. Ободовская А.Е., Школьников Л.М., Цирульников Н.В., Темкина В.Я. // Координац. химия. -1986. -12, № 10. -С. 1426—1433.
6. Хворых Г.В., Мартыненко Л.И. // Там же. -1994. -20, № 8. -С. 624—629.
7. Корнев В.И., Алексеева Л.Г., Муканов И.П. // Журн.

- физ. химии. -1975. -**49**, № 1. -С. 81—83.
8. Корнев В.И., Кардаполова В.И., Муканов И.П. // Журн. неорганич. химии. -1977. -**22**, № 1. -С. 146—149.
9. Корнев В.И., Валяева В.А., Векшин В.В. // Координац. химия. -1980. -**6**, № 4. -С. 559—562.
10. Корнев В.И., Валяева В.А. // Там же. -1987. -**13**, № 11. -С. 1470—1474.

11. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. -1979. -**15**, № 4. -С. 527—532.
12. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. // Макрокинетика процессов в пористых средах. -М.: Химия, 1971.
13. Боресков Г.К. // Катализ. Вопросы теории и практики. Избр. тр. -Новосибирск: Наука, 1987.

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

Поступила 26.11.2007

УДК 544.6+546.73+546.77

В.А. Громова, Ю.С. Японцева, В.С. Кублановский, А.И. Дикусар

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Co—Mo ИЗ ЦИТРАТНО-ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА *

Исследована зависимость количественного состава и выхода по току сплава Co—Mo, электроосажденного из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита. Показано, что увеличение плотности тока в диапазоне 1.0—10.0 А·дм⁻² приводит к уменьшению содержания в сплаве тугоплавкого металла от 45.6 до 33.8 % мас. Повышение температуры в диапазоне 25—70 °С приводит к увеличению содержания молибдена от 37.6 до 42.2 % мас. Добавление в электролит пирофосфат-иона в качестве второго лиганда увеличивает выход по току сплава по сравнению с аналогичными цитратным и цитратно-аммиачным электролитами, а также способствует образованию плотных блестящих покрытий в слабощелочном растворе при pH 8.5. На основании проведенных вольт-амперометрических исследований рассчитаны кинетические параметры восстановления металлов в сплав.

Гальванические сплавы Co—Mo являются одними из наиболее перспективных материалов, используемых в микроэлектронике и технологии микроэлектромеханических устройств [1—3]. В зависимости от соотношения компонентов свойства таких сплавов могут в значительной степени меняться: сплавы с высоким содержанием кобальта проявляют магнитные свойства и могут быть использованы в устройствах записи и хранения информации, сплавы с высоким содержанием молибдена обладают высокой твердостью, химической стойкостью и хорошими антикоррозийными свойствами, такие сплавы можно использовать для повышения износостойкости деталей машин, работающих при повышенной температуре или в агрессивных средах [4].

Для электроосаждения пленок Co—Mo с невысоким содержанием молибдена наибольшее применение нашли цитратные и цитратно-аммонийные электролиты [1—3]. Цитратный электролит интересен тем, что при соотношении концентраций

$[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 1:8$ в сплав выделяется достаточно большое количество молибдена (до 25 % мас.). При увеличении концентрации молибдата в растворе, с целью осадить из таких электролитов покрытия с высоким содержанием тугоплавкого металла, происходит резкое уменьшение выхода по току, то есть скорости осаждения сплава [1, 2]. В цитратно-аммиачном электролите соотношение концентраций $[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 2:1$ присутствие в растворе аммиака позволяет получить осадки, содержащие до 50 % тугоплавкого металла, однако выход по току сплава, осаждаемого из таких электролитов, не превышает 20 % в кислой среде, а с увеличением pH падает [3]. Для получения покрытий с более высоким содержанием молибдена — до 60 % был предложен пирофосфатный электролит [5] с соотношением $[\text{MoO}_4^{2-}] : [\text{Co}^{2+}] = 33:1$. Преимуществом такого электролита является высокий выход по току, однако полученные из него осадки содержат большое количество неметаллических примесей, которые повышают напряженность

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Collaborative Call with Moldova 2005 INTAS Ref. Nr 15-104-7540.

покрытий и это приводит к получению некачественных осадков.

В литературе имеются данные о получении осадков тройного сплава Ni—Co—W [6] и двойных сплавов Co—W [7] и Co—Mo [8] из полилигандного пирофосфатно-цитратного электролита. Поэтому в данной работе с целью уменьшения напряженности осадков, повышения выхода по току и скорости осаждения имеет смысл исследовать полилигандный электролит с равным содержанием лигандов $[PP]:[Cit] = 1:1$. Соотношение концентраций металлсодержащих частиц также взяли равным $[MoO_4^{2-}]:[Co^{2+}] = 1:1$, где Cit — цитрат-ион, PP — пирофосфат-ион.

Электроосаждение проводили в термостатированной ячейке в гальваностатическом режиме при помощи источника постоянного тока ЛИПС-35. Рабочий электролит имел следующий состав, моль·л⁻¹: $CoSO_4$ — 0.1, Na_2MoO_4 — 0.1 и $Na_3C_6H_5O_7$ — 0.2, $K_4P_2O_7$ — 0.2. Все реактивы, используемые для приготовления электролитов $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ и $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, $K_4P_2O_7 \cdot 7H_2O$ имели классификацию х.ч. В качестве рабочего электрода использовали медную пластинку площадью 0.5 см². Анодом служила платиновая сетка. Значение pH поддерживали 8.5 и корректировали добавлением КОН либо H_2SO_4 . Перед электроосаждением рабочий электрод обрабатывали в растворе 0.5 моль·л⁻¹ HCl + 0.5 моль·л⁻¹ KCl для снятия поверхностного слоя оксида меди, затем шлифовали мелкодисперсным оксидом алюминия и обезжиривали. Все эксперименты проводили в условиях принудительной конвекции при скорости вращения магнитной мешалки 300 об·мин⁻¹. Сплав осаждали в интервале плотностей тока 1.0—10.0 А·дм⁻² при температурах 25, 30, 40, 50 и 70 °С.

Микрофотографии поверхности сплавов и количественный анализ были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA и системы исследования химического состава INCA Energy EDX.

Вольт-амперометрические измерения для определения кинетических параметров разряда металлов проводили в термостатируемой ячейке с разделенными катодным и анодным пространством. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, а в качестве электрода сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. Для получения j — E -зависимостей применяли потенциостат ПИ-50-1.1, программатор ПР-8 и двухкоординатный самописец ПДА-1. Вольт-амперные зависимо-

сти регистрировали в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 1 мВ·с⁻¹ при перемешивании электролита. Рабочий электрод — медную пластину — перед каждым экспериментом покрывали слоем электролитического кобальта из кислого сульфатного электролита для воспроизведения поверхности.

Склерометрическую микротвердость покрытия определяли с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

На рис. 1 представлена зависимость содержания кобальта и молибдена в сплаве от плотности поляризующего тока при температуре электролиза 50 °С и зависимость состава сплава от температуры электролиза при плотности тока 3 А·дм⁻².

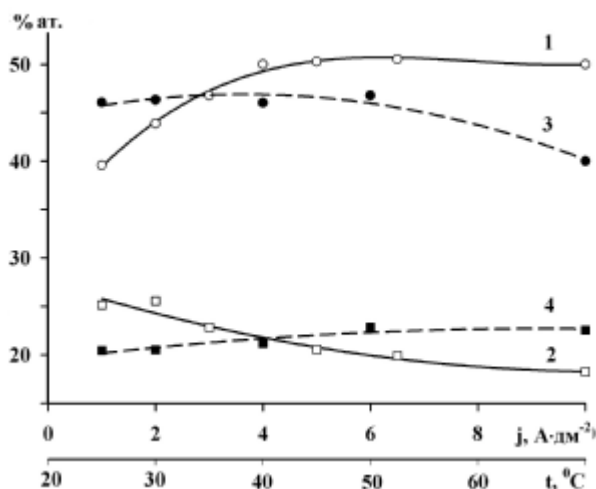


Рис. 1. Зависимость состава сплава Co—Mo от плотности тока (1, 2) и температуры (3, 4): 1, 3 — Co; 2, 4 — Mo.

Увеличение содержания кобальта в осадке (кривая 1) происходит при возрастании плотности тока в диапазоне 1—4 А·дм⁻² от 39.5 до 50.5 % ат. (43—55 % мас.), а содержание молибдена (кривая 2) уменьшается в среднем на 6.8 % ат. или 9 % мас. Дальнейшее увеличение плотностей тока при данной температуре уже не приводит к изменению состава покрытия, но оказывает влияние на выход по току и морфологию осадка, что будет показано ниже.

Увеличение же температуры в диапазоне 25—70 °С при одной и той же плотности тока приводит к обратному эффекту. Наблюдается снижение содержания кобальта (кривая 3) в осадке на 6 % ат., а количество молибдена (кривая 4) увеличивается только на 2 % ат. Изменение состава незначительно, но, тем не менее, с увеличением температуры возрастает доля неметаллических примесей в спла-

ве, в основном кислорода, до 37.4 % ат. (11.5 % мас.), что ухудшает качество покрытия, увеличивает внутренние напряжения и приводит к образованию трещин.

Зависимость выхода по току кобальта, молибдена и сплава в целом от плотности тока имеет максимум при $3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Наибольший выход по току сплава составил в условиях эксперимента 36 %.

По литературным данным [3] в полилигандном электролите для электроосаждения сплавов Co—Mo на основе цитрата с добавлением в качестве второго лиганда аммонийной соли выход по току сплава в значительной степени зависит от pH раствора. Так, при увеличении pH от 5.0 до 8.0 и плотности тока $2.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ значение выхода по току уменьшается от 22 до 4 %. В данной работе pH цитратно-пирофосфатного электролита составляет 8.5, снизить pH такого раствора не представляется возможным из-за образования нерастворимых соединений. Тем не менее выход по току остается достаточно высоким в слабощелочном электролите при осаждении компактного блестящего покрытия, в отличие от порошкообразного осадка при таком же значении pH в [3]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для увеличения скорости осаждения сплава Co—Mo более предпочтителен пирофосфат в качестве второго лиганда.

На зависимости выхода по току кобальта, молибдена и сплава от температуры (рис. 2, б) видно, что при увеличении температуры раствора в диапазоне 30—50 °C выход по току сплава возрастает на 15 % и при дальнейшем нагревании остается на том же уровне.

Исходя из полученных экспериментальных данных, наиболее оптимальным режимом электроосаждения сплава является плотность тока $3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, температура 50 °C в условиях принудительной конвекции.

На рис. 3 представлена экспериментальная поляризационная кривая электровосстановления сплава Co—Mo, а также парциальные поляризационные кривые металлов и водорода, полученные исходя из зависимости выхода по току от плотности тока для каждого металла. На суммарной поляризационной кривой наблюдается участок начального торможения, экспоненциальный участок и далее постоянный подъем кривой без каких-либо перегибов и площадок. На основании зависимостей выхода по току от плотности тока осаждения были вычислены парциальные кривые восстановления кобальта, молибдена и водорода. Из полученных данных видно, что на поверхности кобальтового

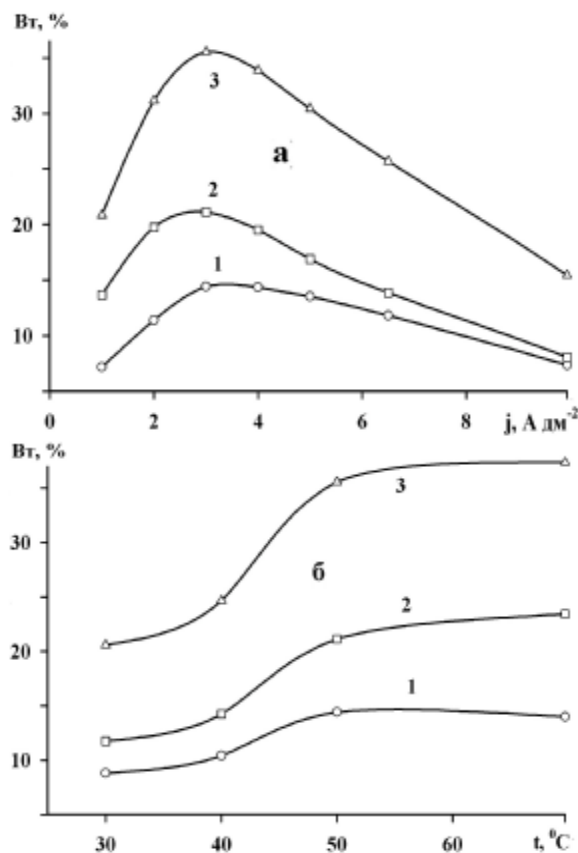


Рис. 2. Зависимость выхода по току кобальта (1), молибдена (2) и сплава (3) от плотности тока (а) и температуры электролиза (б).

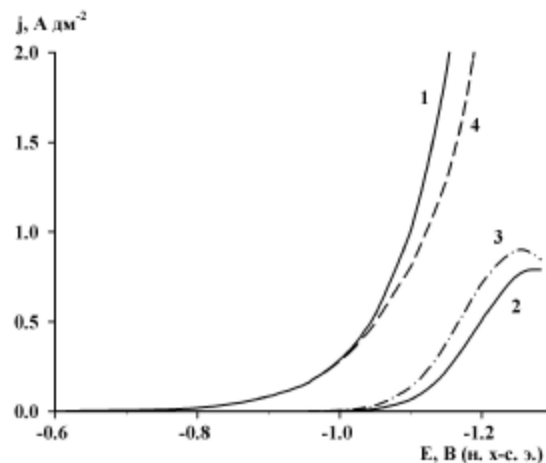


Рис. 3. Вольт-амперная зависимость электровосстановления сплава, полученная при температуре 50 °C (1) и парциальные кривые кобальта (2), молибдена (3) и водорода (4).

электрода сначала начинает восстанавливаться молибден (кривая 3), а затем происходит одновременный разряд с ионами кобальта из раствора с

образованием сплава. На основании же парциальных зависимостей можно сделать вывод о том, что электроосаждение сплава начинается только при поляризации около 400 мВ. Далее на кривых электровосстановления кобальта и молибдена наблюдается экспоненциальный участок и подъем кривой до площадки предельного тока. Предельная плотность тока для кобальта и молибдена составила 0.70 и 0.87 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ соответственно. Из-за резкого увеличения выхода по току водорода при больших поляризациях происходит не только уменьшение скорости выделения компонентов сплава, но и значительное ухудшение качества осадка, поэтому при плотностях тока больше 10.0 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ вести электролиз нецелесообразно.

На основании вольт-амперометрических измерений можно сделать вывод о том, что электровосстановление металлов в сплав при поляризации 400—500 мВ осуществляется с кинетическим контролем, а при поляризации около 600 мВ происходит выделение сплава с диффузионным контролем, несмотря на интенсивное перемешивание раствора. Анализ парциальных вольт-амперных кривых дает следующие значения кинетических параметров: наклон тафелевской прямой для выделения кобальта и молибдена составил 47 и 52 мВ, кажущиеся коэффициенты переноса 0.68 и 0.21, а также величины токов обмена $8.63 \cdot 10^{-12}$ и $1.56 \cdot 10^{-10} \text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ соответственно. Такие маленькие токи обмена, вероятно, связаны с большим начальным торможением переноса заряда в данной системе.

На рис. 4 показаны микрофотографии электролитических сплавов Co—Mo, полученных при двух плотностях тока 1.0 и 10.0 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$, на которых видно, что в обоих случаях покрытие сплава имеет внутренние напряжения и, как следствие, — микротрещины; при увеличении плотности тока изменяется морфология осадка. При 1.0 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ наблюдается равномерный рост мелкокристаллического покрытия, а при 10.0 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ образуется осадок сферолитической морфологии с трещинами по краям сферолитов.

Несмотря на наличие внутренних напряжений сплава, во всем диапазоне плотностей тока образуются блестящие покрытия, обладающие высокой микротвердостью благодаря высокому содержанию молибдена. Склерометрическая микротвердость покрытия, осажденного при 3 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ и температуре 50 °С, составила 223 $\text{кг} \cdot \text{мм}^{-2}$.

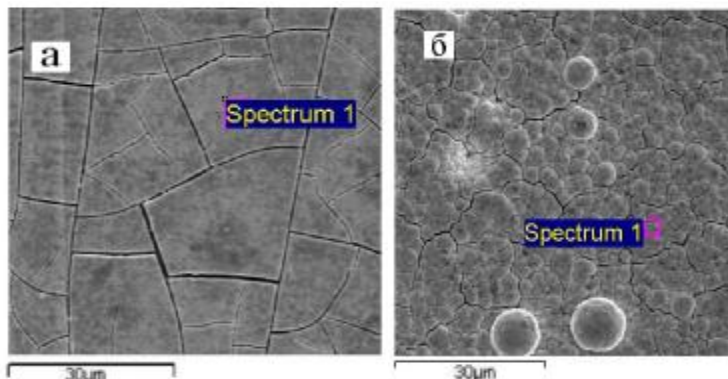


Рис. 4. Микрофотографии поверхности сплава Co—Mo, полученного при температуре электролиза 50 °С и плотностях тока, $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$: а — 1; б — 10.

РЕЗЮМЕ. Досліджено залежність кількісного складу та виходу за струмом сплаву Co—Mo, електроосадженого із полілігандного цитратно-пірофосфатного електроліту. Показано, що збільшення густини струму в діапазоні 1.0—10.0 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ приводить до зменшення вмісту в сплаві тугоплавкого металу від 45.6 до 33.8 % ваг. Підвищення температури в діапазоні 25—70 °С приводить до збільшення вмісту молибдену від 37.6 до 42.2 % ваг. Додавання в електроліт пірофосфат-йона в якості другого ліганду збільшує вихід за струмом сплаву порівняно з аналогічними цитратним і пірофосфатним електролітами, а також сприяє утворенню щільних блискучих покриттів у слабколужному розчині при pH 8.5. На основі проведених вольт-амперометричних досліджень розраховані кінетичні параметри відновлення металів у сплав.

SUMMARY. The dependence of the quantitative composition and current efficiency of Co—Mo alloy electrodeposited from a polyligand citrate-pyrophosphate electrolyte has been investigated. It has been shown that increase of current density from 1.0 to 10.0 $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ leads to a decrease in the refractory metal content of the alloy from 45.6 to 33.8 wt. %. The increase of temperature from 25 to 70 °С leads to an increase in molybdenum content from 37.6 to 42.2 wt. %. Addition of pyrophosphate ion as a second ligand to the electrolyte increases the current efficiency of the alloy in comparison with similar citrate and citrate-ammonia electrolytes. This facilitates the formation of bright compact deposits in alkaline solution at pH 8.5. On the basis of conducted voltammetric experiments the kinetic parameters of reduction of metals have been calculated.

1. Gomez E., Pellicer E., Valles E. // J. Electroanal. Chem. -2004. -**568**. -P. 29—36.
2. Gomez E., Pellicer E., Valles E. // Surface & Coatings Technology. -2005. -**197**. -P. 238—246.
3. Кузнецов В.В., Бондаренко З.В., Пшеничкина Т.В. и др. // Электрохимия. -2007. -**43**, № 3. -С. 367—372.

4. Федотьев Н.П., Бибииков Н.П., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электролитические сплавы. -М.: Машгиз, 1962.
5. Krohn A., Brown T.M. // J. Electrochem. Soc. -1961. -108, № 1. -Р. 60—64.
6. Sarojamma M., Rama Char T.L. // Metal Finish.

-1965. -63, № 2. -Р. 71—76.

7. Гальванотехника / Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. -М.: Металлургия, 1987.
8. Громова В.А., Японцева Ю.С., Берсирова О.Л., Кублановский В.С. // Металлофиз. и новейшие технол. -2006. -28, спецвыпуск. -С. 83—90.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев

Поступила 26.11.2007

УДК 541.138.2

С.В Бик, О.Л. Берсірова, В.С. Кублановський

ВПЛИВ ЕТИЛЕНДІАМІНУ НА ПРОЦЕС РОЗЧИНЕННЯ СРІБЛА У ДИЦІАНОАРГЕНТАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Досліджено кінетику та механізм електрохімічної поведінки срібла у розчині диціаноаргентату калію та у боратно-фосфатно-карбонатному (БФК) електроліті на його основі при додаванні етилендіаміну. Проведено аналіз стаціонарних поляризаційних кривих, отримано основні кінетичні параметри та описано вірогідний механізм та кінетику процесу розчинення та пасивації срібла. Показано, що у присутності етилендіаміну процес розчинення срібла багатостадійний і срібло переходить у розчин у вигляді комплексу $[Ag(En)_2]^+$. Зроблено висновок про позитивний вплив додавання етилендіаміну до електролітів сріблення на основі ціаноаргентатних комплексів з метою стабілізації анодного процесу розчинення та запобігання процесу оксидної пасивації, тобто як активатора розчинності срібних анодів.

Всебічне вивчення анодного розчинення металів у різних середовищах для інтенсифікації гідрометалургічних та гальванотехнічних процесів є актуальною і необхідною задачею, оскільки головною причиною, що гальмує ці технології, є пасивація срібних анодів при робочих значеннях густини струму.

Основним недоліком електролітів на основі ціаноаргентатних комплексів, у тому числі розробленого нами боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) електроліту сріблення є саме пасивація срібних анодів [1—4]. Знання кінетики анодного процесу розчинення срібла може суттєво полегшити вибір депасиваторів та режиму електролізу, а також дати пояснення характеру процесів, що відбуваються на межі анод—електроліт. У попередніх роботах було показано, що у диціаноаргентатному розчині пасивацію срібла обумовлено утворенням оксидної плівки одновалентного срібла, що повністю пасивує поверхню електрода [1, 2].

Для певного матеріалу електрода швидкість росту анодної плівки залежить від напруженості поля у ній, і, таким чином, від анодного струму, а також складу електроліту, який визначає швид-

кість розчинення сполук анодної плівки. У розчинах без вільного ціаніду активного розчинення срібного аноду можна досягти додаванням у розчин сполук, які виступатимуть лігандами щодо йонів срібла, підвищенням робочої температури електроліту та пошуком таких сполук, що мають активуючу здатність при високих адсорбційних властивостях. Такі комплексоны мають активувати анодний процес на сріблі і дозволяти проводити селективне розчинення срібних покриттів на основі з міді та її сплавів. Враховуючи константи стійкості, для дослідження як комплексоутворювач ми обрали етилендіамін.

Відомо, що етилендіамінові та моноетаноламінові ліганди в електролітах міднення, золотіння та ін., дозволяють отримувати покриття високої якості дрібнокристалічної структури. У роботі [6] теоретично показано, що при формуванні поверхневого комплексу етилендіамін виконує функцію бідентантного ліганда аналогічно тому, як утворюються комплекси у кристалах або розчинах. Таким чином, етилендіамін може сприяти анодному розчиненню срібла.

Метою цієї роботи було встановлення впливу етилендіаміну на кінетику та механізм процесів анод-

ного розчинення–пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію та БФК-електроліті на його основі. При дослідженні використовували різні електрохімічні методи: потенціо- та гальваностатичний, вольтамперометрію, а також імпедансні вимірювання.

Для вивчення впливу етилендіаміну на кінетику анодних процесів на сріблі у розчині диціаноаргентату калію дослідження проводили у розчинах, що містили 0.6 М, 0.8 М та 1.6 М етилендіамін Еп ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) та 0.125 М $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Величина рН складала 8.5 ± 0.1 , температура розчину — 20 ± 0.1 °С.

Стаціонарні поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПИ-50-1.1 із програматором ПР-8 у термостатованій комірці ЯСЕ-2. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою двохкоординатного самописця ПДА-1. Робочий електрод являв собою платинову проволоку діаметром 1 мм, що була запаяна у скло. Матеріалом робочого електрода було електролітичне срібло, для отримання якого торець платинової проволоки покривали з робочого електроліту шаром електролітичного срібла товщиною 1.5 мкм, при поляризації 0.150 В. Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод, що був з'єднаний з робочим електродом за допомогою сольового містка та капіляра Луггіна.

Механізм анодної поведінки срібла досліджували шляхом аналізу стаціонарних поляризаційних кривих у координатах електрохімічної кінетики ($\eta-f(\lg j_a)$). Графічним методом були визначені кінетичні параметри анодних процесів: тафелеві нахили лінійних ділянок поляризаційних кривих (b_a), величини потенціалів і струмів, що характеризують кінетику реакцій, які протікають на границі поділу метал–розчин.

У наших попередніх роботах [2, 3] розглянуто кінетику та механізм процесів анодного розчинення–пасивації срібла безпосередньо у розчині диціаноаргентату калію. У роботі [2] приведено стаціонарну поляризаційну криву срібла, отриману у розчині $\text{KAg}(\text{CN})_2$, яка має ділянку активного розчинення срібла з подальшою пасивацією, причому процесу виділення кисню не спостерігається. Нами було пояснено природу пасивації срібла у диціаноаргентатному розчині утворенням щільної напівпровідної оксидної плівки одновалентного срібла, що пасивує поверхню електрода.

На стаціонарній поляризаційній кривій (рис. 1), отриманій у розчині 1.2 М Еп, що не містив йони срібла, струм розчинення на три порядки вищий, ніж у диціаноаргентатному комплексі і скла-

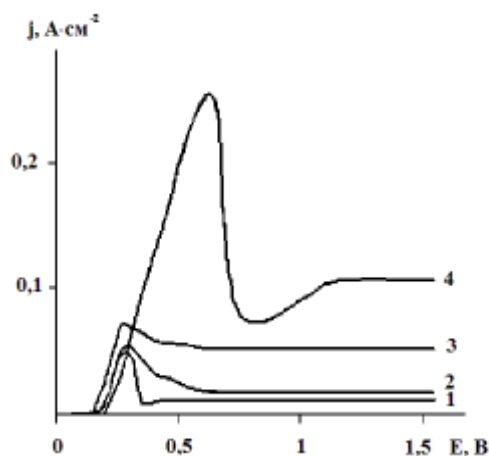


Рис. 1. Поляризаційні криві розчинення срібла, отримані у диціаноаргентатному комплексі у присутності етилендіаміну, моль·л⁻¹: 0.6 (1); 0.8 (2) та 1.6 (3), а також у розчині 1.2 М Еп (4).

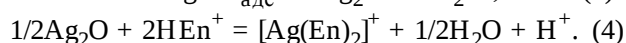
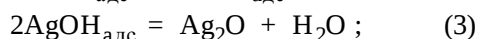
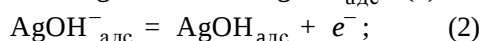
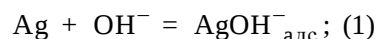
дає 0.26 А·см⁻². На рис. 1 також приведено порівняння поляризаційних кривих, отриманих у диціаноаргентатних розчинах із різним вмістом етилендіаміну — 0.6, 0.8 та 1.6 моль·л⁻¹. Видно, що із введенням у диціаноаргентатний розчин етилендіаміну струм розчинення срібла також збільшується і при додаванні 1.6 моль·л⁻¹ етилендіаміну густина струму розчинення з 0.22 зростає до 75 мА·см⁻². Струм пасивації в таких розчинах диціаноаргентатного комплексу з добавками етилендіаміну також значно вищий (для порівняння: 20–50 мА·см⁻² та 0.02 мА·см⁻²). Тобто із введенням етилендіаміну у розчин диціаноаргентату процес розчинення срібла значно прискорюється і товста щільна пасивуюча плівка оксиду срібла не утворюється.

Для дослідження механізму електродного процесу нами були побудовані початкові ділянки поляризаційних кривих у координатах електрохімічної кінетики. Тафелеві залежності, отримані для розчинів із різним вмістом етилендіаміну, паралельні. З оброблених у тафелевих координатах початкових відрізків поляризаційних кривих розраховані кінетичні параметри (тангенс кута нахилу b , коефіцієнт переносу α , струми обміну j_0). Із нахилу залежності $\Delta \lg j_0 / \Delta \lg C_{[\text{En}^+]}$ розраховано порядок реакції по ліганду $[\text{En}^+]$, він становить 1.96, що приблизно дорівнює двом.

Граничні струми розчинення та струми пасивації змінюються прямопропорційно збільшенню концентрації етилендіаміну у розчині. Залежності $j_p-C_{[\text{En}^+]}$ та $j_{\text{пас}}-C_{[\text{En}^+]}$ прямолінійні. Відрізок залежності $j_p-C_{[\text{En}^+]}$, що відсікається на осі струмів, відповідає струму розчинення срібла в умо-

вах відсутності етилендіаміну і дорівнює $0.22 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

На основі проведених досліджень, а також отриманих раніше даних можна запропонувати механізм анодного процесу розчинення–пасивації срібла у розчині диціаноаргентату калію у присутності етилендіаміну:



Анодний процес містить наступні стадії: передує швидка хімічна стадія адсорбції — утворення адсорбційного шару йонів $\text{AgOH}_{\text{адс}}^-$, електрохімічна стадія йонізації з утворенням $\text{AgOH}_{\text{адс}}$, електрохімічна десорбція та стадія розкладу з утворенням оксиду срібла (I). Але у слабколужному розчині диціаноаргентату калію у присутності протонованих етилендіамінових комплексів, що переважають у розчині при рН 8.5, утворюються йони $[\text{Ag}(\text{En})_2]^+$ та відбувається підкислення при анодного простору. За пасивного розчинення процес у розчинах комплексних електролітів лімітується дифузією підведення лігандів та відведення комплексних йонів. Таким чином, встановлено позитивний вплив додавання етилендіаміну до ціаноаргентатних комплексів з метою полегшення анодного процесу розчинення срібла.

З точки зору практичного застосування для процесу електроосадження срібних гальванопокриттів було важливим перевірити можливість застосування етилендіаміну безпосередньо до електролітів сріблення на основі ціаноаргентатних комплексів, тобто дослідити вплив етилендіаміну на кінетику анодних процесів на сріблі у розробленому нами БФК-електроліті [1—3].

Для цього нами було проведено осадження електролітичного срібла з БФК-електроліту, що містив $0.125 \text{ M K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ та буферну суміш боратів, карбонатів та фосфатів. Температура електролізу $50 \pm 0.10^\circ\text{C}$, густина струму осадження $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. За тих же умов електролітичне срібло було отримане з БФК-електроліту, що додатково містив 0.2 M En .

Електрохімічну поведінку отриманого електролітичного срібла вивчали у БФК-електролітах без та в присутності 0.2 M En . Для дослідження застосували методи електрохімічної імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії за допомогою системи AUTOLAB (GPSTAT 20 + FRA) з програмним забезпеченням GPES 4.9 и FRA 4.9. Робоча

площа зразків складала 0.025 cm^2 . Вимірювання проводили при температурі $24 \pm 1^\circ\text{C}$ у трьохелектродній комірці з насиченим хлорсрібним електродом порівняння та допоміжним електродом, що являє собою платинову сітку. Усі значення потенціалів наведено відносно насиченого хлорсрібного електрода.

Спектри електрохімічного імпедансу знімали після витримки зразка у розчині на протязі 15 хв для встановлення стаціонарного потенціалу. Крім того, спектри імпедансу було отримано також при анодній поляризації електрода 0.3 V . Напруга подавалася синусоїдально з амплітудою в 5 mV . Спектри отримані в інтервалі частот $50 \text{ kГц}—1 \text{ МГц}$. З аналізу отриманих спектрів були визначені параметри процесу.

Вольтамперометричне вимірювання складалося з отримання анодних поляризаційних кривих. Швидкість сканування потенціалу $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Отримані криві корегувалися на величину омичного опору (IR). З ходу цих кривих були оцінені параметри процесу.

Хід вольтамперних кривих на рис. 2, а показує повне співпадання потенціалу піка розчинення срібла у досліджуваних розчинах. Причому в присутності етилендіаміну струм розчинення срібла у БФК-електроліті співпадає із отриманим для розчину комплексу $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ — $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. При

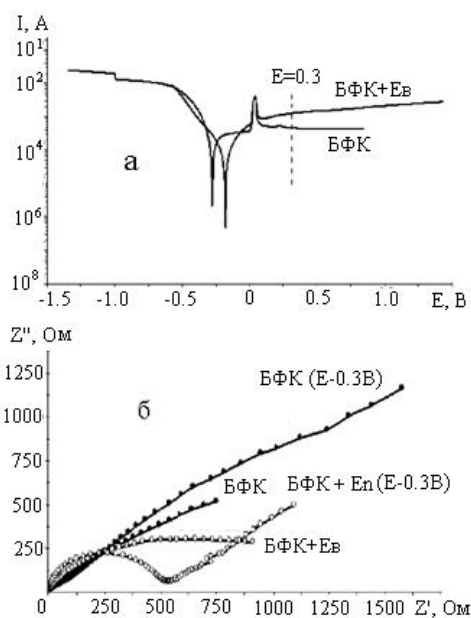


Рис. 2. Вольтамперометричні поляризаційні криві (а) та спектри електрохімічного імпедансу (б) електролітичного срібла, осажденного з БФК-електроліту без та у присутності етилендіаміну.

збільшенні анодної поляризації можна бачити різницю у ході поляризаційних кривих — ділянку повної пасивації у БФК-електроліті та ділянку із монотонно зростаючим струмом у присутності етилендіаміну. Так, у БФК-електроліті уже при $E = 0.3$ В досягнуто струму пасивації оксидом Ag_2O без подальшої перепасивації. У присутності етилендіаміну при тому ж значенні анодного потенціалу оксид Ag_2O , що може утворюватися за реакцією (1), буде взаємодіяти з протонованими йонами етилендіаміну за реакцією (2) з утворенням комплексу $[\text{Ag}(\text{En})_2]^+$, і швидкість цього процесу буде лімітуватися дифузією підводу йонів HEn^+ з об'єму електроліту. На рис. 2, б приведені спектри електрохімічного імпедансу електролітичного срібла, зняті при стаціонарному потенціалі $E_{(\text{ОСР})}$ та при анодному потенціалі $E_a = 0.3$ В. Спектри, отримані при стаціонарному потенціалі, мають форму дуги. За присутності в електроліті етилендіаміну радіус цієї дуги помітно зменшується, що свідчить про набагато більшу розчинність срібла у такому розчині.

При анодному потенціалі $E_a = 0.3$ В у БФК-електроліті ми бачимо імпедансну дугу, радіус якої набагато перевищує отриманий при стаціонарному потенціалі. Тобто зі зменшенням потенціалу срібного електрода в анодний бік здатність його до розчинення значно зменшується (опір переносу заряду R_p зростає до 2 кОм), що повністю підтверджує виявлену оксидну пасивацію у БФК-електроліті.

Іншу картину ми спостерігаємо у БФК-електроліті з добавкою етилендіаміну. При $E_a = 0.3$ В значення R_p становить усього 250 Ом, тобто розчинність срібла проходить значно легше. Еквівалентна схема, що описує такий імпедансний спектр, моделює електродний процес, який включає у себе дифузійну складову Варбурга і підтверджує, що за пасивного розчинення процес у присутності етилендіаміну лімітується дифузією підведення ліганду та відведення комплексних йонів.

Таким чином, встановлено позитивний вплив додавання етилендіаміну до ціаноаргентатних комплексів срібла і до електролітів сріблення на їх основі з метою стабілізації анодного процесу розчинення та запобігання процесу оксидної пасивації, тобто як активатора розчинності сріб-

них анодів, і рекомендовано до промислового впровадження.

РЕЗЮМЕ. Исследована кинетика и механизм электрохимического поведения серебра в растворе дицианоаргентата калия и в боратно-фосфатно-карбонатном (БФК) электролите на его основе при добавлении этилендиамина. Проведен анализ стационарных поляризационных кривых, получены основные кинетические параметры и описан вероятный механизм и кинетика процесса растворения и пассивации серебра. Показано, что в присутствии этилендиамина процесс растворения серебра многостадийный и серебро переходит в раствор в виде комплекса $[\text{Ag}(\text{En})_2]^+$. Сделан вывод о положительном влиянии добавления этилендиамина к электролитам серебрения на основе цианоаргентатных комплексов с целью стабилизации анодного процесса растворения и предотвращения процесса оксидной пассивации, то есть как активатора растворимости серебряных анодов.

SUMMARY. Kinetics and mechanism of electrochemical behavior of silver in $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ solution and (BPC) electrolyte with addition of ethylenediamine was investigated. The analysis of stationary polarizations curves was made, basic kinetic parameters were obtained and described credible mechanism and kinetics of process of dissolution and passivation silver. It is shown that in the presence ethylenediamine the process of dissolution of silver is many-stage and silver pass into solution as a complex $[\text{Ag}(\text{En})_2]^+$. A conclusion about the positive influence of addition of ethylenediamine to the electrolytes of silvering on the basis of $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ complexes, with the purpose to stabilize anode process of dissolution and to prevent the process of oxide passivation, as an activator of solubility of silver anodes was made.

1. Кублановский В., Берсирова О., Литовченко К. // Укр. хим. журн. -2002. -№ 7. -С. 63—67.
2. Бык С.В., Берсирова О.Л. // Там же. -2006. -№ 1. -С. 72—74.
3. Bersirova O., Bik S., Anufryieu L., Kublanovsky V. // Physicochem. Mechanics of Materials. -2006. -№ 5. -Р. 663—667.
4. Федотьев Н.П., Ильин В.А. // Журн. прикл. химии. -1963. -36, № 8. -С. 1763—1768.
5. Бык С., Берсирова О., Кублановский В. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2006. -4, № 4. -С. 811—819.
6. Шапник М.С. // Соросовский образоват. журн. -1999. -№ 5. -С. 54—59.

И.В. Коваленко, Л.В. Черненко, С.А. Хайнаков, В.И. Лысин, А.А. Андрийко

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА *

Методом окисления порошка металлического титана в расплаве нитратов калия и натрия синтезированы нанодисперсные порошки оксидов титана. Фазовый состав продукта зависит от величины активирующей добавки (гидрофторида аммония). Полученные порошки оксидов с размером частиц 30—50 нм проявляют электрохимическую активность, что указывает на потенциальную возможность их применения в качестве электродных материалов литиевых источников тока.

Нанодисперсные оксиды металлов обладают ценными свойствами, которые обуславливают возможность их широкого использования [1]. В частности, представляют интерес исследования поведения оксидных наноматериалов как активных составляющих электродов химических источников тока и суперконденсаторов, а также как мелкодисперсных наполнителей электролитных систем, применяющихся в источниках тока [2].

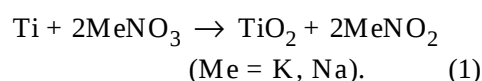
В последнее время появилось значительное количество работ по исследованию поведения и свойств диоксида титана TiO_2 в литиевых источниках тока [3]. Использование TiO_2 в литий-ионных аккумуляторах в качестве анодного материала вместо графита позволяет, в частности, повысить безопасность данных источников тока. Потому разработка новых методов синтеза диоксида титана является актуальной.

Согласно литературным данным [4], из двух основных полиморфных модификаций TiO_2 более электрохимически активным является анатаз, причем активность его увеличивается при уменьшении размеров частиц. Поэтому разработка новых способов получения этой модификации TiO_2 в нанодисперсном состоянии интересна с точки зрения улучшения удельных разрядных характеристик электрода на его основе.

Известен ряд методов синтеза диоксида титана: электроосаждение из водного раствора; электрофорез в органическом электролите; электронно-лучевое испарение; взаимодействие карбида титана с пероксидом водорода; анодное растворение титана в ацетонитриле; золь-гелеобразование из алколюлятов титана; эмульсионный метод [5]. Для получения наноразмерных порошков используют метод окисления порошка металла в нитратных расплавах, который ранее [6] успешно применялся для получения нанодисперсных порошков ок-

сидов. Нами был изучен метод синтеза нанодисперсного TiO_2 окислением порошка титана в среде расплавленных нитратов калия и натрия.

Общую схему процесса можно представить реакцией:



Следует отметить, что свойства продукта в этом методе синтеза должны зависеть от активности ионов кислорода в нитратном расплаве [7]. Для усовершенствования режима синтеза целесообразно проводить измерения активности данных ионов в расплаве нитратов и устанавливать корреляцию между свойствами полученного продукта и основностью расплава.

Использовался порошок титана ПТХ-6-1 с размерами частиц 0.088—0.06 мм. Окисление титана проводили с помощью нитратов калия и натрия марки х.ч., взятых в эквимольном соотношении с избытком относительно стехиометрии реакции (1). Было установлено, что для прохождения этой реакции поверхность титана необходимо активировать, поскольку она покрыта пассивирующим слоем оксида. С этой целью применяли добавку гидрофторида аммония $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ марки ч.д.а.

Синтез проводили следующим образом. Навеску порошка титана помещали в фарфоровый тигель, добавляли избыток нитратов калия и натрия и гидрофторид аммония. Готовили несколько образцов с увеличивающимся содержанием гидрофторида аммония. Тигли медленно нагревали до 250 °С и затем выдерживали около 30 мин при этой температуре. После окончания реакции тигель нагревали до температуры 570 °С и выдерживали 0.5 ч. Полученный плав охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали дистиллированной водой с последующим центрифугирова-

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины, проект 2991Ф (фундаментальные исследования). С.А. Хайнаков благодарен за финансовую поддержку испанскому Ministerio de Educacion y Ciencia (PCI2005-A7-0110, MAT2006-01997).

нием и декантацией. Осадок сушили на воздухе при температуре около 100 °С.

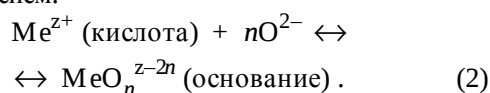
Образцы, полученные при различном количестве добавленного фторида, несколько отличались по внешнему виду: с минимальным содержанием гидрофторида аммония имели зеленовато-голубую окраску, а с большим содержанием — белую, слегка желтоватую.

Методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении был изучен фазовый состав продукта. Активность ионов кислорода в исследуемых системах определялась методом ЭДС элемента $\text{Pt} / \text{KNO}_3\text{—NaNO}_3 // \text{KNO}_3\text{—NaNO}_3 + \text{Ti} + \text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} / \text{Pt}$ в специально разработанной алундовой ячейке.

Электрохимическую активность образцов изучали гальваностатическим и потенциодинамическим методами в макетных элементах дисковой конструкции (2016) с литиевым анодом, которые собирали по стандартной методике. Электролитом служил 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат—диметилкарбонат.

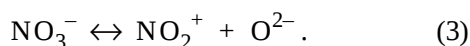
Электронные микроскопические исследования проводились методом ПЭМ на микроскопе MET JEOL-2000 EX-II при 200 кВ. Для подготовки проб использовали метод суспензий в этаноле.

Прохождение химических реакций (с участием ионов металлов) в нитратных расплавах, содержащих оксоанионы, должно зависеть от основности среды, которая по теории Люкса—Флуда [8] определяется равновесием:

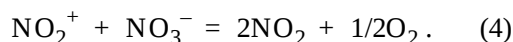


Кислотой здесь является акцептор кислородных ионов O^{2-} , а основанием — их донор.

В чистом нитратном расплаве основанием будет сам ион нитрата, который диссоциирует по схеме:



При введении в расплав катионов металлов равновесие смещается вправо, в расплаве накапливаются очень реакционноспособные катионы NO_2^+ , которые разлагаются по реакции:



По-видимому, фазовый состав, а возможно, и дисперсность продукта должна зависеть от основности расплава, которая в выбранном нами методе синтеза может изменяться с введением в систему гидрофторида аммония. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

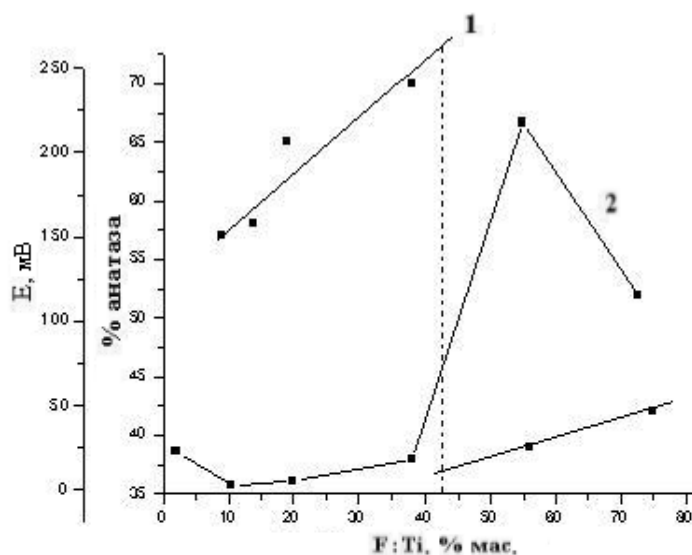


Рис. 1. 1 — Относительная интенсивность дифракционного максимума фазы анатаза; 2 — э.д.с. концентрационного элемента (I). Более высокие значения E соответствуют более низкому содержанию ионов кислорода в расплаве.

Рентгенофазовым анализом установлено, что во всех образцах присутствуют две фазы TiO_2 — рутил и анатаз, однако их относительное количество зависит от величины добавки фторида (рис. 1, кривая 1). При увеличении содержания фторида до определенного предела относительное содержание фазы анатаза возрастает, а затем резко падает.

Установлено, что при соотношении $\text{F} : \text{Ti} \geq 40$ % мас. в продукте присутствует только смесь фаз рутила и анатаза, которые представлены на микрофотографии (рис. 2, а).

Размеры частиц определены из дифрактограммы методом Дебая—Шерера и определены параметры решеток полученных образцов. Размеры кристаллов рассчитаны из дифрактограммы по формуле Дебая—Шерера:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \Theta}, \quad (5)$$

где $\lambda = 0.1542$ нм — длина волны рентгеновского излучения; B — полуширина дифракционного максимума, рад; Θ — угол, который соответствует положению дифракционной линии на дифрактограмме. Эти расчеты размеров кристаллов показали, что средняя величина частицы составляет 40—50 нм, что подтверждается данными ПЭМ (рис. 2, а).

При небольшом содержании фторида в системе ($\text{F} : \text{Ti} \leq 40$ % мас.) состав продукта существенно меняется — содержание анатаза увеличивается и появляются новые фазы оксидов титана, в виде длинных лент или прутьев толщиной 10—20 нм

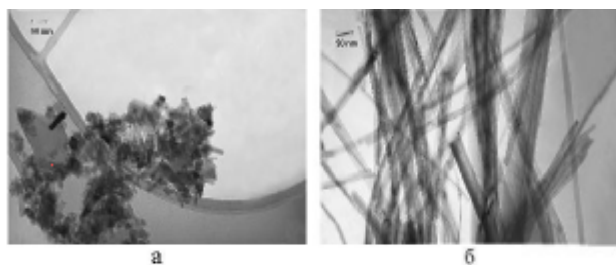


Рис. 2. *а* — Электронная микрофотография (ПЭМ) образца с максимальным содержанием гидрофторида аммония (видны продолговатые частицы анатаза и частицы призм рутила); *б* — электронная микрофотография недоокисленной фазы диоксида титана (отчетливо наблюдаются хорошо сформированные волокнообразные фазы).

(рис. 2, *б*). Подобные частицы в литературе принято называть "наноремнями" (nanobelts) [9]. Согласно данным рентгенофазового анализа, эта фаза соответствует "недоокисленному" оксиду титана TiO_{2-x} со структурой, близкой к минералу аносовиту [4].

Проведенные измерения активности ионов кислорода в реакционной смеси показали, что волокнистые фазы образуются при небольших добавках гидрофторида аммония, когда "щелочность" реакционной смеси весьма незначительно отличается от таковой в исходном расплаве $\text{KNO}_3\text{—NaNO}_3$ (рис. 1, кривая 2).

При введении в реакционную смесь гидрофторида аммония в количествах, превышающих ~40 % мас. относительно массы титанового порошка, кислотность расплава резко возрастает. При этом, по-видимому, совершенно меняется механизм растворения металла, а с ним и состав продукта. Волокнистая фаза (nanobelts) исчезает, остается только смесь двух полиморфных модификаций TiO_2 . Это интересное явление, как и свойства волокон, требует дальнейшего изучения.

Электрохимические исследования некоторых образцов в прототипах источников тока типоразмера 2016 дисковой конструкции показали наличие их электрохимической активности. Установлено, что в интервале потенциалов 0.9—2.1 В относительно лития окисные фазы, полученные при повышенном содержании фторида, способны к обратимой электрохимической интеркаляции лития. Это указывает на потенциальную возможность их использования в литий-ионных аккумуляторах. Количественные характеристики электрохимической активности (обратимая емкость, потенциалы заряд-разряда, энергетичес

кие показатели) в настоящее время изучается.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при окислении порошка металлического титана в расплаве нитратов, в присутствии активирующей добавки гидрофторида аммония, образуются нанокристаллические порошки оксидов титана различных модификаций и морфологии, причем фазовый состав продукта сильно зависит от величины активирующей добавки. Показано, что эта зависимость обусловлена изменением кислотности расплава в результате введения добавки. Полученные порошки оксидов с размером частиц 30—50 нм способны к обратимой электрохимической интеркаляции ионов лития, что может быть использовано для разработки новых электродных материалов литиевых источников тока.

РЕЗЮМЕ. Методом окиснення порошку металічного титану в розплаві нітратів калію і натрію синтезовані нанодисперсні порошки оксидів титану. Фазовий склад продукту залежить від величини активуючої добавки (гідрофториду амонію). Одержані порошки оксидів з розміром частинок 30—50 нм проявляють електрохімічну активність, що вказує на потенціальну можливість їх застосування в якості електродних матеріалів літійових джерел струму.

SUMMARY. Nanosize titan oxides were synthesized by metallic titan powder oxidation in molten potassium and sodium nitrates. Dependence the phase composition of the powders on quantity of active additive $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ was investigated. Synthesized oxide powders with crystal size 30—50 nm possess an electrochemical activity that makes them interesting for using as an electrode materials in lithium power sources.

1. *Nanoscale Materials in Chemistry* / Ed. K.J. Klabunde. -New-York: Wiley, 2001.
2. Huang S.J., Kavan L., Exnar I., Gratzel M. // *J. Electrochem. Soc.* -1995. -142, № 9. -P. L142—L144.
3. Kavan L., Attia A., Lenzmann S.H. et al. // *Ibid.* -2000. -147, № 8. -P. 2897—2902.
4. Горощенко Я.Г. Химия титана. -Киев: Наук. думка, 1970. -Т. 1. -С. 126—160.
5. Апостолова Р.Д., Шана Н.Н., Шембель Е.М., Мельников Б.И. // *Журн. прикл. химии.* -2002. -75. -С. 428.
6. Волков С.В., Малеваный С.М., Панов Э.В. // *Журн. неорганической химии,* 2002. -47. -С. 1749.
7. Kerridge D.H. // *The Chemistry of Nonaqueous Solvents* / Ed. J.J. Lagovski. -New York: Academ. Pres., 1978. -Vol. V B. -P. 269.
8. Flood H., Forland T. // *Acta Chem. Scand.* -1947. -1. -P. 592.
9. Pan. Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. // *Science.* -2001. -292. -P. 1897

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, В.Н. Зайченко

**ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА И НАНОСТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК
ОКСИДА ВОЛЬФРАМА**

Электрохромные пленки аморфного оксида вольфрама наиболее эффективны по контрасту окрашивания и быстродействию. Эти характеристики пленок напрямую зависят от их структуры. Присутствие определенного количества нанокластеров в виде анионов поливольфраматов влияет на электрохромные свойства пленки, сдвигая максимум ее окрашивания из ИК-области оптического спектра в видимую область.

Оптические, электрические и физико-химические свойства оксида вольфрама (WO_3) широко используются для различных приложений. Его электро-, фото- и хемхромные свойства находят применение в электрохромных дисплеях, оптических модуляторах типа окон с регулируемым светопропусканием, зеркалах заднего обзора в автомобилях [1]. Оксид вольфрама также перспективен как материал для газовых сенсоров — водорода, NO_2 , NO , NH_3 , H_2S . В большинстве этих устройств оксид вольфрама используется в форме тонкой пленки.

Тонкие пленки оксида вольфрама имеют особенности наноструктуры, благодаря которым они характеризуются высокой пористостью и большой площадью поверхности, в результате чего основанные на них устройства превосходят по быстродействию устройства, основанные на их аморфных или поликристаллических аналогах. Присутствие даже небольшой объемной доли нанокристаллитов в аморфной матрице пленок WO_3 существенно увеличивает скорость их обесцвечивания [2]. Улучшение электрохромных и фотохромных свойств мезопористых и кристаллографически ориентированных наноструктурных пленок WO_3 связано со значительным увеличением их площади поверхности при высокой прозрачности таких пленок в видимой области оптического спектра. Оптические сенсоры, основанные на нанокристаллических пленках WO_3 , обладают более высокими чувствительностью и быстродействием [3]. Эти особенности нанокластерных тонких пленок WO_3 стимулируют более детальное изучение свойств оксида вольфрама низкой размерности. Однако исследований по установлению корреляции между особенностями структуры оксида вольфрама, такими, как параметры нанокластеров и нанопор, с электрохромными свойствами пленок WO_3 проводилось пока недостаточно.

Окрашивание и обесцвечивание пленок WO_3 осуществляется посредством двойной ион-электронной инъекции и экстракции [1, 4]. При этом окра-

шивание WO_3 -электрода по мере протекания катодного тока вызвано захватом инжектированных в пленку электронов на свободные d -орбитали W^{6+} -центров, с восстановлением их до W^{5+} -центров, которые и являются центрами окраски WO_3 . Заряд этих электронов в объеме пленки скомпенсирован подвижными однозарядными катионами, такими, как H^+ , Li^+ или Na^+ , которые входят в пленку из электролита и располагаются вблизи атомов кислорода, образующих мостиковые и концевые связи типа $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ и $\text{W}=\text{O}$.

Одним из наиболее простых и экономичных методов осаждения пленок WO_3 , позволяющих получать слои этого оксида на прозрачных токопроводящих подложках с хорошей воспроизводимостью их электрохромных характеристик, является катодное осаждение [1, 5, 6]. Осаждение обычно проводится из подкисленного вольфрамсодержащего перекисного электролита, содержащего растворимые полиоксометаллаты и пероксометаллаты, и в зависимости от условий осаждения полученный на катоде осадок может быть рентгеноаморфным [7] либо нанокристаллическим [5]. Осаждение при постоянном токе характеризуется линейной зависимостью толщины пленки от времени, но гладкая, однородная поверхность сохраняется у нее лишь до толщины не более одного микрона [7].

В данной работе приведены результаты исследования корреляции наноструктуры катодно осажденных пленок WO_3 со спектральным распределением их поглощения при обратимом окрашивании, а также с особенностями циклических вольтамперограмм таких пленок, рассматриваемых как энергетическая зависимость плотности электронных уровней оксида.

Пленки аморфного оксида вольфрама ($\alpha\text{-WO}_3$) были получены катодным электроосаждением из водного электролита на основе Na_2WO_4 (0.2 М) с добавлением 30 %-й перекиси водорода (0.13 М) и H_2SO_4 . Осаждение проводилось на прозрачную токопроводящую пленку SnO_2 , нанесенную на стек-

лянную подложку, в прозрачной электрохимической ячейке с платиновым противоэлектродом, при различной плотности тока на катоде (в большинстве случаев при $\sim 1 \text{ мА/см}^2$) и температуре 23—25 °С. Конструкция электрохимической ячейки позволяла интерферометрически контролировать ход осаждения, регистрируя интерферограммы одновременно для двух лучей гелий-неонового лазера с различными углами падения на поверхность электрода. Компьютерный анализ этих интерферограмм по методике, описанной в [7], обеспечивал возможность раздельного определения текущих значений толщины и оптического показателя преломления растущего слоя $\alpha\text{-WO}_3$. Измерения оптических и электрохимических характеристик изготовленных электродов проводились в прозрачной электрохимической ячейке, заполненной 0.5 М H_2SO_4 , с платиновым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения, относительно которого даны все приведенные значения потенциала (E). Спектры электропоглощения пленок, осажденных на вольфраме, измеряли на установке, аналогичной таковой для измерений спектров электроотражения полупроводников. При этом на электроде задавался потенциал с наложением на его постоянную составляющую переменного сигнала амплитудой 0.1 В на частоте 20 Гц.

При значении показателя кислотности электролита рН, равном 1, пленки $\alpha\text{-WO}_3$, осажденные до толщины $\sim 1 \text{ мкм}$, были гладкими и прозрачными, с хорошими электрохромными свойствами. Эффективность их обратимого окрашивания $\Delta D/\Delta Q$ (отношение изменения их оптической плотности ΔD к величине инжектированного в пленку заряда ΔQ) на длине волны λ 650 нм составляла $\sim 50 \text{ см}^2/\text{Кл}$. Согласно результатам исследований (рентгено- и электронография, ТГА–ДТА), приведенным ранее в работе [7], такие пленки являются аморфными, пористыми и содержат большое количество молекул воды. Удельная плотность осажденных аморфных пленок составляет менее 50 % плотности кристаллического WO_3 , что согласуется с низким значением их оптического показателя преломления n 1.6—1.7 (при $n = 2.5$ для кристаллического WO_3). На дифрактограмме катодного осадка имеется типичный для аморфного оксида вольфрама широкий дифракционный пик с максимумом при $2\theta = \sim 22^\circ$ и более интенсивный широкий пик при $2\theta = \sim 9^\circ$, положение которого соответствует величине $\sim 1 \text{ нм}$. Из уширения дифракционных пиков по формуле Шерера была получена величина среднего размера нанокластеров, которая также соответствует $\sim 1 \text{ нм}$.

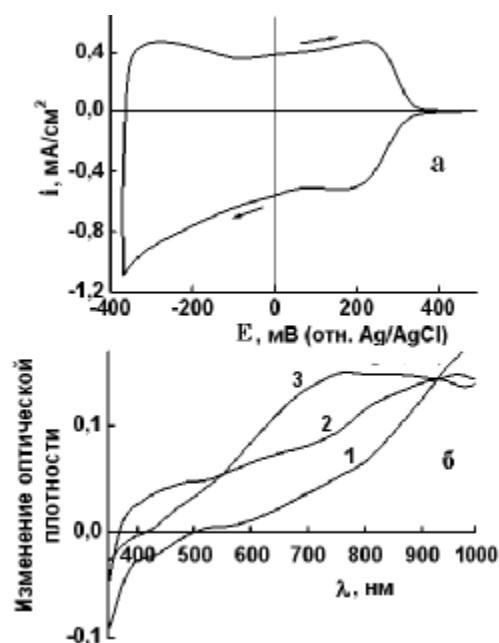


Рис. 1. Зависимость тока от потенциала при скорости его развертки 10 мВ/с в цикле окрашивания-обесцвечивания катодно осажденной пленки $\alpha\text{-WO}_3$ (а) и изменение ее оптической плотности при окрашивании между значениями потенциала 0.4–0 В (1); 0 — (–0.2) В (2) и –0.2 — (–0.4) В (3) (б).

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости величины плотности тока $i(E)$ в цикле окрашивания–обесцвечивания пленки $\alpha\text{-WO}_3$ между значениями потенциала 0.4 и –0.4 В, а также спектральная зависимость ее оптического поглощения, которое появляется при ее окрашивании. Эта пленка была осаждена из свежеприготовленного электролита и ее окрашивание, значительное даже в области положительных значений потенциала, приходится, в основном, на ИК-область оптического спектра. Пунктиром на рис. 1 показан также вклад в поглощение пленки восстановления ее W(VI+) -центров на различных интервалах шкалы потенциалов где, по мере смещения потенциала в катодном направлении, наблюдается последовательное появление полос поглощения с максимумами при ~ 1 и 1.6 эВ.

Последовательное появление таких полос с максимумами 1.6 и 2 эВ, а также полосы с максимумом 2.4 эВ, было обнаружено нами в спектрах электропоглощения осажденных пленок. Те же полосы оптического поглощения и их последовательное появление в спектре наблюдаются при восстановлении пленок в виде осадка наноразмерных коллоидов гидратированного WO_3 по мере их уменьшения до размеров анионов поливольфраматов [8]. Появление

ние полос с максимумами при 1.6 эВ, а затем при 2 эВ, характерно для таких анионов и в растворах, при последовательном их восстановлении на катоде одним и двумя электронами [9]. Во всех этих случаях появление таких полос поглощения соответствует межвалентному переносу заряда на один из ближайших W(VI+)-центров. При $h\omega \geq 3.1$ эВ в области собственного поглощения катодно осажденного $\alpha\text{-WO}_3$ восстановление W(VI+)-центров в пленке приводит к ее просветлению [7]. Аналогичный "эффект просветления" в УФ-области оптического спектра, у коротковолнового края полосы переноса заряда на вольфрам от атома кислорода, проявляют также растворы анионов поливольфраматов при их восстановлении с образованием так называемой "вольфрамовой сини" [9]. Приведенные данные указывают на присутствие анионов поливольфраматов и в катодно осажденном $\alpha\text{-WO}_3$. Но процесс окрашивания пленок начинается с восстановления более крупных нанокластеров с размером в несколько нанометров и имеющих более положительное значение начального потенциала восстановления. Это сопровождается появлением в оптическом спектре пленок интенсивной широкой полосы поглощения с максимумом вблизи одного микрона, к которой, по мере восстановления нанокластеров меньшего размера, добавляется поглощение в области более коротких длин волн.

Увеличение кислотности электролита осаждения до $\text{pH} < 0.8$ приводит к постепенному образованию в нем белого коллоидного осадка поливольфраматов, который в виде пленки можно получить из этого электролита также на катоде. Такие пленки имели низкую электронную проводимость в обесцвеченном состоянии, что увеличивало время, необходимое для их обратимого окрашивания. На рис. 2 приведены зависимость плотности тока $i(E)$ в цикле окрашивания–обесцвечивания, а также спектр обратимого окрашивания такой пленки на различных участках шкалы потенциалов. Максимум обратимого окрашивания таких пленок приходится уже на область видимого света, а само это окрашивание возникает за счет протекания катодного тока в области отрицательных значений потенциала, где происходит восстановление анионов изополивольфраматов. Такие пленки по своей структуре являются высоководными гидратами изополивольфрамовой кислоты, где наряду с нанокластерами размером порядка одного нанометра, в виде поливольфраматных анионов, имеется лишь небольшое количество нанокластеров большего размера, которое в процентном отношении намного меньше, чем в пленках, осажденных из

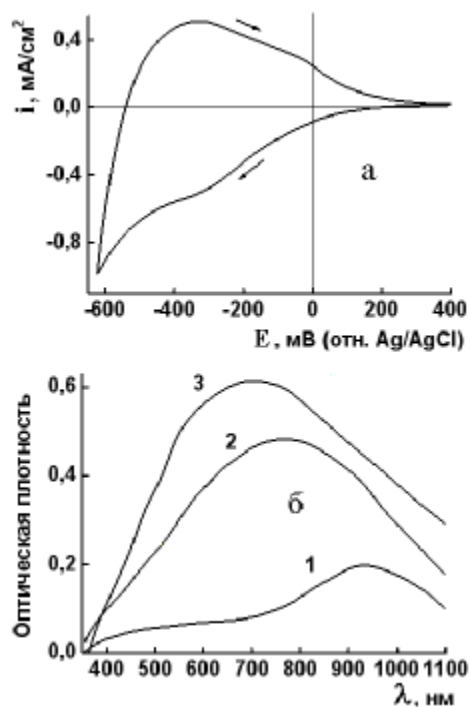


Рис. 2. Зависимость тока от потенциала при скорости его развертки 10 мВ/с в цикле окрашивания–обесцвечивания пленки $\alpha\text{-WO}_3$, осажденной на катоде из электролита с pH 0.6 (а), и рост ее оптического поглощения по мере смещения потенциала от 0.4 до 0 (1), -0.2 (2) и -0.4 В (3) (б).

электролита с pH 1.

Таким образом, методом катодного осаждения можно получать электрохромные пленки аморфного оксида вольфрама с различным процентным соотношением в них нанокластеров разного размера. С увеличением доли нанокластеров в виде анионов изополивольфраматов максимум обратимого окрашивания таких пленок смещается из ближней ИК-области в видимую область спектра, что способствует более интенсивному их окрашиванию в электрохромных устройствах на основе $\alpha\text{-WO}_3$.

РЕЗЮМЕ. Метод катодного осадження плівок аморфного оксиду вольфраму з перекисного електроліту на основі вольфрамату натрію дозволяє отримувати шар цього оксиду на прозорих струмопровідних підложках, з гарною повторністю їх електрохромних характеристик. Такі плівки складаються з нанокластерів, розмір яких визначається параметрами електролізу, такими, як густина струму осадження і pH вихідного розчину електроліту, причому домінування в них нанокластерів у вигляді аніонів полівольфраматів відрізняє їх від плівок, що отримані іншими методами. Показано, що на основі аналізу залежності струму від потенціалу і послідовності появи різних смуг поглинання в оптично-

му спектрі при забарвленні катодно осаджених плівок можна визначати кількісний вміст у них нанокластерів різного розміру.

SUMMARY. The method of cathodic deposition of amorphous tungsten oxide films from a sodium tungstate based peroxide electrolyte allows deposition of layers of this oxide on transparent current-conducting substrates with good reproducibility of their electrochromic characteristics. Such films consists of nanoclusters, whose size is determined by electrolysis parameters, such as deposition current density and pH of the original electrolyte, the predominance of nanoclusters as polytungstate anions in them distinguishing them from films obtained by other methods. It has been shown that the percentage of nanoclusters of different size in cathodically deposited films can be determined by the analysis of the dependence of current on potential and the sequence of appearance of various absorption bands in the optical spectrum during coloration of these films.

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

Поступила 26.11.2007

1. *Granqvist C.G.* Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. *Sharma N., Deepa M., Varshney P., Agnihotry S.A.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. -2000. -**18**. -P. 167—174.
3. *Hoel A., Reyes L.F., Heszler P. et al.* // Curr. Appl. Phys. -2004. -**4**. -P. 547—553.
4. *Faughnan B.W., Crandall R.S.* // Display Devices / Ed. J.I. Pancove. -Berlin: Springer, 1980. -Vol. 4. -P. 181—191.
5. *Shiyonovskaya I., Hepel M., Tewksbury E.* // J. New Mat. Electrochem. Systems. -2000. -**4**. -P. 241—247.
6. *Habazaki H., Hayashi Y., Konno H.* // Electrochim. Acta. -2002. -**47**. -P. 4181.
7. *Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya.* // Electrochim. Acta. -2004. -**49**. -P. 2425—2433.
8. *Sun Mu, Ning Xu, Cao E.W. et al.* // J. Mater. Res. -2000. -**15**, № 4. -P. 927—933.
9. *Varga G.M., Papaconstantinou E., Pope M.T.* // Inorg. Chem. -1970. -**9**. -P. 662—669.

УДК 544.52 : 541.138 : 621.352

И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонин

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И СПЛАВА $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$

Установлено, что эффективность фотоэлектрохимической системы для аккумуляирования водорода на основе CdSe-фотоэлектрода и сплава $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ увеличивается после модифицирования поверхности CdSe цинком. Проанализированы причины увеличения эффективности фотопреобразования на модифицированном CdSe-электроде. Показано, что такая система является перспективной для преобразования солнечной энергии.

Одним из перспективных методов производства и накопления водорода является преобразование солнечной энергии в химическую энергию водорода методом фотоэлектрохимического разложения воды под действием солнечного света [1]. Такая система может быть реализована на основе фотоаккумулятора [2], если в качестве водородаккумулялирующего электрода использовать металлгидридный (МН) электрод. Реакция накопления водорода в металлгидридном материале катода будет идти с меньшим напряжением на ячейке, что позволит эффективнее преобразовывать солнечную энергию. Кроме того, применение МН позволяет накапливать водород, получая его сразу в удобной технологической форме. Этот метод получения связанного водорода в фотоэлектрохимической системе уже предлагался нами в работе

[3], где в качестве фотоанода использовался монокристаллический GaAs. Однако из-за сложностей, связанных с дополнительным подбором компонент рабочего раствора для подавления фотокоррозии, а также высокими технологическими затратами при получения GaAs, нами предложено использовать для этих целей более дешевые материалы и способы их формирования, в частности, CdSe в виде поликристаллических пленок, полученных электрохимическим или химическим путем. Еще одним отличительным свойством этих электродов является то, что в полисульфидном растворе фотокоррозия CdSe практически отсутствует. Кроме того, необходимо было определить состав МН-электрода, наиболее пригодного для этих применений и определить характеристики этих электродов.

© И.А. Слободянюк, И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Л.Г. Щербакова, Ю.М. Солонин, 2008

Для экспериментов использовали CdSe-электрод, полученный методом электрохимического нанесения на титановую подложку с последующим отжигом пленки [4]. В качестве электролита применяли разбавленные сернокислые растворы, основным преимуществом которых является мягкое воздействие растворов H_2SO_4 на титановые подложки. В состав растворов входят H_2SO_4 , $CdSO_4$, H_2SeO_3 (или Na_2SeO_3). Состав осадков зависит от соотношения H_2SeO_3 и $CdSO_4$. Для увеличения эффективности фотопреобразования поверхность CdSe-электрода модифицировали цинком путем обработки в растворе, содержащем ионы Zn^{2+} . Фотозлектрохимические измерения выполнены с использованием потенциостата ПИ-50-1. Измерение к.п.д. фотозэлектрода осуществлялось с помощью лампы накаливания, мощность которой определялась измерителем мощности излучения ИМО-2Н. Полученные значения к.п.д. пересчитывались к значениям к.п.д., соответствующим солнечному излучению [1, 5]. В качестве гидридообразующего сплава использовался сплав $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$, который хорошо зарекомендовал себя в качестве катода в никель-металлогидридных аккумуляторах. Он имеет высокую электрохимическую активность при комнатной температуре, обладает разрядной емкостью ~ 250 мАч/г и хорошей циклируемостью. Сплав $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ был получен спеканием прессованных брикетов из смеси порошков сплавов $LaNi_{4.9}Al_{0.1}$ + $LaCo_{4.9}Al_{0.1}$; по результатам рентгенофазового анализа он однофазный и относится к структурному типу $CaCu_5$. Электроды прессовали (150 кг/см²) из смеси порошков сплава и электролитической меди (весовое соотношение 1:2), которую использовали для улучшения прессования и проводимости электродов. Индифферентность меди относительно процессов заряда/разряда была показана в работе [6]. МН-электроды в виде таблеток диаметром 6—8 мм армировали никелевой сеткой (токоотвод). С целью активации поверхности и восстановления частично окисленного медного порошка электроды обрабатывали в растворе горячей щелочи с последующим электрохимическим циклированием (2—3 цикла) в области потенциалов -1.2 — -0.6 В ($dE/dt = 2$ мВ/с) в рабочем электролите. На этом сплаве наблюдается ускорение реакции выделения водорода с ростом числа циклов заряд/разряд (рис. 1) — увеличиваются как токи обмена протекания данной реакции (i_0), так и токи при $E = -1.05$ В.

Нами разработана и изучена система, в которой CdSe-фотоанод находился в полисульфидном электролите, противозлектродом служила пленка

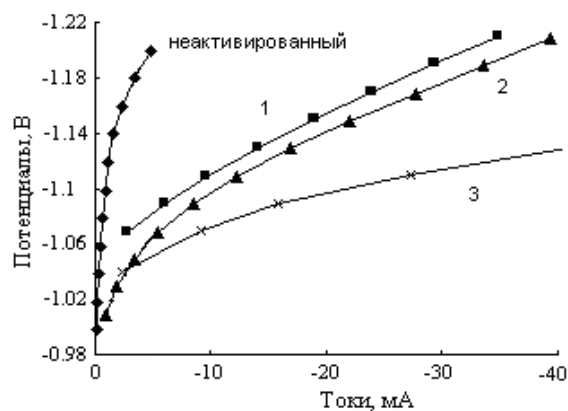


Рис. 1. Катодные вольт-амперные кривые, полученные на электродах, изготовленных из МГ-сплава $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ на исходной и после соответствующего цикла заряд/разряд поверхности: 1–3 — номера циклов.

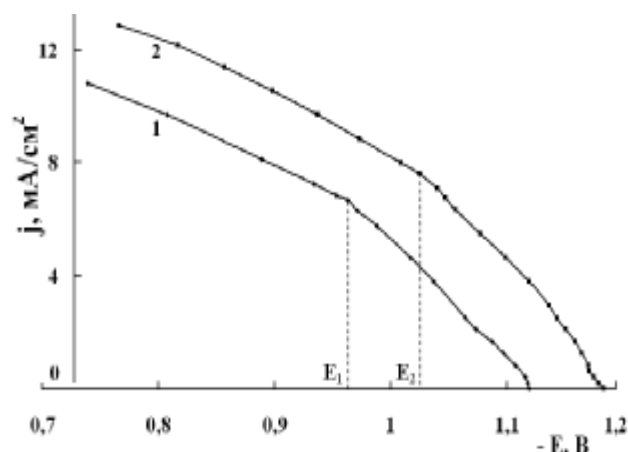


Рис. 2. Зависимость фототока j от потенциала E для исходного (1) и для модифицированного Zn (2) CdSe-электрода в растворе 1 М Na_2S + 1 М $NaOH$ + 1 М S .

сульфида меди, а аккумулирующим электродом являлся МН-электрод состава $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$, который находился в щелочном растворе и отделен от других электродов ионообменной мембраной МФ-4СК. Характеристики фотоаккумулятора изучались при мощности освещения 75 мВт/см². Заряд МН-электрода проводился для исходного CdSe-электрода и для электрода, модифицированного Zn в одинаковых условиях. Из сравнения разрядных характеристик следует, что при использовании CdSe-электрода с модифицированной Zn поверхностью разрядная характеристика существенно улучшается. Причиной этому является тот факт, что для эффективного накопления водорода в объеме МН-электрода фотопотенциал $\Delta E_{\text{ф}}$ CdSe-электрода при максимальной отдаче мощности должен составлять -1.00 — -1.05 В (относительно хлорсе-

ребряного электрода сравнения), в то же время для изучаемых электродов величина $\Delta E_{\text{ф}}$ имела значение -0.97 В (рис. 2). В результате заряд металлгидридного электрода протекал в неоптимальном режиме. После модифицирования поверхности CdSe-электрода Zn величина $\Delta E_{\text{ф}}$ увеличилась на ~ 70 мВ, что соответствовало оптимальному режиму заряда металлгидрида.

Для установления причин увеличения фотопотенциала нами изучена зависимость $\Delta E_{\text{ф}}$ CdSe-электрода при большой мощности освещения (~ 500 мВт/см²) от потенциала E после модифицирования поверхности Zn. Из измерений $\Delta E_{\text{ф}}(E)$ можно определить потенциал плоских зон $E_{\text{пз}}$ поликристаллических полупроводниковых электродов [5]. Величина $E_{\text{пз}}$ определялась методом экстраполяции прямолинейного участка зависимости $\Delta E_{\text{ф}}(E)$ в области насыщения величины фотопотенциала от интенсивности освещения до пересечения с осью потенциалов. Нами найдено, что на модифицированном электроде наблюдалось увеличение потенциала плоских зон $E_{\text{пз}}$ в катодную область на $60\text{--}80$ мВ, что привело к увеличению фотопотенциала $\Delta E_{\text{ф}}$. Аналогичное увеличение $E_{\text{пз}}$ в отрицательную область после модифицирования поверхности Zn наблюдалось нами также и для других полупроводниковых электродов (GaAs, InP), для которых величина $E_{\text{пз}}$ определялась по зависимости обратного квадрата высокочастотной емкости ($f = 20$ кГц) от потенциала [1]. Такое изменение величины $E_{\text{пз}}$ может быть связано с увеличением отрицательного поверхностного заряда вследствие перестройки "медленных" поверхностных электронных состояний в результате взаимодействия Zn с поверхностью полупроводников и изменения состава поверхностного оксидного слоя. Как показали электронно-микроскопические исследования, после химического модифицирования Zn на поверхности GaAs отсутствуют наночастицы Zn с размерами, большими, чем $d > 2$ нм. То есть изменение заряда поверхности происходит из-за осаждения на поверхности наночастиц с меньшими размерами, либо происходит химическое взаимодействие ионов Zn^{2+} с поверхностью CdSe-электрода. Предполагается также, что концентрация электронных состояний после модифицирования поверхности Zn уменьшается [7]. Такое влияние Zn на фоточувствительность кон-

такта CdSe-электролит можно объяснить тем, что частицы либо ионы Zn^{2+} осаждаются преимущественно на активные центры на поверхности, являющиеся центрами рекомбинации или захвата носителей заряда и нейтрализуют действие этих центров, уменьшая их концентрацию, изменяя их энергетику и коэффициенты захвата электронов и дырок.

Таким образом, полученные в данной работе результаты показывают, что модифицированный CdSe-электрод является перспективным для использования в фотоэлектрохимических системах для накопления водорода.

РЕЗЮМЕ. Вивчено фотоелектрохімічну систему для акумулювання водню на основі CdSe-фотоелектрода і сплаву $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$. Показано, що ефективність системи збільшується після модифікування поверхні CdSe цинком. Проаналізовано причини збільшення ефективності фотоперетворення на модифікованому CdSe-електроді.

SUMMARY. The photoelectrochemical system for accumulation of hydrogen on the basis of the CdSe photoelectrode and alloy $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ is studied. It is shown, that efficiency of the system is increase after modification of a CdSe surface by Zn. The increase of photoconversion efficiency on the modified CdSe electrode are analysed.

1. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
2. Кузьмінський Є.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю., Голуб Н.Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. -Київ: Академперіодика, 2002.
3. Shcherbakova L.G., Dan'ko D.B., Muratov V.B. et al. // NATO Security through Science Series. -A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Ed. T.N. Veziroglu, S.Yu. Zaginaichenko, D.V. Schur et al. -2007, Springer. -P. 699—706.
4. Васько А.Т., Циковкин Е.М., Ковач С.К. // Укр. хим. журн. -1983. -49, № 10. -С. 1074—1076.
5. Колбасов Г.Я., Городынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -Киев: Наук. думка, 1993.
6. Щербак Л.Г., Чупров С.С., Хомко Т.В. и др. // Укр. хим. журн. -1996. -№ 12. -С. 91—96.
7. Solonin Yu.M., Kolbasov G.Ya., Shcherbakova L.G. et al. // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials / Ed. D.V. Schur, S.Yu. Zaginaichenko, T.N. Veziroglu et al. -ICHMS. -2007. -Kiev, 2007. -P. 348—351.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения
им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев

Поступила 26.11.2007

О.А. Стадник, В.С. Воробец, Г.Я. Колбасов

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследованы фото- и электрокаталитические свойства электродов на основе нанодисперсных нестехиометрических оксидов кобальта. Установлено, что электрокаталитическая активность этих соединений зависит от условий анодного электроосаждения, определяющих их состав, а также от температуры отжига. Показано, что fotocувствительность соединений определяется Co_2O_3 , входящим в их состав.

В настоящее время ведутся активные разработки в области создания тонкослойных химических источников тока (ХИТ). Они применяются как источники питания для различных электронных цепей, в миниатюрных аккумуляторах с высокой удельной энергией, дисплеях, датчиках интегральных схем и т.п. Тонкопленочные катоды можно использовать для создания ХИТ рулонного типа. Катодные материалы на основе оксидных соединений перспективны не только с точки зрения миниатюризации ХИТ. Оксидные соединения имеют значительный запас удельной емкости, что обеспечивает высокие электрические характеристики. В практическом плане надежды возлагаются на применение наноструктурных электродных материалов, особенно с разупорядоченной структурой, что обеспечивает высокую скорость внедрения в катодную массу соответствующего катиона — Li, H и др. Оксиды кобальта известны как катализаторы многих химических процессов. Их каталитическая активность существенно увеличивается при использовании наночастиц этих материалов. Судя по литературным данным, оксидные соединения Co в настоящее время широко применяются в технике.

Один из известных методов получения оксидных соединений — пиролитический — имеет ряд недостатков: требует дорогостоящих реактивов, больших затрат времени (более 12 ч), проводится под вакуумом, включает большое количество операций. В Институте общей и неорганической химии разработан достаточно простой способ электрохимического синтеза таких соединений из водных фторсодержащих растворов: Cr, Cu, Ni, Mn, Mo, катодного Co [1].

Наноразмерные оксидные соединения кобальта с размером частиц 80—120 нм получали электрохимическим методом из раствора, содержащего сульфат кобальта и фторид

аммония. Преимуществом метода является воспроизводимость состава синтезированного материала, которая достигается благодаря возможности контроля параметров электролиза — плотности тока, температуры, концентрации лиганда [1]. Полученные порошки напрессовывали на проводящую подложку-матрицу и отжигали при 250—360 °С.

Согласно данным комплекса физико-химических методов анализа, синтезированные соединения имели формулу $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, где $x=0.65\text{—}0.71$, $y=1.34\text{—}1.79$, $z=1.3\text{—}1.52$. Атомно-абсорбционным методом показано, что общее содержание Co колеблется от 43 до 47 % в зависимости от концентрации лиганда в электролите (NH_4F) (таблица). Результаты термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии согласуются между собой и свидетельствуют о наличии OH-групп (до 12 %) и воды (до 20 %).

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученное соединение близко по составу к соединению CoOOH . Четырехвалентного Co в составе соединения не обнаружено. Имеющееся расхождение с табличными данными свидетельствует о разупорядочении структуры и о дисперсности порошка.

Нами исследована каталитическая активность полученного соединения на модельной реакции раз-

Состав оксидного соединения кобальта и потенциал полувольны электровосстановления кислорода в зависимости от условий получения

Состав электролита, г·л ⁻¹		Состав оксидного соединения кобальта, % мас.				Потенциал полуволны, В
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	NH_4F	Co	O	OH^-	$\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$	
10	20	44.7	28.8	8.3	18.2	-0.79
10	25	47.2	27.9	9.5	15.4	-0.82
10	30	45.1	30.9	10.4	13.6	-0.86
10	40	42.2	35.3	12.0	10.5	-0.89

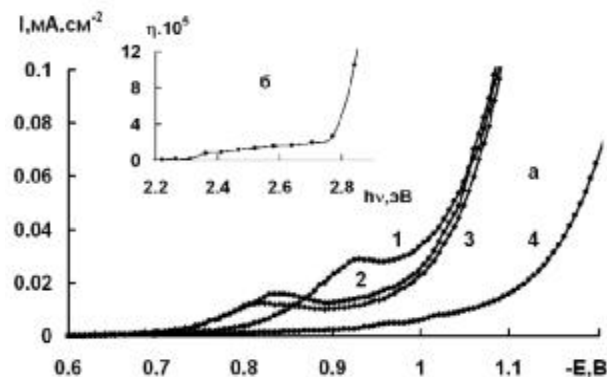
ложения пероксида водорода. Установлено, что реакция разложения H_2O_2 имеет первый порядок, а константа скорости ее разложения составляет $(2-4) \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ с $^{-1}$. Для сравнения — константа разложения пиролизического соединения кобальта на порядок ниже. Это свидетельствует о преимуществе электрохимического метода получения соединения.

Электрокаталитическую активность исследуемых электродов в процессе восстановления кислорода изучали с помощью вольт-амперных зависимостей, которые измеряли в потенциодинамическом режиме с использованием специально разработанного электрохимического стенда на базе ПК, имеющего следующие характеристики: измеряемые токи — $2 \cdot 10^{-9}$ — 10^{-1} А, скорость развертки потенциала 0.01 — 50 мВ $\cdot$ с $^{-1}$, диапазон изменения потенциала рабочего электрода -4 — $+4$ В. Электрохимические измерения проводили по трехэлектродной схеме в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. В качестве рабочего электрода использовали пленки на основе нестехиометрических оксидных соединений кобальта, нанесенные на никелевую подложку, а также порошки $\text{Co}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$, напрессованные на проводящую подложку-матрицу. Как вспомогательный электрод использовали платину, электрод сравнения — хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Измерения проводили в 0.9% -м растворе NaCl.

Фотоэлектрохимические исследования проводили в кварцевой электрохимической ячейке при освещении образцов ксеноновой лампой высокого давления ДКСШ-500, свет которой модулировался с частотой 20 Гц, проходил через монохроматор и фокусировался на полупроводниковом электроде [2]. Электрический сигнал, пропорциональный фототоку, регистрировали самописцем. Спектры фототока измеряли в интервале длин волн 250 — 600 нм.

На поляризационных кривых восстановления кислорода в 0.9% -м растворе NaCl на электродах на основе нестехиометрических оксидных соединений кобальта (рисунок) наблюдали одну волну тока при потенциалах -0.8 — -0.95 В (отн. ХСЭ). При потенциалах $E < -1.1$ В проявлялась реакция выделения водорода.

На электродах, которые после отжига при 360°C не имели в своем составе ОН-групп (рисунок, кривая 4), ток, соответствующий восстановлению кислорода, отсутствовал, а на электродах, полученных отжигом при меньшей температуре (289°C) (рисунок, кривые 1–3), наблюдалась одна волна тока, которая свидетельствует об их каталитической активности в исследуемом процессе. При этом потенциал полуволны электровосстановле-



a — Вольт-амперные кривые восстановления кислорода в 0.9% -м растворе NaCl на электродах на основе нестехиометрических оксидных соединений кобальта, полученных электрохимическим методом из раствора сульфата кобальта (10 г $\cdot$ л $^{-1}$) и фторида аммония (25 г $\cdot$ л $^{-1}$) с последующим отжигом: 1–3 — при 280°C (цифры 1–3 соответствуют номеру цикла); 4 — при 360°C ; скорость развертки потенциала $v = 10$ мВ $\cdot$ с $^{-1}$. *б* — Спектральная зависимость квантового выхода фототока для электродов на основе Co_2O_3 , полученных электрохимическим методом.

ния кислорода на этих электродах составлял -0.78 В (перенапряжение $\Delta E = -0.58$ В). На пленках, полученных из растворов (таблица) и содержащих в своем составе ОН-группы от 8.3 до 12% , наблюдалась зависимость потенциала полуволны восстановления кислорода от содержания ОН-групп (таблица).

Фотоэлектрохимические свойства электродов изучали посредством исследования спектров фотоэлектрохимического тока. Известно, что из всех оксидных соединений кобальта только Co_2O_3 является фоточувствительным материалом [3]. На рисунке, *б* представлена спектральная зависимость квантового выхода фототока для электродов на основе Co_2O_3 , полученных нами электрохимическим методом, из которой следует, что при анодной поляризации электродов ~ 200 мВ наблюдался фототок в области длин волн 440 — 560 нм. Величина квантового выхода в этой части спектра составляла $\eta \leq 2.0 \cdot 10^{-5}$.

Фотоэлектрохимические исследования электродов на основе нестехиометрических оксидных соединений кобальта показали, что на электродах, полученных отжигом при температуре 360°C , которые не имели в составе ОН-групп, фототок отсутствовал как в катодной, так и в анодной области потенциалов. Для образцов, полученных отжигом при температуре 280°C , в катодной области наблюдался фототок при 300 — 400 нм, а в анодной области — его отсутствие, что свидетельствует о том, что эти образцы, по сравнению с другими оксидными

соединениями кобальта, содержат Co_2O_3 , который имеет *p*-тип проводимости, и, как известно, разлагается при температуре около 300°C .

Таким образом, наноразмерные материалы на основе оксидных соединений кобальта, полученных электрохимическим методом с дальнейшим отжигом при низкой температуре, могут быть использованы в качестве катализаторов в процессах электровосстановления кислорода. Фоточувствительными являются соединения Co , отожженные приблизительно при 280°C , в состав которых входит Co_2O_3 .

РЕЗЮМЕ. Приведено результати вивчення фотота електрокаталітичних властивостей електродів на основі нанодисперсних нестехіометричних оксидів кобальту, отриманих електрохімічним методом. Показано, що електрокаталітична активність цих сполук залежить від

їх складу та умов відпалу. Фоточутливими є сполуки Co , відпалені при низькій температурі, до складу яких входить Co_2O_3 .

SUMMARY. Studying results of photo- and electrocatalytic properties of electrodes based on nanodispersed nonstoichiometric cobalt oxides received by an electrochemical method are given. It is shown, that electrocatalytic activity of these compounds depends on their composition and annealing conditions. Nonstoichiometric cobalt oxides, annealed at low temperature and containing Co_2O_3 , are photosensitive.

1. *Иванова Н.Д., Иванов С.В.* Успехи химии. -1993. -**62**, № 10. -С. 907—918.
2. *Kublanovsky V.S., Kolbasov G.Ya., Litovchenko K.I.* // Polish J. Chem. -1996. -**270**, № 11. -Р. 1453—1458.
3. *Камкин А.М., Буханько Н.Г., Давыдов А.Д. и др.* // Электрохимия. -2001. -**37**, № 5. -С. 606—613.

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

Поступила 25.11.2007