

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 73
сентябрь
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

КОВАЛЬЧУК Є.П., ВОЛКОВ С.В. Електрохімічна сенсорика 3

Неорганічна та фізична хімія

В'ЮНОВ О.І., КОВАЛЕНКО Л.Л., БЛЯКОВ В.М., БІЛОУС А.Г. Фізико-хімічні властивості матеріалів систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Sm}$) 29

ШАПОВАЛ О.М., БОБУХОВА Д.В., РУСАКОВА Н.В., ШТЕМЕНКО О.В., СШУРНИКОВА О.В., КОРОВІЦЯ Ю.В. Синтез і спектрально-люмінесцентні властивості моно- (Re^+) та гетероядерних ($\text{Re}^+-\text{Ln}^{3+}$) трикарбоніл-галогенідних комплексів 34

СКРИПТУН І.М., ЗАРУБИЦЬКИЙ О.Г. Розчинність оксидів CrO_3 , MoO_3 і WO_3 у розплавах лугів

РОЙК Н.В., БЛЯКОВА Л.О. Термічна та хімічна стійкість кремнеземів, модифікованих четвертинними амонієвими групами 40

ТРИПОЛЬСЬКИЙ А.І., СТРИЖАК П.Є. Вплив фрактальної розмірності нанесених металевих каталізаторів на кінетику реакції гідрування CO 44

МАТУШКО І.П., МАКСИМОВИЧ Н.П., ЯЦИМИРСЬКИЙ А.В., НІКІТИНА Н.В., РІПКО О.П., ДЕРКАЧЕНКО Н.М. Адсорбційно-напівпровідниковий сенсор на основі SnO_2 з домішками Pd для селективного визначення H_2 49

Електрохімія

МАНІЛЕВИЧ Ф.Д., МАШКОВА Н.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.І., КОЗІН Л.Х. Одержання високочистого марганцю електрохімічним рафінуванням у галогенідно-амонійних розчинах 54

УСКОВА Н.М., БЛИЗНЮК А.В., РУДКОВСЬКА Л.М., ОМЕЛЬЧУК О.О. Електрохімічне окиснення бінарного сплаву InSb у кислих і лужних електролітах 60

ЮЗЬКОВА В.Д., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧУК М.М. До питання про гістерезис, вертикальний злам вольт-амперної кривої поблизу активаційно-пасиваційного переходу та осциляційну поведінку в електрохімічних системах 63

Інформація. Хроніка

Пам'яті ЮРІЯ СЕРГІЙОВИЧА ЛПАТОВА 68

Содержание

Колонка редколлегии

КОВАЛЬЧУК Е.П., ВОЛКОВ С.В. Электрохимическая сенсорика	3
---	---

Неорганическая и физическая химия

ВЬЮНОВ О.И., КОВАЛЕНКО Л.Л., БЕЛЯКОВ В.Н., БЕЛОУС А.Г. Физико-химические свойства материалов систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Sm}$)	29
ШАПОВАЛ А.Н., БОБУХОВА Д.В., РУСАКОВА Н.В., ШТЕМЕНКО А.В., СЧУРНИКОВА О.В., КОРОВИНА Ю.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства моно- (Re^+) и гетероядерных ($\text{Re}^+-\text{Ln}^{3+}$) трикарбонил-галогенидных комплексов	34
СКРИПТУН И.Н., [ЗАРУБИЦКИЙ О.Г.] Растворимость оксидов CrO_3 , MoO_3 и WO_3 в расплавах щелочей	37
РОИК Н.В., БЕЛЯКОВА Л.А. Термическая и химическая устойчивость кремнеземов, модифицированных четвертичными аммониевыми группами	40
ТРИПОЛЬСКИЙ А.И., СТРИЖАК П.Е. Влияние фрактальной размерности нанесенных металлических катализаторов на кинетику реакции гидрирования CO	44
МАТУШКО И.П., МАКСИМОВИЧ Н.П., ЯЦИМИРСКИЙ А.В., НИКИТИНА Н.В., РИПКО О.П., ДЕРКАЧЕНКО Н.М. Адсорбционно-полупроводниковый сенсор на основе SnO_2 с добавками Pd для селективного определения H_2	49

Электрохимия

МАНИЛЕВИЧ Ф.Д., МАШКОВА Н.В., ДАНИЛЬЦЕВ Б.И., КОЗИН Л.Ф. Получение высокочистого марганца электрохимическим рафинированием в галогенидно-аммонийных растворах	54
УСКОВА Н.Н., БЛИЗНЮК А.В., РУДКОВСКАЯ Л.М., ОМЕЛЬЧУК А.А. Электрохимическое окисление бинарного сплава InSb в кислых и щелочных электролитах	60
ЮЗЬКОВА В.Д., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧУК М.М. К вопросу о гистерезисе, вертикальном изломе вольт-амперной кривой вблизи активационно-пассивационного перехода и осцилляционное поведение в электрохимических системах	63

Информация. Хроника

Памяти ЮРИЯ СЕРГЕЕВИЧА ЛИПАТОВА	68
---	----

Contents № 9

Editorial board's column

KOVALCHUK Ye.P., VOLKOV S.V. Electrochemical sensorics	3
--	---

Inorganic and Physical Chemistry

VJUNOV O.I., KOVALENKO L.L., BELYAKOV V.N., BELOUS A.G. Physicochemical properties of material's systems $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Sm}$)	29
SHAPOVAL A.N., BOBUKHOV D.V., RUSAKOVA N.V., SHTEMENKO A.V., SNURNIKOVA O.V., KOROVIN Yu.V. Synthesis and spectral-luminescent properties of mono- (Re^+) and heteronuclear ($\text{Re}^+-\text{Ln}^{3+}$) tricarbonyl-halogenide complexes	34
SKRYPTUN I.N., [ZARUBITSKII O.G.] Solubility of CrO_3 , MoO_3 and WO_3 oxides in molten alkali	37
ROIK N.V., BELYAKOVA L.A. Thermal and chemical stability of silicas modified with quaternary ammonium groups	40
TRIPOLSKY A.I., STRIZHAK P.E. The influence of fractal dimension of supported catalysts on the kinetics hydrogenation reaction of CO	44
MATUSHKO I.P., MAKSYMОВYCH N.P., YATSIMIRSKY A.V., NIKITINA N.V., RIPKO O.P., DERKACHENKO N.M. SnO_2 -based adsorption semiconductor sensor with added Pd for selective measuring H_2	49

Electrochemistry

MANILEVICH F.D., MASHKOVA N.V., DANILTSEV B.I., KOZIN L.F. Production of high-purity manganese by electrochemical refining in halide-ammonium solutions	54
USKOVA N.N., BLIZNJUK A.V., RUDKOVSKAYA L.M., OMELCHUK A.A. Electrooxidation of the binary InSb alloy in various electrolytes	60
UZ'KOVA V.D., NECHYPORUK V.V., TKACHUK M.M. To the question about hysteresis, vertical fracture of $i-E$ curve at active-passive transition and oscillation behavior in the electrochemical systems	63

Information. News items

In memory of YURI SERGEEVICH LIPATOV	68
--	----

Редколлегия журнала продолжает публикацию статей видных ученых и специалистов о тенденциях и перспективах развития приоритетных разделов современной химии.

Учитывая важность целевых комплексных программ фундаментальных и научно-технических работ, выполняемых в учреждениях НАН Украины и ведущих вузах страны, редколлегия решила предоставить свои страницы обзору по тематике проектов: сенсорные системы и технологии (2004–2006 гг.) и сенсорные системы для медико-экологических и промышленно-технических потребителей (2007–2009 гг.). Целью публикуемого обзора является анализ работ в основном зарубежных ученых для демонстрации мирового уровня исследований в этой наиболее продвинутой области сенсорики, в первую очередь, биосенсорики и обеспечения отечественным исследователям адресного доступа к многочисленным, но разрозненным источникам столь важной информации.

УДК 41.138

Е.П. Ковальчук, С.В. Волков**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СЕНСОРИКА**

Рассмотрены типы сенсорных устройств и физико-химические основы формирования электрохимического отклика химически и биологически активных поверхностных слоев. Описаны материалы, применяемые для изготовления чувствительных слоев, методы закрепления биологически активных компонентов. Особое внимание уделено наноструктурированным материалам в хемо- и биосенсорике. Сделан обзор важнейших областей применения, отмечены достижения и перспективы развития сенсорики.

1. Введение

Химические превращения, как известно, сопровождаются изменениями количества исходных и образующихся компонентов. По величинам изменения концентрации веществ можно определить их динамические свойства или же эволюцию системы во времени. Количественное определение компонентов классическими методами аналитической химии весьма трудоемко, поскольку требует отбора и приготовления проб, малочувствительно вследствие невозможности определения ультрамалых количеств примесей, характеризуется недостаточной селективностью. Для анализа методами классической аналитической химии необходимо множество трудно формализуемых операций, что препятствует созданию алгоритмов для автоматизации. Этих недостатков лишены сенсорные устройства и системы анализа, разработанные на их основе. Разработка теоретических основ функционирования и реализация физических устройств стала возможной благодаря прогрессу химии и физики твердого тела и в частности электрохимии, микроэлектроники, материаловедения, информационных технологий, физичес-

кой химии и молекулярной биологии. Появившаяся во второй половине XX века интегральная ветвь развилась в самостоятельное направление научных исследований — сенсорику. Термин “сенсорика” происходит от английского *sensitivity*, что означает “чувствительность”. В широком понимании сенсорика охватывает совокупность подходов, направленных на распознавание частиц различной природы в атмосфере, воде или в живых организмах и количественного их определения. Физическое устройство для распознавания и количественного определения нейтральных или ионизированных органических и неорганических частиц представляет собой сенсор. Главной составляющей сенсора является чувствительный слой, нанесенный на твердую подложку, который при контакте с определяемыми частицами субстрата подвергается изменению, что сопровождается генерированием сигналов. Компонентами активного слоя служат оксиды и сульфиды металлов с полупроводниковыми свойствами, электропроводные допированные и недопированные гелеобразные структуры, органические и неорганические полимеры. Если в качес-

тве активного компонента используют биологически активные вещества, то индикаторное устройство будет ничем иным как биосенсором. Сигнал, который является откликом чувствительного слоя на наличие частичек аналита, может проявляться в форме изменения физических свойств компонентов активного слоя, таких, как изменение конформации частиц, электропроводности, показателя преломления света, вязкости, увеличение массы и т.д. Для фиксации генерированных в активном слое физико-химических изменений их необходимо преобразовать к виду, удобному для усиления, сравнения со стандартными и отображаемыми в цифровой или аналоговой форме. Преобразование физико-химических изменений в электрические сигналы осуществляется другой составной частью сенсорного устройства, известной как трансдюсер. Функцию трансдюсера может выполнять электрод в электрохимических сенсорах, торец оптического волокна в оптических и т.д. В зависимости от природы генерированного трансдюсером сигнала различают электрохимические, оптические, магнитные, гравитметрические, термометрические и другие сенсорные устройства. В свою очередь, из отдельных типов сенсоров можно выделить подтипы. Например, электрохимические сенсоры можно разделить на потенциометрические, амперометрические, кулонометрические и кондуктометрические. С целью увеличения чувствительности, сокращения времени формирования сигнала отклика и увеличения надежности измерения проводят в проточном режиме, а также производят микросенсоры, объединенные в наборы микрочипов. Схематическое устройство сенсора показано на рис. 1.

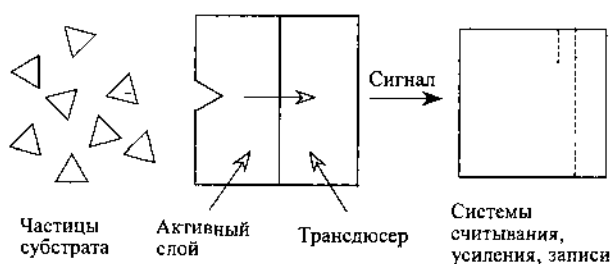


Рис. 1. Схема сенсорного устройства.

Принцип действия устройства в общих чертах сводится к следующему. Под влиянием частиц аналита в активном слое происходят изменения, которые трансдюсером преобразуются в сигналы, поддающиеся измерению. Величина сигнала пропорциональна количеству определяемого вещества. Тогда по величине отклика и концентрации оп-

ределяемого компонента строят калибровочный график, с помощью которого по величине сигнала находят количество вещества в пробе.

2. Хемосенсорика

Рассмотрим полупроводниковые сенсоры на газ. Известно, что оксиды металлов ZnO , In_2O_3 , CuO , WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , помимо их полупроводниковых свойств, химически активны в отношении частиц в газовой фазе: H_2 , CO , CO_2 , NO , NO_2 , O_3 , CH_4 , ROH , C_6H_6 . Вследствие взаимодействия возникает сигнал отклика. Химическая активность оксидных пленок зависит от множества параметров, которые не всегда известны и могут не быть определяющими. Главное в следующем: на поверхности полупроводника имеются особые поверхностные состояния с повышенным уровнем энергии; когда молекулы газа соударяются с поверхностными центрами, они могут адсорбироваться, а затем и химически взаимодействовать. Морфология поверхностного слоя является определяющим величину адсорбции фактором. Экспериментально установлено, что чем меньше размеры частичек, из которых образована двумерная пленочная структура, тем больше ее проводимость и, следовательно, чувствительность сенсора. Если принять, что зерна в пленке ориентированы параллельно, то сопротивление активного слоя прохождению электрического тока можно выразить соотношением:

$$R = \alpha \frac{R_{n_3}}{d}, \quad (1)$$

где α — константа пропорциональности; R_{n_3} — сопротивление на границе зерен; d — размер зерен.

Чувствительность твердотельных металлооксидных сенсоров увеличивается модификацией оксидов легирующими добавками, смешиванием нескольких оксидов, введением примесей благородных металлов с каталитическими функциями (табл. 1).

В этом плане особый интерес представляют оксидные чувствительные слои из наноразмерных частичек. Например, чувствительность поверхностной пленки из SnO_2 с размером частиц до 30 нм в 460 раз превышает чувствительность пленки из микроразмерных частиц [12]. Чувствительность газооксидного сенсора повышается с увеличением рабочей температуры. Необходимость высоких (порядка 300—500 °C) температур для эффективной работы сенсора диктуется, во-первых, общими принципами химической кинетики и, во-вторых, условием удержания в парообразном состоянии высококипящих жидких компонентов. Высокотемпературные газовые сенсоры с твердотельными

Т а б л и ц а 1

Чувствительные материалы, модификаторы и определяемые компоненты

Оксид	Модификатор	Определяемый компонент	Литература
Fe_2O_3	ZnO , Au	CO , NO_2	[1]
TiO_2	SnO_2	H_2O	[2]
SnO_2	Cu	CO , H_2 , выбросы ДВС*	[3]
SnO_2	CuO	H_2S , NO , CO_2 , O_2	[4,5]
In_2O_3	SiO	H_2O	[6]
CuO-BaTiO_3	Ag	CO_2	[7]
TiO_2	Pt	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	[8]
MoO_3	TiO_2 , WO_2	O_2 , O_3 , CO , NO_2	[9]
WO_3	$\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_2$	NO_2 , CO	[10]
ZnO		CO , NO_2 , H_2S	[11]

* ДВС — двигатели внутреннего сгорания.

электролитами полезны для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. В качестве твердых электролитов используют оксиды циркония, стабилизированные оксидом иттрия $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_2$ (YSZ), или смешанный оксид LaGaO_3 , модифицированный SrCO_3 , CoO , NiO , Fe_2O_3 , MgO [13, 14]. На рис. 2 показаны токовые отклики газо-сенсорной ячейки при экспонировании воздухом, содержащим NO_2 и CO . Необходимо отметить, что разработанные сенсоры на платформах из оксидов металлов пригодны для измерений при высоких температурах и их эксплуатация сопряжена со значительными трудностями. Снизить рабочую температуру оксидного сенсора вплоть до комнатной можно, модифицируя его поверхность полимерными диэлектриками. С этой же целью были использованы твердотельные полимер-

ные электролиты — сульфированный полистирол или содержащий гидрофильные группы полиацетилен [15]. Под влиянием водяных паров полимерные слои между гребневыми электродами изменяют электрические свойства, что было основанием для создания сенсоров для измерения влажности.

Содержание ионизированных металлических примесей в жидкой фазе можно контролировать с помощью сенсорных устройств, которые чувствительны при комнатной температуре и не подвержены деструктивным изменениям при контакте с жидкостями. Этим требованиям удовлетворяют стеклообразные смеси халькогенидов Pb-Ag-As-I-S , Cd-Ag-As-I-S и Cu-Ag-As-Se , полученные лазерным осаждением на монокристаллические кремниевые пластинки [16]. В зависимости от типа халькогенидного стекла сенсор будет чувствительным только к тем ионам, которые входят в состав чувствительного слоя.

Конструктивно сенсорное устройство было сконструировано таким образом, что на одной плате размещались три сенсора и хлорсеребряный электрод сравнения. Исследования трех сенсорных систем на халькогенидных стеклах легло в основу создания портативной электрохимической системы для анализов в реальном времени.

2.1. Супрамолекулярная стратегия в хемосенсорике. Отличный от ранее рассмотренного принцип молекулярного распознавания базируется на платформах из органических соединений со специфическим расположением структурных подъединиц с образованием пустот различных размеров и формы. Олигомерные соединения, в том числе супрамолекулярные, способны образовывать комплексы с частицами меньших размеров по прин-

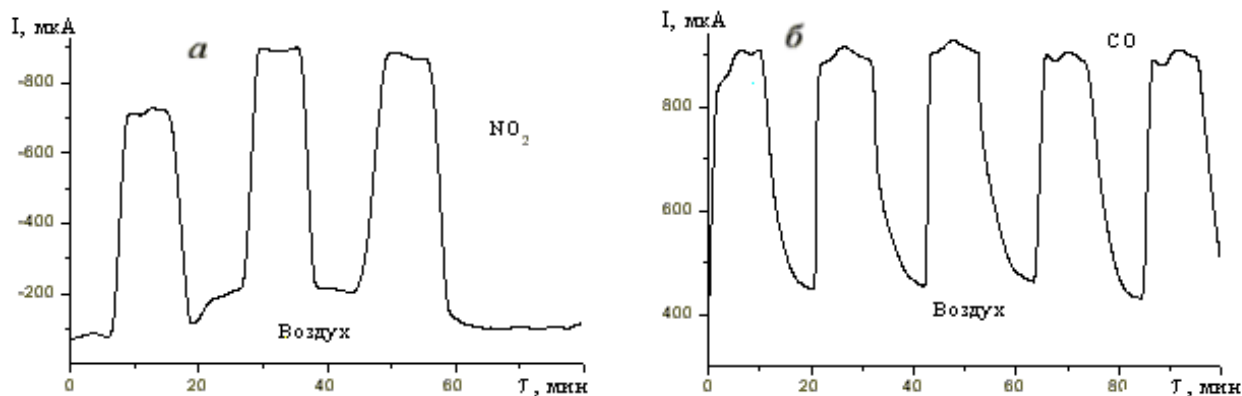


Рис. 2. Амперометрический отклик сенсора Au/YSZ/Au/WO_3 в присутствии 1000 ppm NO_2 ($U=-0.3$ В, $T=650^\circ\text{C}$) (а) и Pt/YSZ/Pt/WO_3 в присутствии 1000 ppm CO ($U=0.5$ В, $T=600^\circ\text{C}$) (б).

ципу "хозяин-гость" без химического связывания между компонентами. Нанесенные на поверхность трансдюсера супрамолекулы под влиянием малых гостевых молекул дают механический или электрохимический отклик, пропорциональный количеству молекул субстрата.

Оптимизация структуры изменением диаметра и высоты пустот или конверсией полярности в гидрофильность позволяет тонко регулировать чувствительность и селективность супрамолекулярных материалов к анализам различной природы. К типичным супрамолекулярным образованиям относятся циклодекстрины, моноциклические парациклофаны, каликсарены и металлопорфирины (рис. 3) [17]. Конструирование и изготовление сенсоров сводится к нанесению супрамолекулярной структуры на поверхность кварц-кристаллического микробалансового электрода (КМЭ) с отслеживанием частотного или электрического сигнала. Частицы аналита диффундируют в пустоты и образуют слабосвязанный комплекс типа "хозяин-гость", вследствие чего увеличивается масса, что фиксируется изменением частоты КМЭ или потенциала углерод-пастообразного электрода [18]. С термодинамической точки зрения пенетрация частиц в пустоты супрамолекулярного рецептора идентична конденсации и ее количественно можно характеризовать величиной изменения энтропии. Изменение энтальпии

комплексообразования, которая рассчитывалась методом молекулярной механики, было учтено при расчетах энергии Гиббса. На рис. 4 показан отклик тетразапарациклофана для различных аналитов. Наибольший сенсорный эффект наблюдается для тетрахлорэтилена и ароматических углеводородов, которым свойственно сильное взаимодействие между π -электрондефицитными и π -электронобогатыми системами.

Близкая к идеальной упорядоченность реализуется в случае полимерных структур, синтезированных топохимической полимеризацией муконовой кислоты [19]. Использование в качестве гостевых частиц алкиламинов открывает путь к созданию тонко регулируемых слоистых материалов для селективного распознавания частиц и определения их содержания с высокой точностью.

2.2. Ион-селективные электроды. Для того чтобы сделать полимерную матрицу из полимерных диэлектриков или полимеров с π -сопряженной системой связей в ее структуру вводят специальные вещества: ионофоры — в случае электрохимических трансдюсеров или люминесцентные метки — в оптодах. Электрохимическая мода аналитического определения ионизированных частиц заключается в определении ЭДС цепи, состоящей из рабочего и электрода сравнения. В качестве рабочего электрода используют хлорсеребряный или каломельный электрод, покрытый полупроницаемой мембраной, а электродом сравнения — тот же электрод без каких-либо модификаций. Материалом полимерной мембраны служат полимерные диэлектрики, например, поливинил-

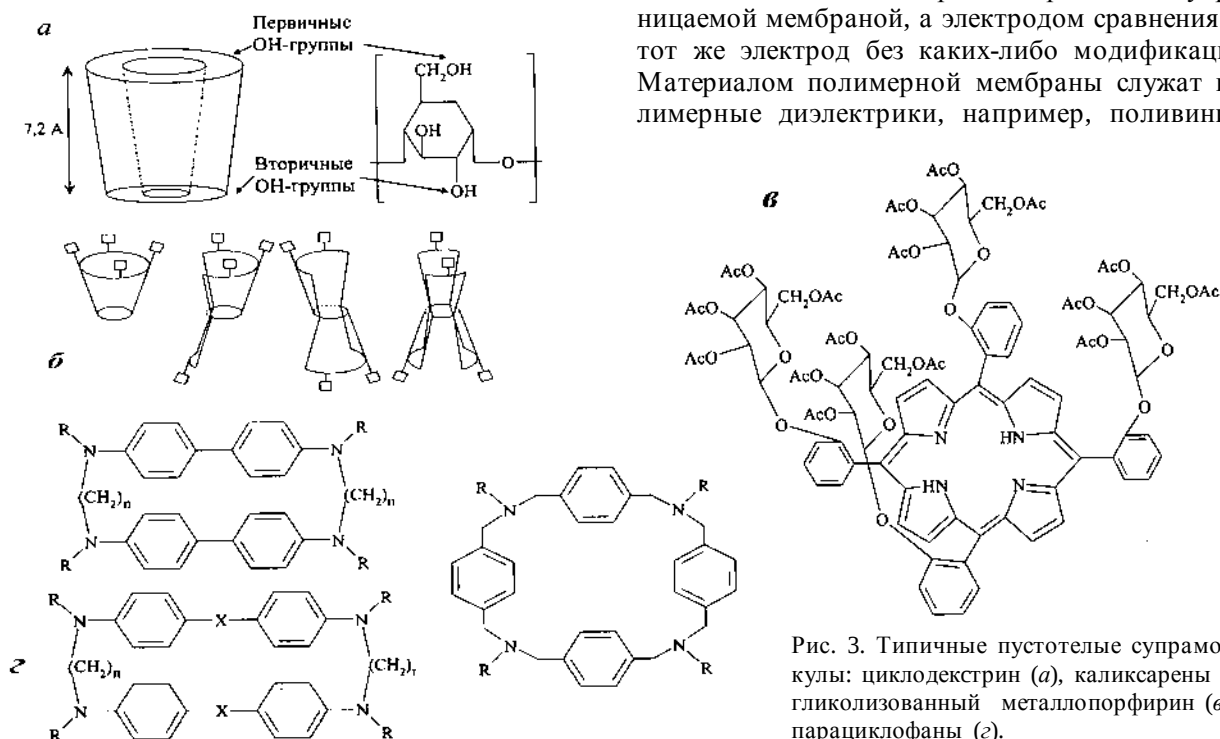


Рис. 3. Типичные пустотелые супрамолекулы: циклодекстрин (а), каликсарены (б), гликолизированный металлопорфирин (в) и парациклофаны (г).

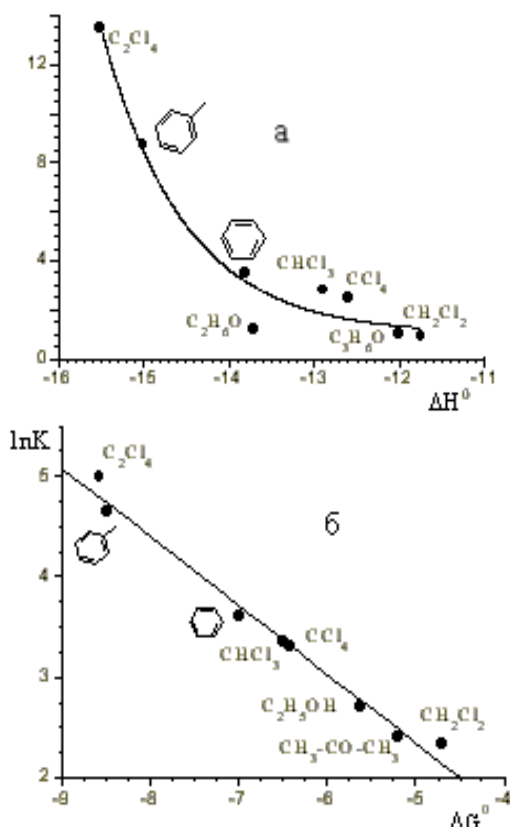


Рис. 4. Сенсорный эффект тетраазарапациклофана от величины ΔH^0 (а) и полулогарифмическая зависимость константы равновесия комплексообразования от ΔG^0 (б). Концентрация аналитов — 1000 миллионных частей, толщина слоя — 50 нм.

хлорид, π -сопряженные полимеры (поливиологен) или электропроводные полианилины, полипирролы, политифены и др.

Совместить синтез полимеров с их отложением на электропроводной подложке можно с помощью электрохимического инициирования полимеризации. Пленки, получаемые на электроде при полимеризации разветвленного мономера с тремя функциональными группами — 1,3,5-трис(4'-трицианнитридино-1'-метил)-2,4,6-триэтилбензотрибромида, представляли собой густо разветвленный поливиологен. Сетчатая структура виологеновых фрагментов содержала вклиненные анионы из раствора электролита; ее можно представить шаблоном с отверстиями щелей, комплементарных по размерам к анионам электролита. Вероятная структура поливиологеновой пленки (CPV/X⁻) показана на рис. 5 [20].

Компенсация локализованных на атомах азота положительных зарядов осуществляется анионами из полимеризационного раствора. Путем подбора электролита можно инкорпорировать в пленку различные по величине противоионы, образуя штампы соответствующих размеров. В окислительно-восстановительных процессах вклиненные в структуру поливиологена противоионы перемещаются из пленки в раствор, а ионы из раствора — в пустоты, образованные анионами в исходной полимеризационной смеси. Диффундировать из раствора могут только те ионы, размеры которых меньше размеров пустот в пленке. В основе прин-

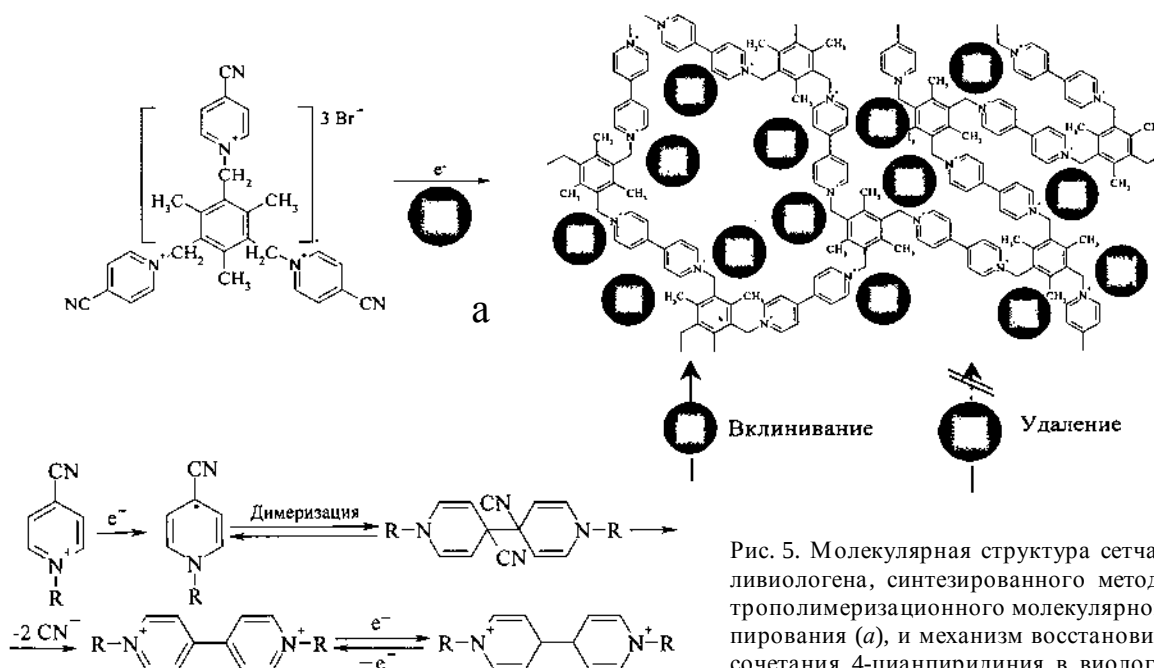


Рис. 5. Молекулярная структура сетчатого поливиологена, синтезированного методом электрополимеризационного молекулярного штампирования (а), и механизм восстановительного сочетания 4-цианпиридиния в виологен (б).

ципа распознавания лежит соответствие по размерам образованных во время полимеризации пустот и анионов в анализе. Движущей силой диффузии анионов являются редокс-процессы поливиологеновой пленки при электрохимической поляризации электрода. Во время развертки потенциала в катодную область генерируется сначала катион-радикал, а затем нейтральный бирадикал. Инкорпорированные в пленку противоions диффундируют в раствор. Развертка потенциала в обратном направлении приводит к окислению радикальных частиц с образованием катион-радикалов, а затем — дикатионов и диффузии противоions из раствора в пленку. Распознавание и количественное определение проводилось с одними и теми же ионами галогенов, которые были в структуре пленки и находились в растворе. На рис. 6 показано изменение плотности поверхностных редокс-активных виологеновых центров Γ_{CV} в пленке с инкорпорированными ионами галогенов CPV/Cl^- , CPV/Br^- и CPV/I^- при экспонировании ее водными растворами KCl , KBr и KI . Поскольку кристаллографические радиусы для ионов Cl^- , Br^- , I^- соответственно равны 1.81, 1.96, 2.19 Å, то наименьшими будут пустоты в пленке с CPV/Cl^- и диффузия ионов в пленку будет уменьшаться в ряду $Cl^- > Br^- > I^-$.

Редокс-процессы, контролируемые анионами, изучались хроноамперометрически, электрохимическим кварцевым микробалансом и спектроэлектрохимически.

2.3. Полимер-электропроводные сенсорные платформы. Функции сопряженных полимеров не ограничиваются селективными мембранами. Уникальность электронной структуры полисопряжен-

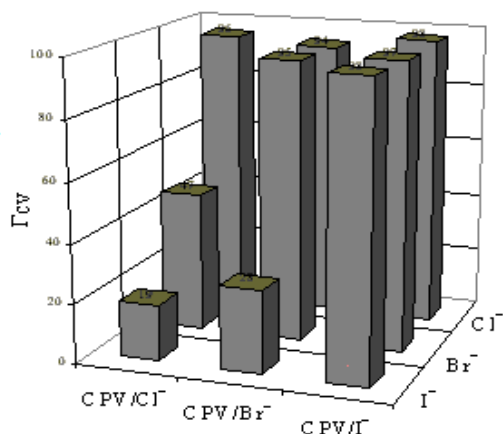
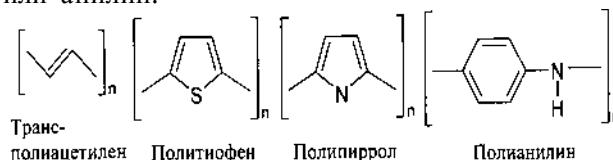


Рис. 6. Зависимость плотности редокс-активных виологеновых центров в пленке с инкорпорированными ионами Cl^- , Br^- , I^- (CPV/Cl^- ; CPV/Br^- ; CPV/I^-) в 0.1 M водных растворах KCl , KBr , KI .

ных систем и благодаря этому комплекс ценных физико-химических свойств стали основанием для развития нового научного направления — молекулярной оптоэлектроники. Обычно основная структурная единица электропроводного полимера представляет собой линейную цепь, которая состоит из повторяющихся звеньев сопряженных органических молекул, таких, как ацетилен, пиррол, тиофен или анилин:



Такого типа системы в нейтральном состоянии представляют собой изоляторы. Однако вследствие химического или электрохимического восстановления (n -допирования) или окисления (p -допирования) эти структуры преобразуются в проводники электрического тока. Появление электрической проводимости вызвано изменением зонной структуры и образованием заряженных носителей. С точки зрения физики твердого тела электропроводные полимеры (ЭП) относятся к одномерным широкозонным полупроводникам с плоской запрещенной зоной, поскольку в отличие от металлических проводников энергетическая щель существует при обычных температурах, а с понижением температуры их электропроводность снижается. Электрические и оптические свойства ЭП делают их аттракционными материалами разнообразных сенсорных устройств. Сенсорные платформы из ЭП обычно создают электрохимически в потенцио-, гальваностатическом или потенциодинамическом режимах. Изготавливать детекторы из ЭП можно различными способами. Первый из них заключается в сополимеризации гетероциклических соединений с другими моно- или полициклическими соединениями. Другая разновидность модификации сенсорной платформы осуществляется введением в структуру исходного мономера различных заместителей. Третий путь — использование различного типа противоions для компенсации положительного заряда в случае p -допированного полимера, который образуется во время окисления полимерной цепи и продуцирует проводящее состояние полимера. И, наконец, из одного и того же исходного мономера можно получать различные сенсорные платформы благодаря разным степеням окисления, изменением потенциала окисления, природы растворителя и концентрации компонентов. Это возможно пото-

му, что морфология, молекулярная масса, длина цепи сопряжения, порядок соединения мономерных звеньев (микроструктура), электропроводность, ширина запрещенной зоны определяются условиями полимеризации. Конструктивно сенсоры на ЭП-платформах аналогичны сенсорам на основе оксидов металлов и могут быть в моно- или мультивариантном исполнении. ЭП в электрохимических сенсорных системах преимущественно используются с четырьмя типами преобразователей — кондуктометрическим, потенциометрическим, амперометрическим и потенциодинамическим [21].

Кондуктометрический отклик наиболее часто применяется в сенсорике. Практически измеряют не собственно проводимость, а сопротивление электрическому току, отнесенное к сопротивлению в отсутствие аналита ($R/R_0 - 1$). Взаимодействие сопряженных полимеров с акцепторами или донорами электронов приводит к изменению как плотности носителей, так и их подвижности и, вследствие этого, к значительным изменениям проводимости. Так, изменение электропроводности полиацетиленовой пленки, допированной парами иода под действием газообразного аммиака, позволяет определить количество последнего. Электроосажденные полипиррол и поли-3-метилтиофеновые пленки, допированные частицами меди или палладия, изменяют проводимость в присутствии газов-восстановителей NH_3 , H_2 , CO . Взаимодействие ЭП с растворителем, например крезолом, индуцирует конформационные переходы полимерной цепи компактного полимерного клубка в вытянутую спираль. Переход одного конформера в другой сопровождается изменениями электропроводности. Изменение проводимости происходит при экспонировании парообразными метанолом, гексаном, хлороформом, тетрагидрофураном, бензолом, толуолом или ацетоном, что является предпосылкой создания сенсоров для их определения. Потенциометрическая мода модифицированного электрохимически осажденным полииндолом платинового электрода была использована для определения содержания неорганических катионов в анализе [22]. Отклик электрода исследовался в присутствии неорганических солей Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . Оказалось, что ион-селективный электрод, практически неактивный по отношению к ионам Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , давал незначительный отклик на ионы Pb^{2+} и был высокочувствительным к ионам Cu^{2+} . Калибровочная кривая сенсора на ионы Cu^{2+} показана на рис. 7. Отклик нейтрального полимера на ионы меди обус-

ловлен допированием его ионами Cu^{2+} и образованием биполярного потенциала на мембране. Потенциометрический отклик с наклоном 140 мВ в концентрационном интервале 10^{-4} — 10^{-3} М $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ хорошо описывается уравнением Нернста.

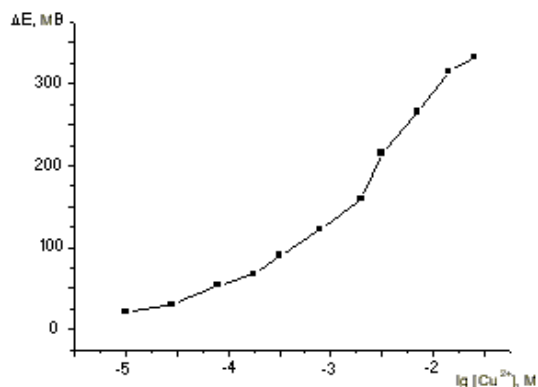
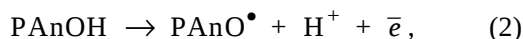


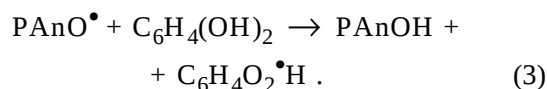
Рис. 7. Потенциометрический отклик ион-селективного сенсора на ионы $\text{Cu}(\text{II})$ в 0.1 М растворе KNO_3 .

Селективность сенсора на ионы меди, по-видимому, определяется связыванием ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с полииндолом в нейтральном состоянии с образованием комплекса типа "хозяин—гость".

В амперометрических сенсорах отклик происходит вследствие изменения величины тока при постоянном потенциале модифицированного полимером электрода. В этом случае ЭП играет активную роль, принимая участие в процессах окисления—восстановления. Использование импульсной техники типа импульсной постоянноточковой амперометрии или импедансной спектроскопии позволяет определить кинетику формирования отклика. Амперометрический вариант сенсора для определения катехола был успешно реализован в работе [23]. Сенсорный электрод был создан электрохимическим осаждением сополимера анилина и *o*-аминофенола на платиновую фольгу. Сополимерный слой проявляет электрокаталитический эффект в окислении катехола. При постоянном потенциале 0.55 В сополимер легко окисляется до свободных радикалов:

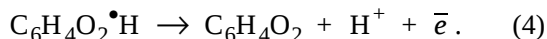


которые тут же восстанавливают катехол в растворе с регенерацией исходного сополимера:



В дальнейшем свободные радикалы гидрохи-

нона электрохимически окисляются до хинона:



Эта реакция также происходит на модифицированном сополимером платиновом электроде и ее скорость зависит от концентрации катехола в растворе. Влияние концентрации катехола на величину тока окисления показано на рис. 8.

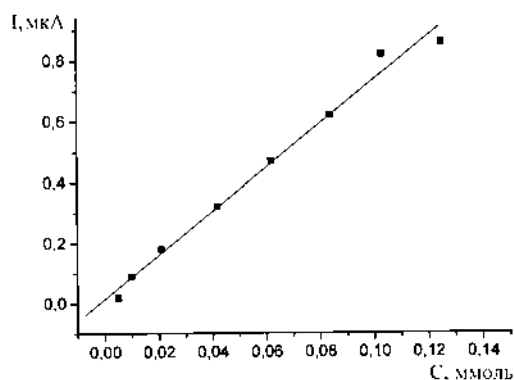
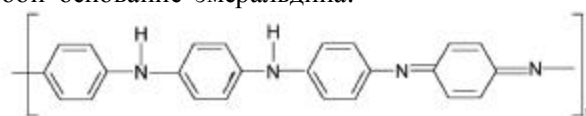


Рис. 8. Зависимость отклика тока от концентрации катехола в растворе (в интервале 5—120 мкМ).

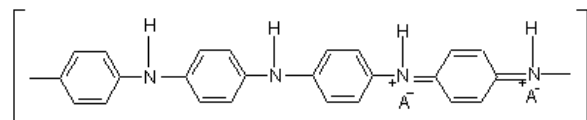
Прямая линия наблюдалась в концентрационном диапазоне 5—80 мкМ с коэффициентом корреляции 0.997. Следовательно, сенсор можно использовать для определения катехола в этих концентрационных пределах. Сенсор можно применять также для определения фенола, резорцина и гидрохинона более чем 120 раз без заметных изменений величины тока отклика, что свидетельствует о высокой операционной стабильности сенсорного электрода.

2.4. Наноструктурированные платформы из электропроводных полимеров. Несмотря на то, что электрохимически осажденные слои электропроводных полимеров толщиной порядка нанометров относятся к нанообъектам, их физико-химические свойства не всегда удовлетворяют требованиям к конструктивным материалам для молекулярной электроники. Физико-химические свойства ЭП определяются их структурой, которая, в свою очередь, зависит от типа полимерных цепей, способа их укладки, ориентации и плотности упаковки. Регулирование морфологии ЭП осуществляется на стадии матричного или тэмплейтного синтеза, когда матрицы действуют как своеобразные структурные директрисы. В качестве структурных "менеджеров" в синтезе наноструктурированных ЭП используют "мягкие" тэмплейты, такие, как сурфактанты, неорганические кислоты, сложные органические допанты, которые благоприятствуют

процессам самосборки; "жесткие" тэмплейты, подобные цеолитам, пористым оксидам алюминия; полимерные мембраны, которые благодаря одномерным наноканалам промотируют рост нанотрубок или нановолокон. Нанотрубки, полученные из полианилина, допированного хлорной кислотой, отличались в значительной степени кристаллическостью. Следствием упорядочения полимерных цепей было почти шестикратное увеличение электропроводности с 1.2 до 7.1 См/см [24]. Большинство сенсоров на полианилиновой платформе действуют по принципу обратимого перехода кислая/основная формы. Основная форма представляет собой основание эмеральдина:



а кислая — эмеральдиновую соль:



Электропроводной формой полианилина является эмеральдиновая соль, в которой протонизированные иминные атомы азота полимерной цепи индуцируют перенесение заряда. Проводимость полианилина увеличивается с ростом числа протонизированных центров (поляронов) и уменьшается при переходе в эмеральдиновое основание. Примечательно, что полианилиновая пленка чувствительна как к кислотам, так и к основаниям, поскольку в обоих случаях в их присутствии электропроводность пленки увеличивается.

При этом чувствительность и скорость формирования отклика возрастают в случае изготовления активного слоя из полианилиновой композитной пленки с регулируемой волокнистой структурой [25]. На рис. 9 приведены величины электрического отклика полианилиновой наноструктурированной пленки в сравнении с полианилиновой пленкой, нанесенной из раствора в N-метилпирролидине. Чувствительность сенсора характеризовалась отношением $I_{\text{газ}}/I_{\text{N}_2}$, в котором $I_{\text{газ}}$ представляет величину тока при экспонировании определяемым газом, а I_{N_2} — в атмосфере азота. Для ЭП-материалов с хорошо собранной геометрией характерна еще одна особенность. Оказалось, что чувствительность сенсора зависит от диаметра полианилиновых волокон (рис. 10) [26].

Меньшее время отклика для более тонких нановолокон, очевидно, связано с большей скоростью диффузии молекул из газовой фазы. Кроме

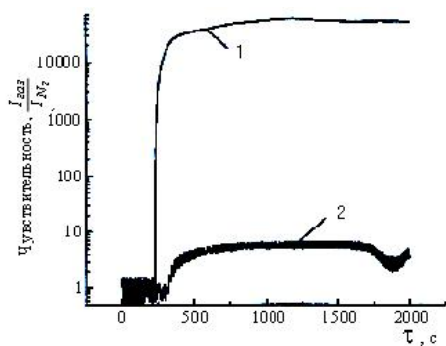


Рис. 9. Чувствительность полианилиновой пленки с регулируемой нановолокнистой структурой (1) и пленки, нанесенной из раствора полианилина в N-метилпирролидине (2) при экспонировании триметиламинном ($5.14 \cdot 10^{-7}$ М/мл)

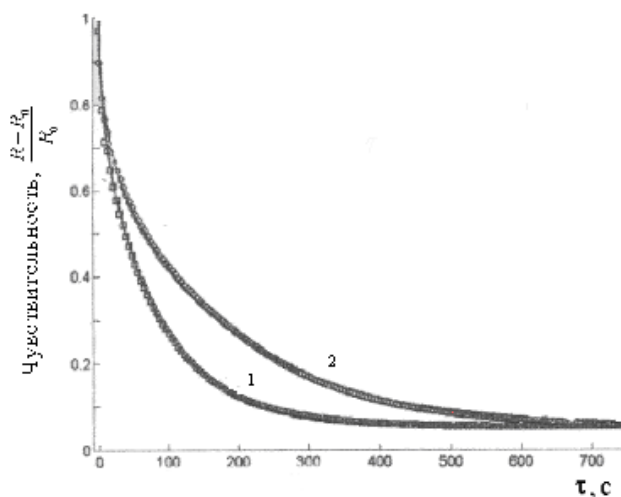


Рис. 10. Динамика проводимости сенсорного слоя с различным диаметром полианилиновых волокон при экспонировании аммиаком: 1 – 335; 2 – 490 нм.

того, следствием упорядоченной структуры является улучшение механической устойчивости и образование бифилярной структуры со многими контактами, что обеспечивает более высокую электропроводность и чувствительность сенсорного устройства.

Говоря о наноструктурированных материалах, нельзя не упомянуть об углеродных нанотрубках, которые со времени их открытия в 1991 г. стали объектом интенсивного изучения благодаря их уникальным свойствам и потенциальным прикладным возможностям в нанотехнологиях. Высокие проводимость и удельная поверхность, легкость модификации боковых стенок и биосовместимость делают их идеальными материалами для конструирования электрохимических сенсоров. При

этом наблюдалось увеличение электропроводности на три порядка при экспонировании чувствительного слоя из одностенных углеродных нанотрубок диоксидом азота и падение электропроводности на два порядка в присутствии паров аммиака [21]. Заметим, что коммерческие сенсоры на металлооксидных полупроводниках для определения этих газов работают при температуре $\approx 600^\circ\text{C}$, тогда как рабочая температура сенсора на основе углеродных нанотрубок — 20°C . Если пленку из углеродных нанотрубок (УНТ) модифицировать частицами палладия, она становится чувствительной к водороду. Модифицированная пленка чувствительна также к кислороду, поскольку ее сопротивление прохождению электрического тока скачкообразно увеличивается на 10–16 % [27].

Установлено, что ответственными в появлении электрохимического отклика являются дефекты на поверхности одностенных УНТ, образование которых происходит под действием УФ-облучения при 120°C или озонирования. При этом на поверхности УНТ образуются карбоксилированные центры, по месту которых происходит взаимодействие с частицами аналита. Схематически процесс связывания карбоксилированных центров с частицами ацетона показан на рис. 11. Взаимодействие адсорбированных частиц аналита с активным слоем УНТ сопровождается изменением адсорбционной емкости и электропроводности, величины которых пропорциональны содержанию частиц аналита. Сенсоры с модифицированным окислителем УНТ чувствительны к метанолу, воде, гексану, толуолу, хлороформу и др.

Модифицировать УНТ можно конго красным. Благодаря большому числу функциональных групп в молекуле конго красного УНТ становятся растворимыми в воде. Полагают, что модифи-

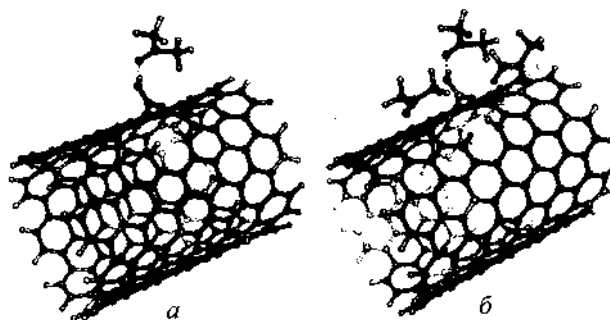


Рис. 11. Связывание молекул ацетона с карбоксикислотными дефектами на боковых стенках УНТ (а) и образование кластеров ацетона вокруг дефектов в результате межмолекулярного связывания (б).

кация нанотрубок происходит под действием сил межмолекулярного взаимодействия. Из водорастворимых УНТ получена пленка на стеклографитовом электроде, чувствительная к допамину, аскорбиновой и ириновой кислотам [28]. Амперометрический отклик сенсора показан на рис. 12. Линейная зависимость тока отклика от концентрации допамина свидетельствует о перспективности водорастворимых УНТ в качестве материала в хемосенсорике.

Модификация УНТ электропроводными полимерами открывает возможность создания твердотельного pH-сенсора.

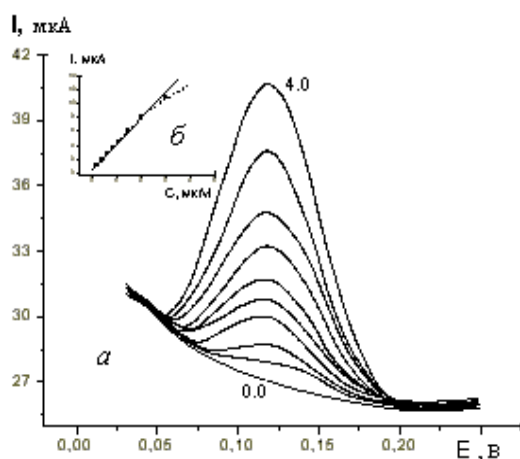


Рис. 12. *а* — Дифференциальные импульсные вольтамперограммы модифицированного конго красным стеклографитового электрода при различных количествах допамина: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.5, 2.0, 3.0 и 4.0 мМ; *б* — калибровочная кривая амперометрического сенсора.

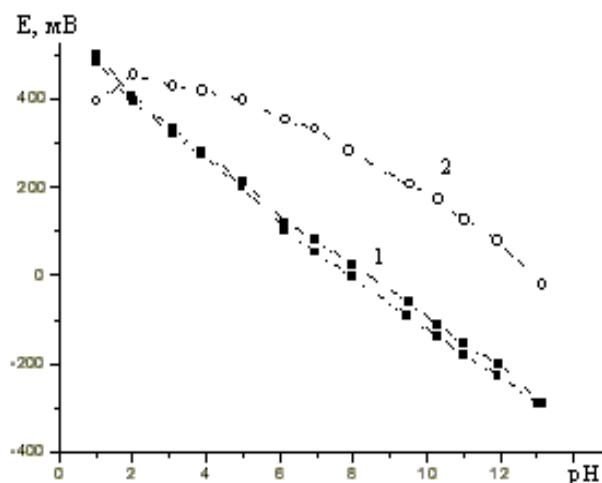
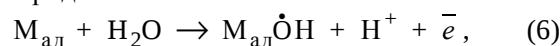


Рис. 13. Зависимость потенциала разомкнутой цепи (E) потенциометрического сенсора с модифицированными полианилином (1) и немодифицированными УНТ (2) при различных значениях pH раствора.

Коммерческие pH-метры на основе проточной мембраны не всегда удобны в работе, что ограничивает возможности их использования. На рис. 13 показан отклик потенциала разомкнутой цепи в различных буферных растворах в пределах изменения pH от 1 до 13. Устройство демонстрировало достаточно хорошую линейность характеристик с незначительным гистерезисом.

2.5. Глюкозный хемосенсор. Наблюдение за уровнем глюкозы в крови тепловых — один из важнейших диагностических приемов при лечении больных диабетом. Разработаны две группы методов определения глюкозы — прямые и непрямые. В основе непрямых методов лежит использование ферментных электродов (см. раздел "Биосенсорика"). Здесь будет идти речь об безферментных электрохимических сенсорах, амперометрический отклик которых формируется вследствие прямого окисления глюкозы на электродной поверхности. Электродными материалами могут быть платина, золото, медь, никель или углерод. Хотя металлические электроды легко изготовить миниатюрными и различной формы, однако имеются проблемы, связанные с их окислением. Окисление глюкозы требует достаточно высоких анодных потенциалов, при которых возможно коррозионное разрушение металлических электродов и деградация компонентов раствора. Продукты окисления могут оставаться на электродной поверхности, обуславливая уменьшение активности. Они образуют пассивную пленку, что препятствует дальнейшему окислению — детектированию глюкозы вследствие потерь активности электрода и невозможности токового отклика. Несмотря на это, прямые амперометрические хемосенсоры достаточно распространены благодаря простоте технологии изготовления и используемого инструментария. Пропорциональное увеличение токового отклика при увеличении количества глюкозы в анализе наблюдалось на алмазном электроде, допированном бором [29]. На рис. 14 приведены циклические вольтамперограммы, на которых анодный пик тока соответствует окислению глюкозы при потенциале ~650 мВ относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Интересно отметить, что анодный пик тока проявляется при обратном сканировании потенциала, а это свидетельствует о сильной адсорбции глюкозы и, как следствие, о многостадийности процесса. Вначале происходит окисление молекул воды с образованием адсорбированных гидроксильных радикалов:



где $M_{ад}$ означает адсорбированную на электродной поверхности молекулу глюкозы.

Гидроксильные радикалы подвергаются последующим преобразованиям с образованием оксидов МО, принимают участие в окислении органических веществ R и выделении кислорода:

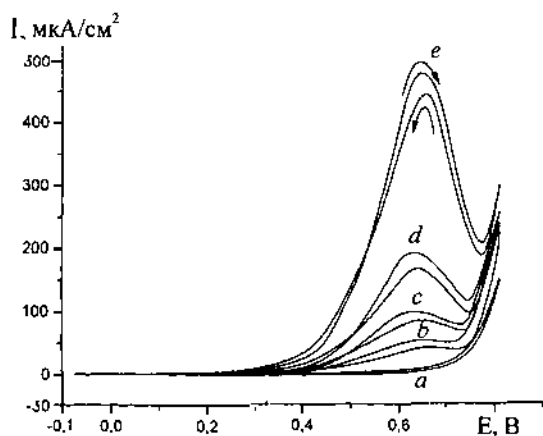
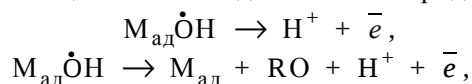
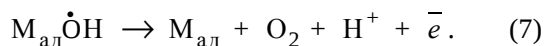


Рис. 14. Циклические вольтамперограммы алмазного допированного бором электрода в присутствии различных количеств глюкозы: 0.0 (a); 0.5 (b); 1.0 (c); 2.0 (d) и 5.0 mM (e) в 1.0 M водном растворе NaOH. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.



Низкомолекулярные карбогидраты, к которым принадлежит глюкоза, не только сами сильно адсорбируются на поверхности электрода, но и продукты их окисления также пребывают в адсорбированном состоянии.

Прямой метод имеет ряд преимуществ, поскольку позволяет определять глюкозу в физиологических жидкостях, электроды сохраняют активность в течение длительного времени, а их регенерация осуществляется простой промывкой водой. Однако высокий потенциал окисления глюкозы является серьезным недостатком сенсорной системы на алмазных электродах. Снизить потенциал окисления глюкозы можно на электродах с каталитическими свойствами. Каталитический эффект электродов из благородных металлов (Au, Pd, Pt) незначительный, но в мелкодисперсном состоянии их каталитические свойства увеличиваются многократно. Изготовление электрохимического преобразователя с инкорпорированными наноразмерными частицами золота сводилось к обработке поликристаллического золотого электрода 3-меркаптопропилметоксисиланом (MPTS) с последующей инкорпорацией нанодисперсных частиц золота и закреплением их гидроксил-амином (рис. 15) [30].

Обработка наноразмерных частиц золота

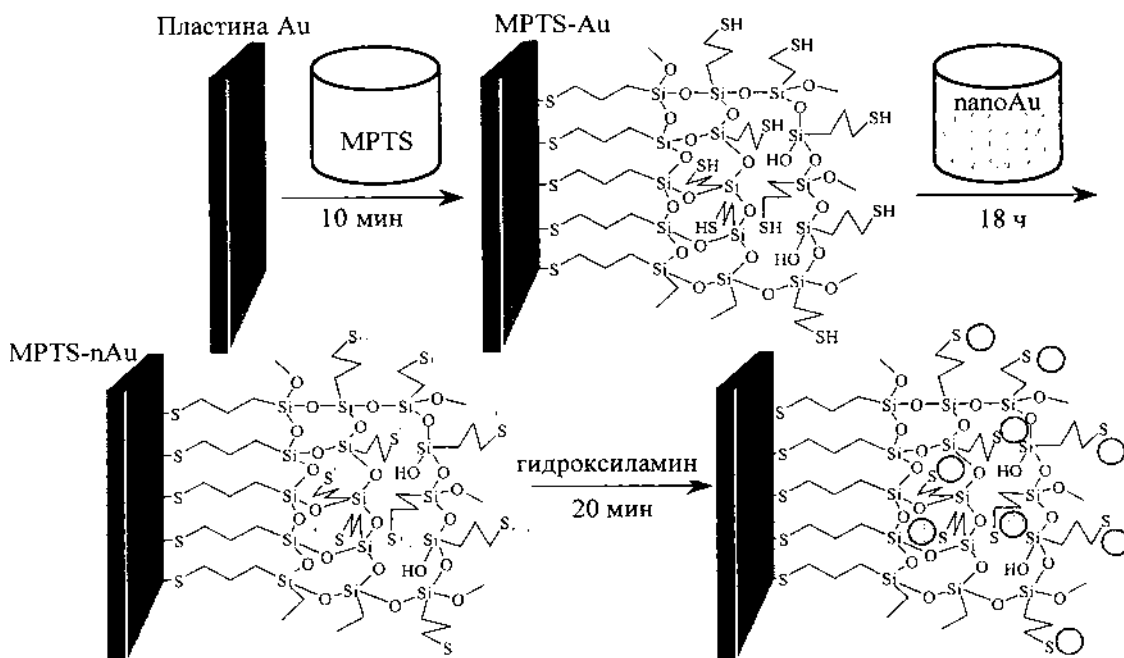


Рис.15. Схематическое изображение последовательности стадий изготовления модифицированного наночастицами золота электрохимического преобразователя.

гидроксиламином в трехмерной силикатной сетке позволила увеличить размеры наночастичек с 14 до 33 нм и получить поверхностные гидроксиды со свойствами посредников окисления глюкозы. Следствием этого было смещение потенциала окисления в катодную область на 0.3 В по сравнению с золотым макроэлектродом. На рис. 16 приведены циклические вольтамперограммы модифицированного золотого электрода в присутствии глюкозы, он обеспечивал линейный амперометрический отклик в широких границах концентраций глюкозы (0—8 мМ). Кроме того, сенсор пригоден для одновременного определения глюкозы и аскорбиновой кислоты, поскольку на вольтамперограммах наблюдаются индивидуальные пики тока. Величина токового отклика сенсора остается практически неизменной на протяжении 24 ч и уменьшается приблизительно на 10 % через 5 дней хранения сенсора в фосфатном буфере при комнатной температуре.

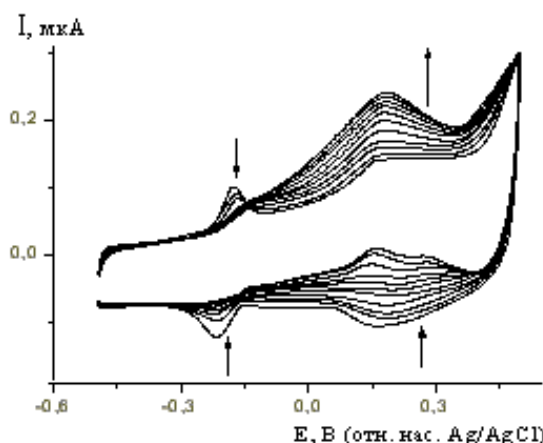


Рис. 16. Циклические вольтамперограммы модифицированного наночастицами золота электрода при ступенчатом введении глюкозы с шагом 5.0 мкМ. Скорость сканирования потенциала 10 мВ/с.

Безэнзимное определение глюкозы проводилось на золотом электроде, предварительно покрытом монослоем тиолированного α -циклодекстрина (α -CD), структура которого показана на рис. 17. Количество адсорбированного на поверхности Au-электрода α -CD рассчитывалось по данным уменьшения резонансной частоты кварцевого микробалансового анализатора и составляло $9.5 \cdot 10^{13}$ молекул/см². Самособранный слой α -CD представлял собой совокупность микро-электродов, каждый из которых имел площадь 24 Å² и диаметр 5.5 Å. Ультрамикроэлектроды действовали как хозяева для гостевых молекул.

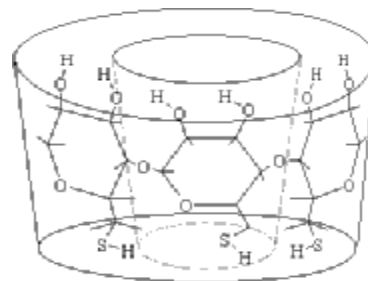


Рис. 17. Структура тиолированного α -циклодекстрина на поверхности Au-электрода.

Количество глюкозы в анализируемом образце определяли следующим образом. Изначально электрод экспонировали водно-спиртовым раствором электроактивного ферроцена, а затем — раствором электрохимически неактивной в исследуемой области потенциалов глюкозы. Молекулы глюкозы образуют более устойчивый комплекс и они будут замещать электроактивные молекулы ферроцена. Ток окисления связан с концентрацией глюкозы Glu соотношением:

$$I_p = 2.9 (\pm 0.05) - 3.55 (\pm 0.13)[\text{Glu}], \quad (8)$$

где I_p — ток в миллиамперах; [Glu] — концентрация глюкозы в миллимолях.

Линейность между депрессией тока и концентрацией глюкозы в анализе наблюдается для концентраций глюкозы до 0.80 ммоль, при которых заполняются все щели в α -CD, после чего величина тока не изменяется.

3. Биосенсорика

Введение в структуру чувствительного слоя биологически активных компонентов — энзимов, нуклеиновых кислот, дрожжевых культур, липосом, органелл, бактерий, антител-антигенов, одноклеточных организмов и тканей высших организмов — позволяет получить сенсорное устройство, обозначенное как биосенсор. Хотя принципиальных отличий между хемо- и биосенсорами нет, биосенсоры отличаются большей разнообразностью, повышенной избирательностью и чувствительностью. Мягкие условия функционирования делают их незаменимыми при медико-биологической диагностике, анализе качества продуктов питания и охране окружающей среды. Среди большого разнообразия биосенсорных мод особое место принадлежит электрохимическим, что дало основание Королевскому научному обществу (Лондон) на Первой конференции по биосенсорике в 1986 г. определить биосенсор как "устройство для распознавания частиц аналита и определения их кон-

центрации по величине электрического сигнала при сочетании биологической распознавательной системы и электрохимического преобразователя".

Электрохимические сенсоры могут функционировать в потенцио- или амперометрическом режиме. Потенциометрическая разновидность биосенсоров базируется на измерении изменений потенциала разомкнутой цепи, состоящей из энзимного и электрода сравнения. Поскольку через систему не протекает электрический ток, потенциометрический сенсор не возмущается массопереносом. На границе электрод/раствор устанавливается состояние равновесия, которое можно охарактеризовать величиной ЭДС цепи:

$$E = \Phi_{\text{RE}} - \Phi_{\text{EE}}, \quad (9)$$

где индексы RE и EE относятся к потенциалу электрода сравнения и энзимного.

При достижении состояния равновесия ЭДС цепи пропорциональна концентрации частиц аналита, согласно уравнению Нернста:

$$E = K' - \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{ан}}. \quad (10)$$

Константа K' включает потенциал электрода сравнения и стандартный потенциал энзимного электрода, а $C_{\text{ан}}$ означает концентрацию определяемых частиц.

Несмотря на простоту конструкции и удобство работы с потенциометрическим сенсором, он характеризуется недостаточно высокой чувствительностью (10^{-6} М). В отличие от потенциометрических амперометрические сенсоры более универсальны и на два порядка чувствительнее, однако они более инертны. Инертность амперометрического сенсора обусловлена протеканием через систему электрического тока, в результате чего происходят сопровождаемые массопереносом окислительно-восстановительные реакции. Отклик сенсора контролируется скоростью энзимной реакции, если ее скорость меньше скорости диффузии. И, наоборот, если скорость взаимодействия между частицами субстрата и энзимом протекает быстро, то общая скорость процесса определяется скоростью диффузии. Скорость реакции в кинетическом режиме выражается соотношением:

$$I_S = \frac{I_{\text{max}}[S]}{K_M + [S]}, \quad (11)$$

где I_S — скорость энзимной реакции при концентрации субстрата $[S]$; I_{max} — максимальная скорость энзимной реакции; K_M — константа Михаэлиса.

Уравнение (11) представляет собой электрохи-

мический эквивалент классического уравнения Михаэлиса–Ментен.

Для описания скорости энзимной реакции в диффузионной области можно воспользоваться уравнением Коттрелла:

$$I = nFAC_0 \sqrt{D/\pi t}, \quad (12)$$

где n — число электронов; F — число Фарадея; A — геометрическая поверхность электрода; C_0 — объемная концентрация электроактивного вещества; D — коэффициент диффузии; t — время.

3.1. Энзимные электроды. Основными компонентами биочувствительного слоя являются энзимы, которые катализируют процессы метаболизма в живых организмах. Поскольку энзимы давно использовались в процессах брожения, их часто называют ферментами. Эти два термина можно считать синонимами. По эффективности и избирательности энзимы несравненно лучше всех искусственно созданных каталитических систем. По химическому составу все энзимы можно разделить на простые — протеины и сложные — протеиды, которые содержат белок и активную сферу небелковой природы — кофакторы. Функцию кофакторов у протеидов выполняют некоторые витамины, фосфорные эфиры моносахаридов, металлсодержащие комплексы и ионы металлов. Коферменты являются переносчиками различных функциональных групп, атомов, электронов и протонов. Из шести групп, каждая из которых включает ряд ферментов, катализирующих определенный класс реакций, ограничимся рассмотрением оксидоредуктаз. Активными центрами в оксидоредуктазах являются флавинадениннуклеотиды (FAD), флавиномононуклеотиды (FMN), железопорфириновые комплексы (Hem). В табл. 2 приведены примеры оксидоредуктаз и свойственные им редокс-центры.

Примером энзима с активными железопорфириновыми комплексами является пероксидаза,

Т а б л и ц а 2

Оксидоредуктазы и их кофакторы (редокс-центры)

Энзим	Редокс-центр
L-аминокислотная оксидаза	FAD
Холестерол оксидаза	FAD
Глюкозо оксидаза	FAD
Лактат оксидаза	FMN
Гликолат оксидаза	Hem
Сульфит оксидаза	Mo
Пероксидаза	Hem

выделенная из хрена (Horseradish Peroxidaza — HRP). На рис. 18 представлены компьютерная модель и структура активного центра, а также изображение пленки HRP, выполненное с помощью атомной силовой микроскопии.

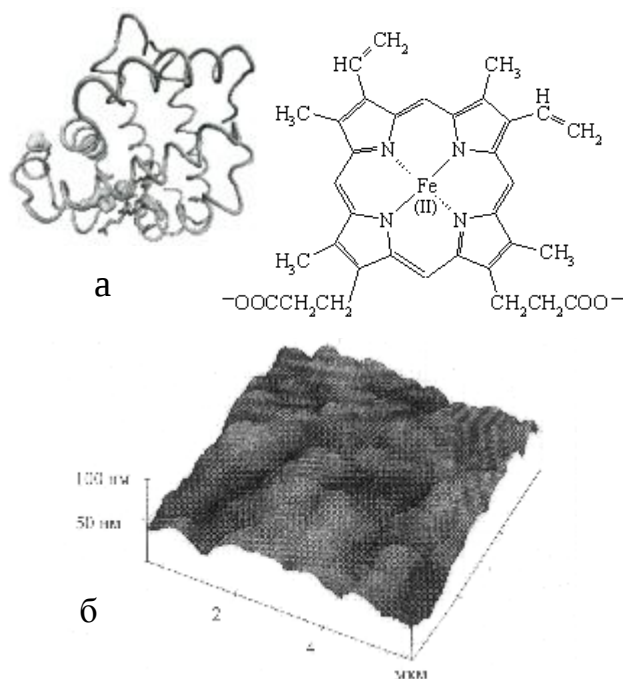
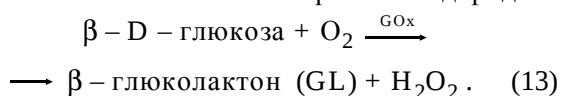
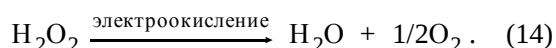


Рис. 18. Компьютерная модель и структура активного центра пероксидазы HRP (а); изображение пленки HRP, выполненное с помощью атомной силовой микроскопии (б).

В 1962 г. Кларк и Линс впервые создали чувствительный к кислороду энзимный электрод, что было началом бурного развития биосенсорики [31]. Принцип действия электрода состоял в окислении глюкозы в присутствии глюкозооксидазы с образованием глюколактона и перекиси водорода:

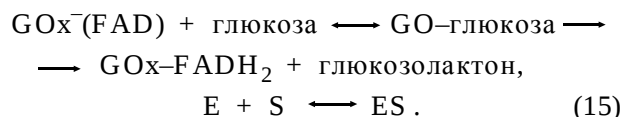


Концентрацию глюкозы можно определить по количеству поглощенного кислорода или выделившегося пероксида водорода. Они оба электроактивны и их количество можно определить по величине тока восстановления или окисления. Количество поглощенного кислорода технически фиксировать трудно. Поэтому устанавливают количество пероксида водорода по величине тока его окисления:

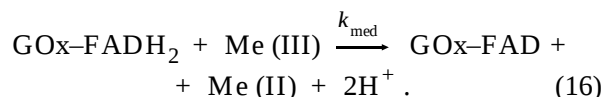


Затем с помощью калибровочного графика по величине тока отклика можно определить содержание глюкозы в анализе.

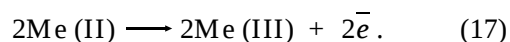
Активная окисленная форма глюкозооксидазы (FAD^+) возвращается в каталитический цикл посредством окисления восстановленной формы (FADH_2) молекулярным кислородом. Этот простой амперометрический биосенсор был предметом многочисленных исследований, о чем будет идти речь далее. Другая возможность в создании энзимных электродов сводится к введению в структуру сенсора специальных веществ-посредников (медиаторов — Me). Основная функция медиаторов — создание лучшего контакта энзимных редокс-центров с преобразователем и, как следствие, увеличение тока отклика. Чаще всего в качестве медиаторов используют ферроцен и его производные, ферроцианиды, комплексы осмия и рутения с полимерными и метилвиологеновыми лигандами, фталоцианиды, органические красители и др. Скорость опосредованного электронного переноса изучалась в работах [32—34]. Процессы, протекающие на стеклоуглеродном энзимном электроде, сводятся к следующему:



Образованная в энзимной реакции восстановленная форма глюкозооксидазы GOx-FADH_2 повторно окисляется двумя металлическими центрами Me (III) комплекса. Электроны из редокс-центров глюкозооксидазы передаются через протеин-медиаторную сеть электроду:



Регенерация медиатора в окисленном состоянии достигается электрохимическим окислением:



Если образование энзимного комплекса ES происходит быстро, то каталитический ток, который соответствует числу оборотов глюкозооксидазы, выражается соотношением:

$$I_{\text{cat}} = nFAC_m \cdot (k_{\text{med}} D_m C_E)^{1/2}, \quad (18)$$

где C_m и C_E — концентрации медиатора и энзима, отнесенные к единице поверхности; D_m — коэффициент диффузии редокс-медиатора.

При условии избытка иммобилизованного медиатора, то есть при такой концентрации ме-

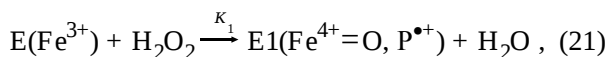
диатора, когда ток отклика достигает максимального значения ($I_{\max}$), электрохимическая метаморфоза уравнения Михаэлиса–Ментен принимает вид:

$$\frac{1}{I_s} = \frac{K'_m}{(I_{\max} C_s)} + \frac{1}{I_{\max}}; \quad (19)$$

$$I_{\max} = (nFAk_{\text{кат}} \cdot C_E l) / 2, \quad (20)$$

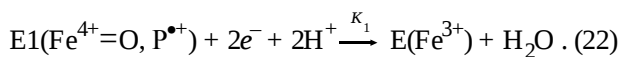
где l — толщина слоя энзима; C_E — концентрация энзима, ммоль.

3.2. Прямой электронный перенос в системах энзим—электрод. Проблема непосредственного контакта активных центров энзима с электродом весьма актуальна. Возможность прямого электронного переноса открывает путь к электрохимическому изучению структуры, механизма редокс-превращений ферментов, процессов метаболизма с их участием. Трудности обмена электронами между энзимом и электродом обусловлены несколькими факторами. Во-первых, при адсорбции на электродной поверхности частицы энзима подвергаются конформационным изменениям, вследствие чего энзим теряет электрохимическую и биологическую активность. Во-вторых, редокс-центры глубоко скрыты внутри электрохимически неактивных пептидных цепей. Вследствие недоступности активных центров для достижения электрохимической активности энзима необходимо использовать медиаторы. Исследования, проведенные в последнее время, касались изучения прямого электронного переноса маленьких редокс-протеинов типа цитохрома C , гемоглобина или миоглобина [35—37]. Тщательные исследования прямого электронного переноса были предприняты с большим энзимом пероксидазой, выделенным из хрена (HRP), который часто используется в амперометрических сенсорах для определения пероксида водорода. Кинетическая модель биоэлектрокаталитического восстановления H_2O_2 пероксидазой аналогична двухстадийному энзимному каталитическому превращению. Первоначально H_2O_2 окисляет HRP до соединения E1, которое представляет собой окисленную форму пероксидазы, в состав которой входит железо ($Fe^{+4}=O$) и порфириновый катион-радикал ($P^{\bullet+}$) [38]:

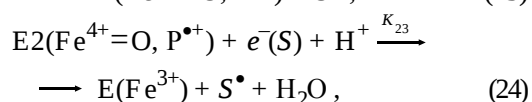
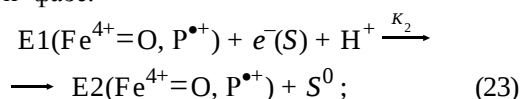


где $E(Fe^{3+})$ — нативная форма пероксидазы.

В дальнейшем происходит прямое электровосстановление E1 на поверхности электрода до ферропероксидазы. При этом донором электронов выступает электрод:



Кроме того, восстановление E1, протекающее как двухстадийный процесс, возможно в гомогенной фазе:



здесь S означает отличный от электрода донор электронов.

Донор электронов S может быть одновременно и донором протонов, как это имеет место в случае фенолов, или же быть донором только электронов, как это наблюдается для иодидов. При анализе каталитической активности пероксидазы исходят из приведенной кинетической схемы, независимо от способа закрепления пероксидазы на поверхности электрода.

Явление переноса заряда в электрохимических сенсорных системах является ключевой проблемой, поскольку тип проводимости и организация электрического контакта между энзимом и электродом определяют чувствительность сенсорного устройства. По типу обмена зарядами биосенсоры можно разделить на три генерации. В электрохимических сенсорах первой генерации обмен электронами происходит посредством системы O_2/H_2O_2 . Ко второй генерации принадлежат сенсоры, в которых перенос электронов осуществляется специально введенными электронными челноками — медиаторами. И, наконец, третья разновидность соответствует безмедиаторному электронному переносу при наличии прямого электрического контакта энзима с преобразователем. Разработка последнего типа сенсоров стала возможной благодаря использованию новейших достижений нанотехнологий и технологий молекулярного штампирования.

3.3. Иммобилизация биологически активных компонентов на твердой поверхности. Активный слой биосенсора образуется на твердотельном преобразователе, в связи с чем возникает проблема "биологизации" поверхности: каким образом нанести биологически активный компонент и как закрепить его на поверхности преобразователя. Существующие методы иммобилизации для удобства можно разделить на физические, при которых связывание частиц происходит под действием сил физической природы, и химические, когда свя-

зывание происходит за счет образования ковалентных связей. Независимо от типа иммобилизации при ее осуществлении должна быть максимально сохранена каталитическая активность энзима без денатурации. Физические методы иммобилизации энзимов осуществляют не непосредственно на поверхности электрода, а на промежуточных слоях, которые служат своеобразной матрицей чувствительного слоя сенсора. Материалы матриц чувствительного слоя и их доля в общем балансе по данным 303 публикаций представлены на диаграмме (рис. 19) [39]. Наиболее часто матрицей для вклинивания энзимов служит полипиррол, а из неэлектропроводных полимеров — сульфированный политетрафторэтилен (нафтион). Преимуществом физической иммобилизации является простота, однако из-за слабо выраженной адсорбционной способности энзимов сенсор очень чувствителен к изменению pH, температуры, ионной силы, полярности и др. Поэтому получить этим методом энзимный электрод с точно заданным количеством адсорбированного энзима и, следовательно, фиксированной активностью трудно. Несмотря на это адсорбционный метод используют как пилотный или для изготовления устройств, не требующих длительной стабильности, например, сенсоров однократного использования.

3.3.1. Адсорбционная иммобилизация энзимов. Вклинивание энзимов в структуру чувствительного слоя проще всего осуществить спонтанной адсорбцией непосредственно на поверхности преобразователя. Так была иммобилизована пероксидаза на поверхности золота [38] и дегидрогеназа на поверхности углеродного электрода [40], а также гем, который является аналогом естественной пероксидазы HRP на поверхности электропроводного стекла (ИТО) [41]. Однако достичь стабильности и воспроизводимости характеристик энзимного электрода этим методом трудно и для улучшения свойств сенсора используют сшивающие агенты наподобие glutaraldehyde, модифицируют сам энзим или проводят совместную с другими компонентами адсорбционную процедуру. Комбинированный метод иммобилизации пероксидазы использовали в работе [42].

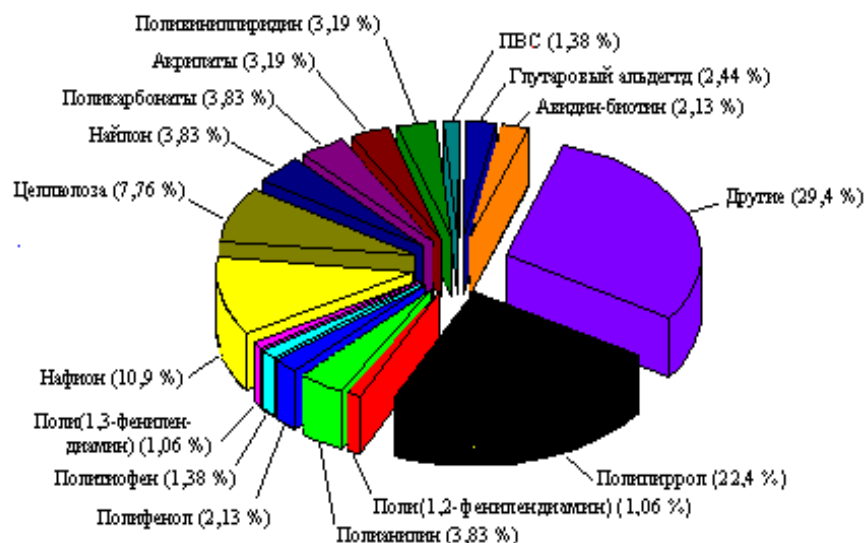


Рис. 19. Материалы для вклинивания энзимов.

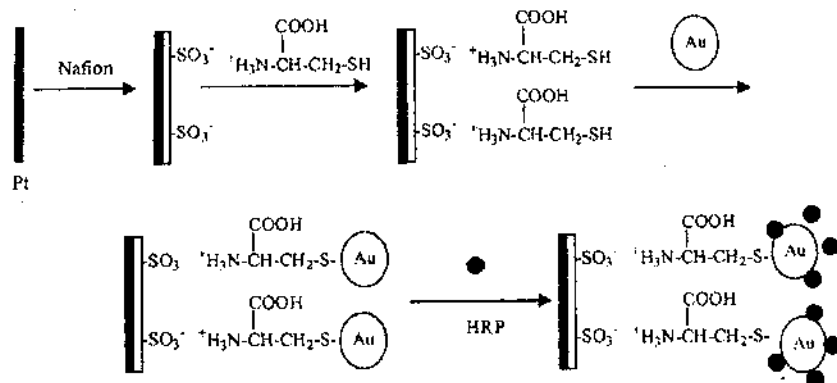


Рис. 20. Процесс иммобилизации пероксидазы (HRP) на платиновом электроде.

Процесс изготовления энзимного платинового электрода включал обработку платины спиртовым раствором нафтиона с последующим взаимодействием с цистеином. К цистеиновому слою прививались наночастицы золота, на которых затем адсорбировалась пероксидаза. Последовательность стадий показана на рис. 20. Электрод был тестирован шестью различными субстратами — глюкозой, этанолом, уксусной кислотой, алкандиеновыми кислотами, 2-лизином, 2-лейцином — и

показал по отношению к ним высокую чувствительность и селективность.

Другой подход к созданию энзимных электродов базируется на липидных двухслойных мембранах. Вещества, содержащие достаточно длинные алкильные цепи типа тетраалкиламмониевых солей, диэфиров фосфорной кислоты, ди-глицератов, в водной среде образуют везикулы. Адсорбированные на поверхности электрода липиды формируют многослойную пленку, в которую при контакте с раствором энзима инкорпорируют частички энзима, что в итоге приводит к образованию энзимного электрода.

Перенесение липидной мембраны на поверхность электрода приводит к увеличению механической прочности по сравнению со свободной везикулярной структурой. Липидная мембрана на твердотельных носителях легко поддается модификации введением в ее структуру металлических микро- и наноразмерных частиц, фуллеренов, полимерных компонентов. С другой стороны, двухслойные липидные мембраны представляют собой прообраз клеточных мембран живых организмов. Поэтому они так хорошо совмещаются с естественной средой, с функцией "хозяина" для протеинов, рецепторов, фрагментов тканей и даже целых клеток без денатурации и с определенной ориентацией. Этими свойствами липосомных мембран воспользовались авторы при конструировании амперометрического сенсора для определения количества гомолитических бактерий [43].

3.3.2. Послойная иммобилизация энзимов.

Закрепить энзим на поверхности трансдюсера можно путем альтернативного нанесения слоя с противоположно заряженными ионогенными группами. Метод сборки "слой за слоем", в основе которого лежит электростатическая альтернативная адсорбция противоположно заряженных ионов, был открыт Дечером и Гонгом в 1991 г. [44]. Благодаря универсальности и простоте метод послойной инкорпорации пригоден для широкого ассортимента материалов, в том числе включающих протеины, наночастицы, красители и ДНК. Поверхность металла сначала модифицируют меркаптокислотами. Чаще всего для этого используют меркаптоундекановую [45] или 3-меркапто-1-пропансульфоновую кислоту [46]. В буферных растворах слой хемосорбированного меркаптосоединения заряжается отрицательно. Следующий положительно заряженный слой формируют электростатической адсорбцией поликатионогенных частиц, например, полиалиламин гидрохлоридом. Отрицательный заряд на частицах энзима обусловлен

карбоксильными группами. Последовательность стадий послойной иммобилизации протеинов на поверхности золотого электрода показана на рис. 21. Введение в структуру чувствительного слоя наноструктурированных объектов кардинальным

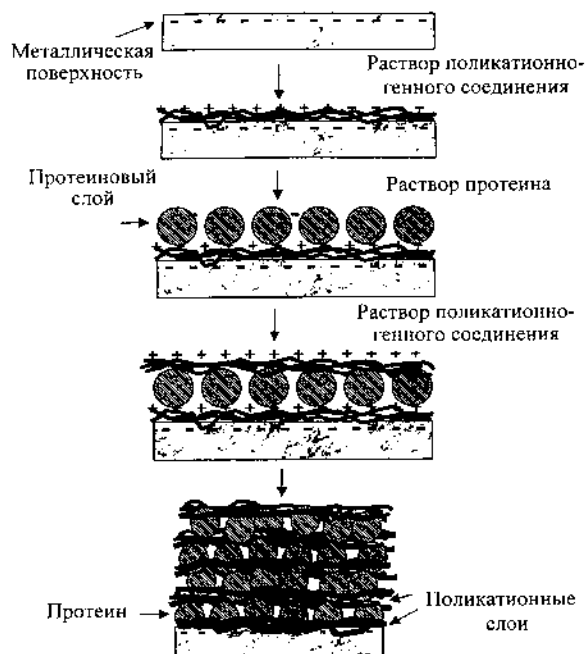


Рис. 21. Последовательность стадий закрепления протеина на поверхности электрохимического трансдюсера послойным методом.

образом меняет свойства энзимного электрода. Например, если глюкозооксидазу модифицировать одностенными углеродными нанотрубами, то окислительный пик тока увеличивается в 1.4—4 раза. Собранный послойным методом цитохромный электрод, в котором альтернативными слоями были полидиалилдиметил аммоний хлорид и наноразмерные частицы цеолита, обеспечивал стабильный амперометрический отклик при окислении H_2O_2 в течение пяти месяцев [47].

3.4. Ковалентное связывание. Большой преградой в использовании адсорбционного метода связывания энзимов с трансдюсером является слабость взаимодействия компонентов и, как следствие, недостаточная стабильность сенсорного устройства. Чтобы обойти эти препятствия, был предложен новый подход ковалентного соединения энзимных молекул. Прямая иммобилизация глюкозооксидазы на индий-оловооксидном электроде (ИТО) возможна благодаря образованию эфирной связи между поверхностными ОН-группами ИТО и карбоксильными группами на поверхности про-

теина. Методом кристаллического кварц-микробаланса был подтвержден факт прямой иммобилизации глюкозооксидазы со степенью покрытия, равной $4.8 \cdot 10^{-12}$ моль/см² [48]. По мнению авторов, хорошо воспроизводимое образование монослоя глюкозооксидазы на поверхности ИТО жестким связыванием молекул энзима к поверхности электрода позволяет измерять содержание глюкозы в анализируемой пробе с высокой точностью и воспроизводимостью.

В связи с ограниченностью электродных материалов с функциональными группами для химического связывания вместо прямого проводят опосредствованное связывание. Так, глюкозооксидазу к золотому электроду, который был преобразователем в глюкозном сенсоре, прививали с помощью 1,6-гексациола [49]. Включение в архитектуру сенсора золотых наночастиц увеличивало ток отклика и обеспечивало стабильную работу в течение двух месяцев вследствие хорошей биосовместимости наночастичек золота, сильного ковалентного взаимодействия между частицами золота и дитиолом, а также между золотом и дополнительно введенным цистамином, цистамином и глюкозооксидазой. Прививка глюкозопероксидазы HRP реализована на синтетическом нанокристаллическом алмазном электроде с использованием сшивающего агента 2,2,2-трифтор-N-9-деценил ацетамида [50]. Импедансной спектроскопией было установлено, что модифицированный электрод представляет собой двухслойную структуру, схематическое изображение которой приведено на рис. 22.

Степень покрытия электрода пероксидазой (Г), определенная по количеству электричества, израсходованного в катодном процессе, равнялась $2 \cdot 10^{-10}$ моль/см². При условии, что покрытие однородно, объем гидратированной части энзима составляет $35 \times 60 \times 75 \text{ \AA}^3$. Близость гем-групп пе-

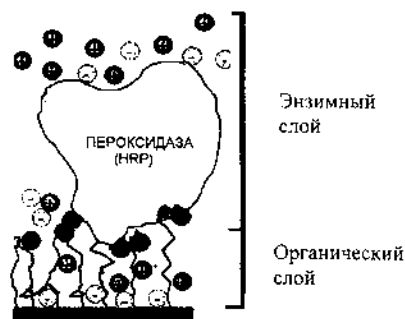


Рис. 22. Схематическое изображение двухслойной структуры модифицированной поверхности нанокристаллического алмаза.

роксидазы к поверхности наноструктурированного алмаза делает возможным прямой электронный перенос между ними, вследствие чего на вольт-амперограмме появляются два разделенных одноэлектронных пика тока при 0.05 и 0.29 В, которые отнесены к катодному и анодному процессам соответственно. Модифицированный алмазный электрод — характерный пример биосенсора третьего поколения для определения перекиси водорода.

3.5. Иммобилизация энзимов в гелеобразные структуры. Водорастворимые полимеры наподобие поливинилового спирта, полиакриламида, полиакриловой и полиметакриловой кислот, поливинилпирролидона, желатина, агар-агара, а также многочисленные гель-золевые системы, синтезированные из алкоксидов металлов, образуют трехмерные пространственные структуры. Для них свойственно высокое сродство к биологическим компонентам, благодаря чему они представляют собой идеальные матрицы для инкорпорации биологически активных компонентов. Перспективны так называемые гибридные органо-минеральные материалы, которые сочетают в себе свойства, присущие неорганическим (высокая кристалличность, твердость, механическая прочность, проводимость и магнитная восприимчивость) и органическим (гибкость, пластичность, легкость переработки и изготовления деталей литьем под давлением, штампованием) компонентам. Более того, во многих случаях наблюдается синергизм свойств. Энзимы, инкорпорированные в гель-золевые матрицы, часто проявляют более высокую активность, селективность и линейность отклика в широком диапазоне изменения концентрации аналита по сравнению с привитым с помощью глутарового альдегида. Гель-золевые структуры легко модифицируются введением различных реагентов. Электрокаталитическая активность окисления H_2O_2 , который образуется на энзимном электроде при окислении глюкозы глюкозооксидазой, существенно выше в присутствии наноразмерных частиц платины. Наблюдаемый синергизм проявляется в резком уменьшении перенапряжения окисления перекиси водорода, что повышает чувствительность сенсора при анализе на содержание глюкозы в присутствии аскорбиновой, уриновой кислот и ацетаминофена, находящихся в физиологических растворах [51]. Интересные данные были получены с функционализированным аминогруппами полисахаридом чitosаном. Карбоксильные группы чitosана взаимодействуют с аминогруппами, содержащимися в белковой оболочке энзима, а образующийся комплекс стабилизируется электростатическим

взаимодействием (рис. 23). С другой стороны, в процессе переноса электронов участвуют каналы проводимости из наночастиц золота, которые сокращают расстояние между электродом и активными центрами энзима.

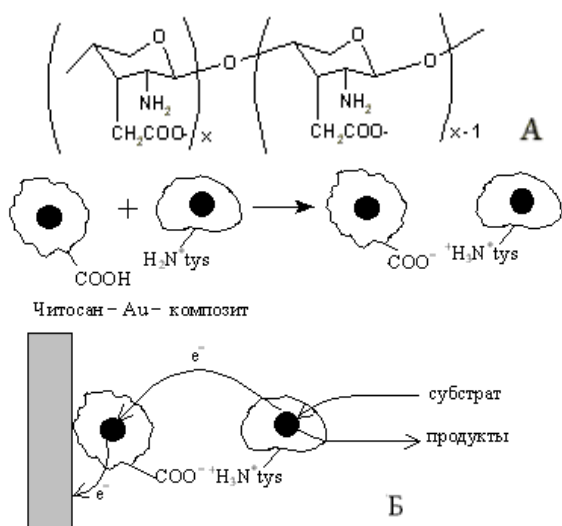


Рис. 23. Структурная формула модифицированного чitosана (А), схематическое изображение электростатического связывания чitosан—Au нанокompозита с глюкозопероксидазой и электронного переноса от редокс-центров HRP к электроду (Б).

Интегрированием вольт-амперной кривой определены общее количество перенесенных зарядов в анодном процессе окисления гема HRP ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$) и поверхностная концентрация протеина:

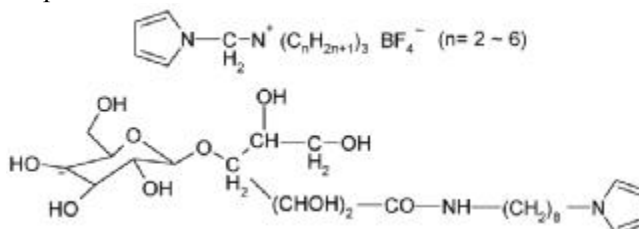
$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}, \quad (25)$$

где Q — количество перенесенного электричества в кулонах; n — число электронов; A — геометрическая площадь электрода.

Рассчитанное по уравнению (25) количество пероксидазы было равным $3.91 \cdot 10^{-9}$ моль/см², что составляло 21.17 % от общего количества осажденного на электроде энзима. Отсутствие монослойного покрытия указывает на трехмерную структуру нанокompозиции золь-гелевой матрицы.

3.6. Захват и закрепление биомолекул электрохимически образованными полимерными пленками. Электрохимическое возбуждение реакций полиприсоединения благодаря своей простоте незаменимо при получении тонких полимерных слоев на электропроводных поверхностях. Большинство электрохимически осажденных полимерных пленок для иммобилизации биомолекул

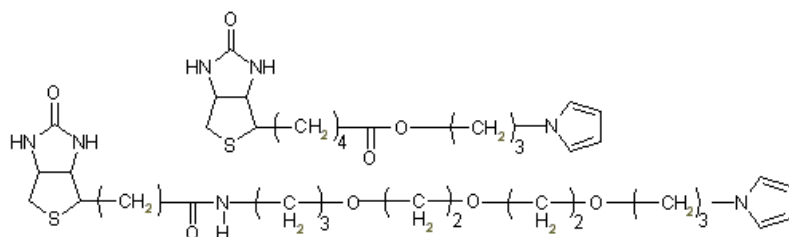
состоят из электропроводных полимеров, среди которых самым распространенным является полипиррол. Достаточно сказать, что лишь в журнале *Electrochimica Acta* с 1990 по 2005 год опубликовано 300 статей, посвященных полипиррольным биоаналитическим сенсорам [52]. Благодаря тому, что синтез полипиррола протекает в близкой к нейтральной среде, инкорпорация энзимов возможна посредством захвата их макромолекул растущими полипиррольными цепями или сополимеризацией при наличии в биомолекулах электроактивных групп. Иными словами, фермент здесь выступает в качестве допанта [53]. Однако иммобилизация биомолекул электрохимическим вклиниванием в структуру полимерной пленки требует высоких концентраций мономера и энзима. Точно определить количество инкорпорированного биоматериала невозможно. Это усложняет кинетический анализ и оптимизацию многослойных энзимных электродов. Чтобы обойти эти трудности, был предложен иной подход к иммобилизации, который сводился к совместной адсорбции на поверхности электрода энзима и мономера перед электрополимеризацией. Увеличение адсорбционной способности можно достичь введением в молекулярную структуру мономера полярных групп. Структура амфифильных производных пиррола приведена ниже:



Электрополимеризация адсорбированных мономерных частиц в водном растворе обеспечивала необратимое вклинивание биомолекул в полимерную матрицу. Эффективность инкорпорированной глюкозооксидазы в полимерную сеть амфифильного полипиррола составляла 19–33 мА·м⁻¹·см⁻² в отличие от 2–3 мА·м⁻¹·см⁻² для обычных полипиррольных или полианилиновых пленок. Двухстадийная технология иммобилизации энзимов в электропроводные полимерные матрицы оказалась весьма полезной в создании двух-, а в последнее время и трехэнзимных электрохимических сенсоров, чувствительность которых линейно увеличивается в зависимости от количества инкорпорированного энзима.

Были синтезированы биотиновые производные пиррола, что дало импульс развитию нового

подхода к иммобилизации ферментов, получившего название авидин-биотиновой технологии [54]. В качестве исходных соединений для получения полимерной матрицы обычно используют биотиновые производные пиррола:



По месту биотиновых функциональных групп в полимерной пленке прививают молекулы авидина, представляющего собой низкомолекулярный яичный белок. Вследствие этого образуются биотин-авидиновые мостики. Взаимодействие биотинилированного фермента с несвязанными центрами авидина в конечном итоге приводит к ферментному электроду (рис. 24).

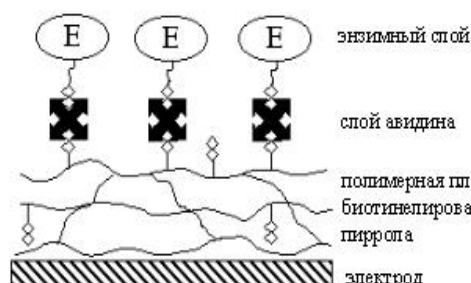


Рис. 24. Схема иммобилизации биотинилированной глюкозооксидазы на электрополимеризованной пленке авидин-биотиновыми мостиками.

Авидин-биотиновая технология позволяет формировать мультислойные структуры. При этом, как и в случае адсорбционного метода, чувствительность глюкозного сенсора линейно возрастает с увеличением числа слоев ферментного электрода.

3.7. Метод молекулярного импринта. По аналогии с биологическими рецепторами молекулярно специфический распознавательный чувствительный слой биосенсорного устройства можно создать методом молекулярного штампирования или молекулярного импринта. Если к исходной полимеризационной смеси, содержащей мономер и сшивающий бифункциональный агент, добавить органические молекулы заданной структуры (тэмплейт) и запolyмеризовать, то тэмплейтные молекулы будут „замурованными“ в образованной после завершения полимеризации полимерной мат-

рице. После обработки органическим растворителем и экстракции тэмплейтных молекул в полимерной матрице образуются пустоты, которые по размерам и форме будут соответствовать молекулам тэмплейта. Функциональные группы мономерных звеньев ориентированы и занимают позиции вокруг щели в соответствии с химической структурой молекулы тэмплейта. При контакте чувствительного слоя с раствором аналита в штампы полимерной матрицы проникают лишь те частицы, которые по размерам и форме близки к размерам щелей. Частицы аналита

удерживаются в пустотах химическим связыванием или за счет действия сил сорбционного взаимодействия. Нековалентные импринтные матрицы в синтетических распознавательных материалах получили большое распространение в биосенсорике, поскольку вследствие обратимости связывания в комплексе "хозяин—гость" достигаются большие скорости регенерации активного слоя и уменьшение времени формирования отклика. Преимущества нековалентного связывания были продемонстрированы на примере системы, в которой в качестве функционального мономера использовали 4-винилпиридин, тэмплейта — полифункциональный фенол (кверцетин) и сшивающего агента — этиленгликоль диметакрилат [55]. Молекулярно импринтная полимерная система (МИПС), которая работала по принципу конкурентной сорбции частиц аналита, тщательно исследовалась с целью выяснения молекулярного механизма распознавания. На основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии было показано, что распознавательная функция МИПС определяется молекулярным взаимодействием мономер—тэмплейт и стабильностью препolyмеризационного комплекса. Молекулярное распознавание МИПС-систем, состоящих из электропроводных полимеров, проводится мониторингом электрохимических сигналов. Для этого используют перекисленный полипиррол, в цепях которого содержатся гидроксильные или карбонильные функциональные группы. Перекисленный полипиррол одинаково пригоден для импринта как малых, так и больших молекул. При этом полипиррольные цепи способны обеспечить прямой электрический контакт активных центров протеина, которые глубоко скрыты в макромолекулярных цепях, и исключить необходимость медиаторов.

Далее рассмотрим некоторые типы сенсоров по их функциональному назначению.

4. Биосенсоры.

4.1. Глюкозный биосенсор. Более сорока лет внимание исследователей устремлено на разработку глюкозных биосенсоров для быстрого, точного и непрерывного мониторинга за уровнем глюкозы в жидких биологических выделениях больных сахарным диабетом. Интенсивная терапия и тщательный контроль уровня глюкозы в крови — ключевой элемент предотвращения развития осложнений. Определение глюкозы возможно двумя путями — прямым и косвенным. Принцип определения количества глюкозы в анализах прямым электрохимическим окислением рассмотрен в разделе 2.5. Идея катализированного энзимом определения глюкозы по количеству поглощенного кислорода принадлежит Кларку и Лиону [31]. Однако системы определения, опирающиеся на использование кислорода как физиологического акцептора, имеют недостаток, поскольку здесь не исключены ошибки вследствие флуктуаций потоков кислорода и глюкозы. Чтобы полностью элиминировать потребление кислорода в реакциях, катализированных глюкозооксидазой, в систему вводили посредники с функцией переносчиков электронов от активных центров энзима к электроду. Концепция опосредованного электронного переноса была предложена впервые Альбери с сотрудниками [56], которые установили теоретическую зависимость потенциала от скорости электрокаталитического электронного обмена. Опосредованный электронный обмен зависит от типа медиатора, потенциала рабочего электрода и величины тока поляризации. В качестве иллюстрации рассмотрим два примера глюкоз-

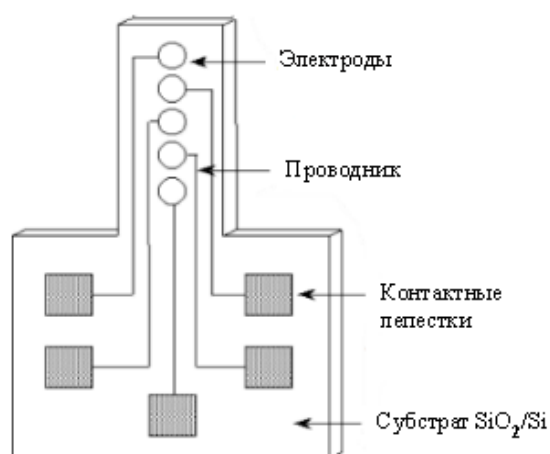


Рис. 25. Схема конструкции пятиэлектродной сборки сенсора для определения глюкозы, лактата и пировиноградной кислоты.

ных биосенсоров. Первый сконструирован на основе гель-золевой органоминеральной платформы, биосовместимой с биологическим материалом и обеспечивающей сохранение биокаталитических свойств глюкозооксидазы на протяжении относительно большого промежутка времени. Энзимный сенсор характеризовался временем отклика 15—20 с, чувствительностью 56 мкА/см²·ммоль и максимальной границей концентрации глюкозы — 300 ммоль [57]. Преимущества наноструктурированных чувствительных материалов были продемонстрированы при создании сенсора, пригодного для определения глюкозы, лактата и пировиноградной кислоты. С целью повышения надежности сенсора была изготовлена пятиэлектродная матрица, схематически представленная на рис. 25 [58].

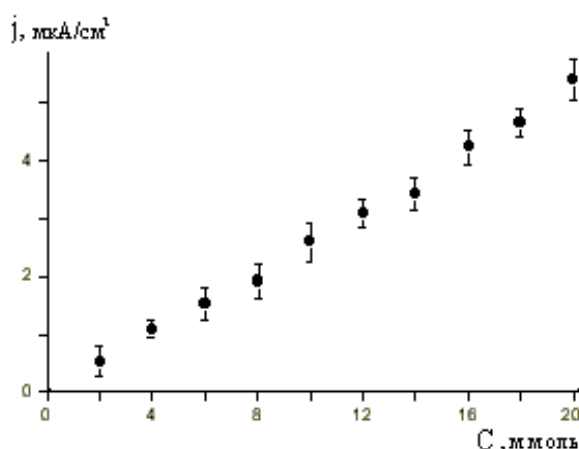
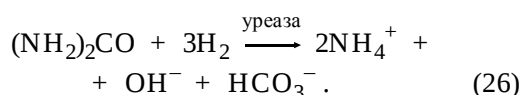


Рис. 26. Амперометрический отклик пятиэлектродного сенсора в зависимости от концентрации глюкозы.

Общий отклик пятиэлектродного глюкозного сенсора показан на рис. 26. Эффективная работа сенсора обеспечивалась опосредованным электронным переносом от энзима через редокс-полимер до электрода. Для шага изменения концентрации 2 ммоль время отклика было меньше 20 с. Такой относительно быстрый отклик являлся следствием малой толщины многослойной пленки.

4.2. Карбамидный биосенсор. Метаболические функции живых организмов хорошо патернизируются изменением концентрации карбамида в крови и моче. Поэтому определение карбамида часто используется в клинических лабораториях, но поскольку карбамид выпускается промышленностью, то и в заводских. Принцип действия карбамидного сенсора сводится к каталитическому превращению мочевины в присутствии естественного фермента уреазы:



Мониторинг каталитически конвертированных продуктов осуществляется потенциометрически, кулонометрически или амперометрически. Предложена методика изготовления карбамидного сенсора иммобилизацией уреазы в поли(N-винилкарбазольной) пленке Ленгмюра–Блодже. Уреаза катализирует разложение мочевины, и возникающий вследствие этого потенциометрический отклик измеряется анализатором аммонийных ионов. Изменение активности чувствительного слоя в зависимости от концентрации карбамида показано на рис. 27 [59]. Линейность калибровочного графика наблюдается на двух участках концентраций мочевины 0.5–10 и 10–68 ммоль. Карбамидный электрод можно использовать 10 раз. Стабильность сенсора изменяется приблизительно на 5 % при его хранении в течение 5 недель. Более чувствительный и менее инерционный уреазный сенсор создан на полианилиновой платформе. Чувствительный слой формировали электрохимической полимеризацией стабилизированной додецилсульфатом эмульсии ани-

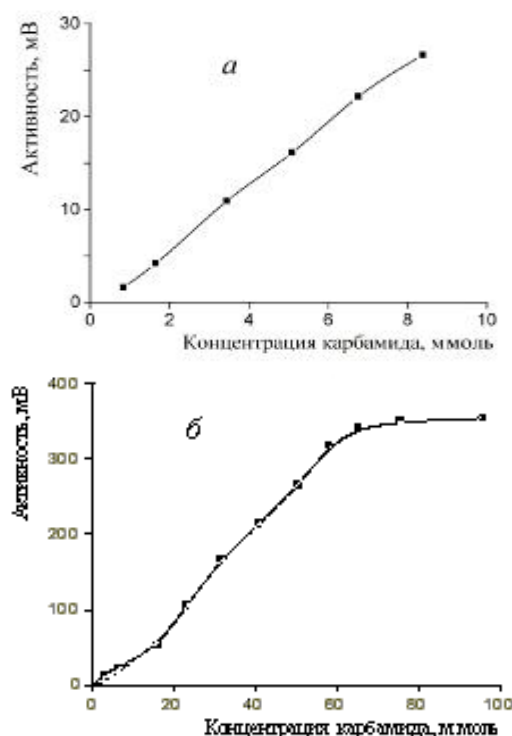
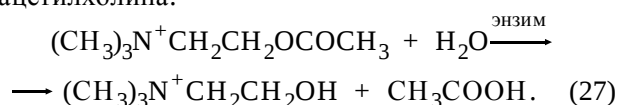


Рис. 27. Потенциометрический отклик уреазного сенсора при изменении концентрации мочевины от 0 до 10 (а) и от 0 до 93 ммоль (б).

лина в присутствии поликарбонатной мембранной матрицы [60]. Синтезированный в данных условиях полианилин сохраняет электропроводность вплоть до pH 7, тогда как обычный теряет электропроводность при значениях pH, превышающих 3. Разработан исключительно чувствительный иммуносенсор на основе полианилин-протеиновых композитных матриц. Использование уреазы, сопряженной с антителом, и мочевины как субстрата позволило определить амперометрически иммуноглобин кроликов в пределах от 50 до 200 нг/мл с нижней границей 10 нг/мл.

4.4. Поллютантные биосенсорные системы. Помимо загрязнителей техногенного происхождения, серьезные нарушения равновесия в окружающей среде вызывают широко применяемые в сельском хозяйстве средства защиты и стимуляторы роста растений. В последнее время повышенный интерес вызывают органофосфатные и карбонатные пестициды с широкой гаммой биологической активности и относительно низкой устойчивостью по сравнению с применяемыми ранее хлорорганическими. Среди биоаналитических методов их определения получили распространение методы, основанные на ингибировании холинэстераз [61]. Покрытый слоем полианилина стеклоглеродный электрод служил платформой для иммобилизации бутирилхолинэстеразы при помощи сшивания глutarовым альдегидом. Модифицированная полианилином поверхность электрода обеспечивала стабильный потенциометрический отклик в присутствии пестицидов. Холинэстеразный сенсор давал надежные результаты при определении пестицидов в сливных водах. Потенциометрический отклик холинэстеразного сенсора формировался в результате биокаталитического гидролиза ацетилхолина:



Все апробированные пестициды необратимо ингибировали реакцию (27), вследствие чего изменялся потенциал электрода. По величине изменения потенциала определяли концентрацию пестицида.

К наиболее распространенным поллютантам относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), содержащие два и более конденсированных ароматических кольца. ПАУ образуются главным образом в процессах неполного сгорания, распространяясь в атмосфере. Они происходят в основном от нефти или угля, которые

используются в промышленных процессах при сжигании, в двигателях внутреннего сгорания, обогревателях и т.п. Канцерогенный и мутагенный потенциалы ПАУ и их одновременное присутствие в окружении обусловили включение 16 ПАУ в перечень главных загрязнителей питьевой воды. Тот факт, что большинство ПАУ похожи по молекулярной структуре (отсутствие боковых функциональных групп), делает невозможным продуцирование специфических антител лишь для одного соединения. Поэтому в иммуносенсорных системах часто используют одно антитело для определения общей концентрации ПАУ или одного соединения (бензпирена) в качестве репрезентативного маркера. Использование в одном сенсоре нескольких антител позволяет формировать различные сигналы для различных антител и получать больше информации о составе смеси ПАУ. Амперометрический иммуносенсор реализован с использованием углеродного электрода, изготовленного печатным способом [62]. Электрод покрывался конъюгатом альбумина, выделенного из сыворотки печени и фенантрена. Амперометрическое определение осуществляли с помощью меченого щелочным фосфатом конъюгата. Связанный фермент специфически конвертировал субстрат в определяемый компонент. К числу наиболее опасных поллютантов относится 2,4-динитрофенол. Токсикологические исследования на животных показали, что летальная доза его составляет от 14 до 43 мг/кг. Вредное действие динитрофенола, как полагают, обусловлено влиянием на метаболизм на клеточном уровне, главным образом, при ингибировании процессов в митохондриях печени. Для определения 2,4-динитрофенола был предложен иммуногенный флуоресцентный сенсор, который базировался на анализе взаимодействия антитела с антигеном в растворе [63]. Более эффективное иммуносенсорное устройство основано на гомогенной электрохимически генерированной люминесценции [64]. Использовалась модельная система — меченый люминолом дигоксин и альбумин, выделенный из сыворотки печени, в качестве переносчика протеина. Предложены две сенсорные формы: одна — для прямого детектирования антитела антидигоксина, другая — для сравнительного иммуноанализа при определении дигоксина. На рис. 28 показана зависимость интенсивности ЭХЛ от количества добавленного антитела.

Метод ЭХЛ-детектирования намного чувствительнее электрохимического, а калибровочная кривая сохраняет линейность в широких границах концентрации антитела.

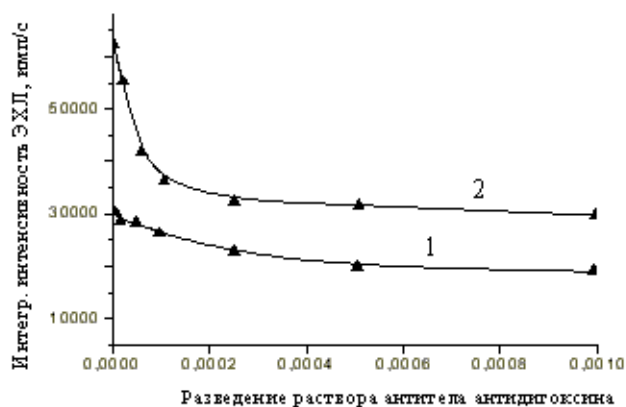


Рис. 28. Зависимость интенсивности ЭХЛ от степени разведения антидигоксина при различных концентрациях конъюгата люминол—альбумин—дигоксин: $2,5 \cdot 10^{-7}$ (1) и $5,0 \cdot 10^{-7}$ моль (2).

4.6. Биосенсорные устройства для анализа воды и продуктов питания. Определение патогенных организмов в воде и продуктах питания — важнейшая проблема их сохранения. Отметим, что 40 % от общего числа 50 миллионов человек ежегодно умирает от инфекционных болезней. Существующие методы определения бактериальных патогенов весьма трудоемки, долговременны, а интерпретация результатов достаточно сложная. Для этих целей в последнее время были предложены генносенсорные устройства, получившие название генных зондов. Большинство ген-зондовых систем фокусируется на определении специфических последовательностей ДНК или РНК с использованием цепной реакции полимеризации для усиления сигнала. Обычно предпочитают молекулярные мишени из РНК. Модельным организмом для разработки РНК-биосенсоров часто выбирают бактерии *Escherichia coli*, естественными колониями которой являются кишечные тракты человека и теплокровных животных. Биосенсорная система на основе иммобилизованных в агар-агаровой матрице биолуминесцентных лент *Escherichia coli* была эффективной при определении токсичности перекиси водорода, фенола и митамидина С в воде [65]. Биолуминесцентный метод можно организовать без специальной культивации бактерий. Биолуминесцентный реагент для измерения аденозинтрифосфат (АТФ), дифосфат (АДФ) и монофосфат (АМФ) нуклеотидов получали добавлением пировиноградной киназы (энзим) к люциферазе из светлячков. Киназа катализировала процесс образования АТФ из АДФ и АМФ и сложного эфира пировиноградной кислоты и фосфоэнола. После этого добавляли аде-

нозин фосфат деаминазу для гашения люминесценции, вызванной распадом АТФ, АДФ и АМР. Суммарная интенсивность биолюминесценции в присутствии АТФ в 43 раза превышает интенсивность в типичных биолюминесцентных системах [66].

Биосенсорные системы широко применяются для мониторинга тропических фруктов и соков из них на всех стадиях производства, хранения и транспортировки. Созревание и зрелость фруктов обычно характеризуют изменением цвета, аромата и текстуры. Индикаторами качества фруктов и соков являются D-глюкоза, фруктоза, сахароза, лимонная, яблочная и аскорбиновая кислоты. Обычно эти компоненты определяют по количеству образовавшейся в энзимной реакции перекиси водорода.

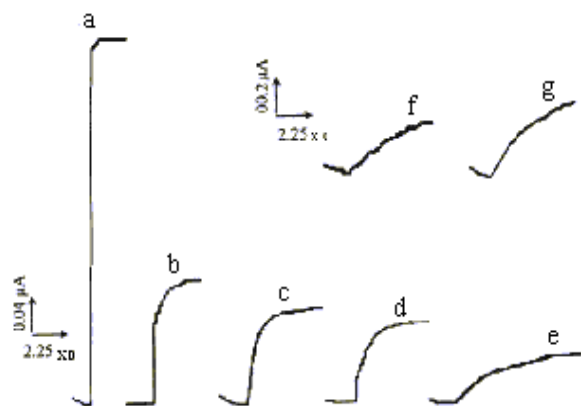


Рис. 29. Токовые отклики композитного графит-тефлонового алкогольоксидазо-пероксидазо-ферроценового электрода в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л метанола (a), этанола (b), пропанола (c), пентанола (e) и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л изопропанола (f) и изобутанола (g). pH 7.4.

Во многих отраслях производства продуктов питания необходим контроль за технологическими процессами и маркирование качества продукции. Например, содержание алкоголя является важным показателем качества продуктов питания и напитков, а также используется в клинической диагностике. Для достижения устойчивости, надежности, многократного использования биосенсорных систем и безотказного мониторинга спиртов была предпринята попытка изготовления графит-тефлоновых электродов путем совместной инкорпорации глюкозооксидазы, пероксидазы и ферроцена [67]. Конструировать биосенсор с инкорпорированными в композитные тефлон-графитовые таблетки энзимов и медиатора легко и экономически выгодно. Активность электрода вос-

становливают простым полированием. На рис. 29 приведены токовые отклики композитного электрода в присутствии алифатических спиртов. Для нормальных спиртов величина отклика уменьшается в ряду: метанол > этанол > пропанол > бутанол > пентанол. Отклик для изоалкоголей значительно ниже по сравнению со спиртами нормального строения. Контроль за содержанием в алкогольных напитках метанола необходим вследствие его высокой токсичности. Было найдено, что содержание метанола в некоторых видах ликеров может составлять 3.5 г/л, поэтому потребление этих напитков сопряжено с большим риском для здоровья.

5. Итоги и перспективы.

Как видим, современная сенсорика развивается по двум направлениям: хемосенсорика и биосенсорика. Хемосенсорика базируется на тонкопленочных технологиях, которые были разработаны для нужд микроэлектроники. Технические приемы вакуумного напыления, литографии, получения печатных схем, а в последнее время и нанотехнологии были успешно акцептированы хемосенсорикой и практически реализованы для создания хемосенсоров. Биосенсорика развивается независимо с учетом достижений биотехнологии. К настоящему времени разработаны физико-химические основы формирования отклика чувствительного слоя при экспонировании частицами аналита, электронные системы обработки сигналов преобразователя и предложены математические модели работы сенсорных устройств. Благодаря высокой чувствительности, короткому времени формирования отклика, возможности реактивации активного слоя, хемо- и биосенсорика широко применяются для мониторинга технологических процессов, экологических загрязнений окружающей среды, качества продуктов питания. Значение биосенсорики для медико-биологической диагностики и систем транспорта лекарственных препаратов в живых организмах трудно переоценить. Особое место в сенсорике занимают электрохимические сенсоры, изготовление которых стало доступным в любой химической лаборатории.

Свидетельством важности сенсорики являются специальные периодические издания, например, *Sensors and Actuators*, *Biosensors and Bioelectronics*. Статьи по проблемам сенсорики печатаются во всех ведущих изданиях мира.

Дальнейшее развитие этого перспективного направления будет идти по пути поиска новых синтетических и естественных материалов и модифицирования существующих для изготовле-

ния активных компонентов сенсорных устройств. Преимущественно будут использоваться матрицы из электропроводящих полимеров. Удельный вес наноструктурированных материалов будет постоянно возрастать. Предпочтительными будут двух- и трехэнзимные безмедиаторные системы. С целью увеличения надежности, точности и селективности измерений индивидуальные сенсоры объединяют в сборки — чипы и биочипы. Тенденция развития сенсорики будет охватывать создание мультисенсорных интегрированных систем с высоким уровнем автоматизации аналитических определений.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто типи сенсорних пристроїв і фізико-хімічні засади формування електрохімічного відклику хімічно і біологічно активних поверхневих шарів. Описано матеріали, що застосовуються для виготовлення чутливих шарів, методи закріплення біологічно активних компонентів. Особливу увагу приділено наноструктурованим матеріалам у хемо- та біосенсоріці. Зроблено огляд найважливіших галузей застосування, відмічено досягнення і перспективи розвитку сенсорики.

SUMMARY. The article considers types of sensing devices and physicochemical principles of the formation of the electrochemical response of chemically and biologically active surface layers. Materials used for the fabrication of sensitive layers and methods for the fixation of bioactive components are described. Particular emphasis is given to nanostructured materials in chemo- and biosensors. The most important applications are reviewed, achievements and prospects for the development of sensorics are pointed out.

1. Neri G., Banarita A., Galragno S. et al. // Sensors and Actuators. -2002. -**B 82**. -P. 40.
2. Tai W.-P., Oh J.-H. // Ibid. -2002. -**B 85**. -P. 154.
3. More P.S., Kholam Y.B., Deshpande S.B. et al. // Mat. Let. -2003. -**58**. -P. 205.
4. Pamaki J., Maekqwa T., Miura N., Yamezoc N. // Sensors and Actuators. -1995. -**B 26-27**. -P. 49.
5. Zhang G., Liu W. // Ibid. -2000. -**B 69**. -P. 175.
6. Arshar K., Twomey K. // Sensors. -2002. -**2**. -P. 205.
7. Zhang J., Chen F., Su R. et al. // Ibid. -2002. -**2**. -P. 366.
8. Zhang J., Tejedor M.J., Anderson M.A. et al. // Ibid. -2002. -**2**. -P. 331.
9. Galastis K., Li Y. X., Wlodarski W., Comini E. et al. // Sensors and Actuators. -2002. -**B 83**. -P. 276.
10. Dutta A., Kaabuuathong N., Grilli M.L., Di Bartolomeo E. // J. Electrochem. Soc. -2003. -**150**. -P. H33.
11. Kar S., Pal B.N., Chandhuri S., Chakravorty D. // J. Phys. Chem. -2006. -**110**. -P. 4605.
12. Lin Y., Koep E., Lin M. // Chem. Mat. -2005. -**7**. -P. 3997.
13. Yoo J., Martin Van Assche F., Wachsmann E.D. // J. Electrochem. Soc. -2006. -**153**. -P. H115.
14. Ishihara T., Fuknyama M., Dutta H. et al. // Ibid. -2003. -**150**. -P. H241.
15. Li Y., Yang M.J., Camaioni N., Casalbare-Miceli G. // Sensors and Actuators. -2001. -**B 77**. -P. 625.
16. Klook J.P., Mourzina Y.G., Schbert J., Schoning M.J. // Sensors. -2002. -**2**. -P. 356.
17. Dickert F.L., Sikorski R. // Mat. Sci. Engin. C. -1999. -**10**. -P. 39.
18. Gong F.-Ch., Zhang X.-B., Guo C.-Ch. et al. // Sensors. -2003. -**3**. -P. 91.
19. Oshita Sh., Matsumoto A. // Chem. Eur. J. -2006. -**12**. -P. 2139.
20. Kamata K., Kawai T., Iyoda T. // Langmuir. -2001. -**17**. -P. 155.
21. Dai L., Soundarrajan P., Kim T. // Pure Appl. Chem. -2002. -**74**. -P. 1753.
22. Pandey P.C. // Sensors and Actuators. -1999. -**B 54**. -P. 210.
23. Mu Sh. // Biosensors and Bioelectronics. -2006. -**21**. -P. 1237.
24. Chen F., Tang W., Li Ch. et al. // Chem. Eur.J. -2006. -**12**. -P. 3082.
25. Ma X., Li G., Wang M. et al. // Ibid. -2006. -**12**. -P. 3254.
26. Liu H., Kameoka J., Czaplewski D.A., Craighead H.G. // Nanolett. -2004. -**4**. -P. 671.
27. Robinson J.A., Snow E.S., Badescu S.C. et al. // Ibid. -2006. -**6**. -P. 1747.
28. Hu Ch., Chen X., Hu Sh. // J. Electroanal. Chem. -2006. -**586**. -P. 77.
29. Le J., Park S.-M. // Anal. Chim. Acta. -2005. -**545**. -P. 27.
30. Jena B.K., Rai C.R. // Chem. Eur. J. -2006. -**12**. -P. 2702.
31. Clark L.C., Lyons C. // Ann. NY Acad. Sci. -1962. -**102**. -P. 29.
32. Calvente J.J., Narvaez A., Dominguez E., Andrey R. // J. Phys. Chem. -2003. -**107**. -P. 6629.
33. Calvo E.J., Wolosiuk A. // Chem. Phys. Chem. -2005. -**6**. -P. 43.
34. Warren S., McCormac T., Dempsey E. // Biochemistry. -2005. -**67**. -P. 23.
35. Lojou E., Binco P. // J. Electroanal. Chem. -2000. -**485**. -P. 71.
36. Gu H., Yu A., Chen H. // Ibid. -2001. -**516**. -P. 119.
37. Wang Q., Lu G., Yang B. // Langmuir. -2004. -**20**. -P. 1342.
38. Ferapontova E., Gorton L. // Bioelectrochemistry. -2002. -**55**. -P. 83.
39. <http://orion1.paisley.ac.uk>.
40. Razumiene J., Vilkauauskyte A., Gureviciene V. et al. // Electrochem. Acta. -2006. -**51**. -P. 5150.
41. Komori K., Takada K., Tatsuma T. // J. Electroanal. Chem. -2005. -**585**. -P. 89.
42. Liu X., Yuan R., Chai Y. et al. // Sensors and Actuators. -2006. -**B 115**. -P. 109.
43. Kim H.J., Bennetto H.P., Halablab M.A. et al. // Ibid. -**B 2006**. -**119**. -P. 143.
44. Decher G., Hong J.D. // Ber. Bunsen Ges Phys. Chem.

- 1991. -**95**. -P. 1430.
45. Wang Y., Joshi P.P., Hobbs K.L. et al. // *Langmuir*. -2006. -**22**. -P. 9776.
 46. Zhao W., Xu J.-J., Shi Ch-G., Chen H.-Y. // *Ibid.* -2005. -**21**. -P. 9630.
 47. Yu T., Zhang Y., Yu Ch. et al. // *Chem. Eur. J.* -2006. -**12**. -P. 1187.
 48. Fang A., Hg H.T., Li S.F.Y. // *Biosensors and Bioelectronics*. -2003. -**19**. -P. 43.
 49. Suxia Zhang, Nu Wang, Huijun Yu et al. // *Bioelectrochemistry*. -2005. -**67**. -P. 15.
 50. Rubio-Retama J., Hernando J., Lopez-Ruiz B. et al. // *Langmuir*. -2006. -**22**. -P. 5837.
 51. Yang M., Yang Y., Liu Y. et al. // *Biosensors and Bioelectronics*. -2006. -**21**. -P. 1125.
 52. Ramanaricius A., Ramanaviciene A., Mailnauskas A. // *Electrochem. Acta*. -2006. -**51**. -P. 6025.
 53. Yang Y., Shaolin M. // *J. Electroanal. Chem.* -1997. -**432**. -P. 71.
 54. Cosnier S., Le Pellec A. // *Electrochem. Acta*. -1999. -**44**. -P. 1833.
 55. O'Mohony J., Molinelli A., Nolan K. et al. // *Biosensors and Bioelectronics*. -2006. -**21**. -P. 1383.
 56. Albery W.J., Bartlett P.N., Craston D.H. // *J. Electroanal. Chem.* -1985. -**194**. -P. 223.
 57. Pandey P.C., Upadhyay S., Shukla N.R., Shanma S. // *Biosensors and Bioelectronics*. -2003. -**18**. -P. 1257.
 58. Revzin A.F., Sirkar K., Simonian A., Pishko M.V. // *Sensors and Actuators*. -2003. -**B8**. -P. 359.
 59. Singhal R., Cambhir A., Pandey M.K. et al. // *Biosensors and Bioelectronics*. -2002. -**17**. -P. 697.
 60. Kanungo M., Kumai A., Contractor A.Os. // *J. Electroanal. Chem.* -2000. -**528**. -P. 75.
 61. Trojanovich M., Hitchman M.L. // *Chem. Anal.* -1995. -**40**. -P. 609.
 62. Fahrnich K.A., Pravda M., Guilbault G.G. // *Biosensors and Bioelectronics*. -2003. -**18**. -P. 73.
 63. Carter R.M., Blake R.C., Nguger T.D., Bostanian C.A. // *Ibid.* -2003. -**18**. -P. 69.
 64. Qi H., Zhang Ch. // *Anal. Chem. Acta*. -2004. -**501**. -P. 31.
 65. Kim B.Ch., Gu M.B. // *Biosensors and Bioelectronics*. -2003. -**18**. -P. 1015.
 66. Sakabiara T., Murukami S., Ionei K. // *Anal. Biochem.* -2003. -**312**. -P. 48.
 67. Gusman-Vazgness de Prada A., Pena N., Revigo A.J., Pingarron J.M. // *Biosensors and Bioelectronics*. -2003. -**18**. -P. 1279.

Львовский национальный университет им. Ивана Франко
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 22.05.2007

УДК 621.315.592:54-185

О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, В.Н. Беляков, А.Г. Белоус

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$
(Ln — Y, La, Nd, Sm)**

Представлены результаты исследования физико-химических свойств сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики на основе метатитаната бария $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где барий частично замещается редкоземельными элементами (Ln — Y, La, Nd, Sm). Методом комплексного импеданса исследованы зависимости сопротивления зерна, внешнего слоя и границ зерен керамики от природы и концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ). Установлено, что в иттрийсодержащей керамике основной вклад в эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) дают электрофизические свойства границ зерна. В то же время в лантан-, самарий- и неодимсодержащей керамике он обусловлен электрофизическими свойствами как границы зерна, так и внешнего слоя. Повышение степени замещения ионов бария ионами РЗЭ в исследованной области концентраций приводит к понижению величины потенциального барьера на границе зерен и, соответственно, к увеличению варисторного эффекта.

Основой современных активных элементов электрического оборудования и электронных схем (датчики коммутации, системы токовой и тепловой защиты) являются сегнетоэлектрические-полупроводниковые материалы на основе метатитаната бария благодаря эффекту положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1, 2]. Данные материалы можно получить, например, гетеровалентным замещением бария редкоземельными элементами $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm), при котором образуется полупроводниковый твердый раствор, с последующим окислением границ зерен при спекании керамики на воздухе, что приводит к формированию потенциального барьера [3, 4]. На эффект ПТКС влияет химическая, а, следовательно, и электрофизическая неоднородность зерна: полупроводниковый объем зерна, диэлектрические границы зерен и внешний слой зерна, который, находясь между границей зерна и самим зерном, может иметь как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства [5—7]. Информацию об электрофизических свойствах отдельных областей зерна керамики можно получить методом комплексного импеданса [8, 9], который позволяет оценить вклад различных областей зерна в эффект ПТКС.

Цель данной работы — исследование электрофизических характеристик зерна, внешнего слоя и границ зерна сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики на основе метатитаната бария

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ (где Ln — Y, La, Nd, Sm) и оценка вклада каждой области зерна в эффект ПТКС.

Исследования выполнены на керамических образцах сегнетоэлектрического-полупроводникового метатитаната бария с различной концентрацией редкоземельных элементов, полученных методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовали карбонат бария, диоксид титана и оксиды редкоземельных элементов квалификации ос.ч. Стехиометрические количества исходных реагентов смешивали и гомогенизировали на вибромельнице с использованием бидистиллированной воды и материалов, исключаяющих намок. Полученную шихту высушивали, просеивали через капроновое сито и синтезировали при $\approx 1150^\circ\text{C}$. В синтезированную шихту вводили связующее, образцы прессовали и обжигали при $\approx 1360^\circ\text{C}$.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 (CoK_α -излучение), подключенного через интерфейс к компьютеру. Съемку рентгенограмм осуществляли в пошаговом режиме в интервале $2\theta = 10\text{—}150^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией 10 с. В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности).

Для исследования электрофизических свойств использовали цилиндры диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. В качестве электродов применяли алюминий, который наносили, вжигая алюминиевую пасту. Измерения проводили при температуре

© О.И. Вьюнов, Л.Л. Коваленко, В.Н. Беляков, А.Г. Белоус, 2007

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические и электрофизические свойства сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm

Параметр	BaTiO ₃	(Ba _{1-x} Y _x)TiO ₃		(Ba _{1-x} La _x)TiO ₃		(Ba _{1-x} Nd _x)TiO ₃		(Ba _{1-x} Sm _x)TiO ₃	
		x=0.004	x=0.005	x=0.001	x=0.002	x=0.001	x=0.002	x=0.001	x=0.002
Параметры элементарной ячейки <i>P4mm</i>									
<i>a</i> , Å	3.9941(2)	3.9930(1)	3.9931(2)	3.9931(1)	3.9928(1)	3.9929(1)	3.9927(1)	3.9929(1)	3.9927(1)
<i>c</i> , Å	4.0337(2)	4.0362(1)	4.0355(2)	4.0348(2)	4.0365(1)	4.0359(2)	4.0370(2)	4.0359(2)	4.0370(1)
<i>V</i> , Å ³	64.349(5)	64.354(3)	64.345(5)	64.334(4)	64.352(4)	64.345(4)	64.356(4)	64.345(4)	64.356(4)
Факторы достоверности									
<i>R</i> _B , %	4.04	3.31	2.86	3.65	4.15	4.68	3.37	3.36	4.35
<i>R</i> _F , %	2.78	2.66	1.87	3.83	4.16	4.80	4.69	3.58	5.19
Электрофизические параметры									
<i>P</i> _{экср} , г/см ³	5.42	5.24	5.49	5.41	5.26	5.39	5.30	5.29	5.17
<i>P</i> _{рент} , г/см ³	6.022	6.012	6.010	6.020	6.018	6.019	6.018	6.019	6.019
ρ _{20 °C} , Ом·см	>10 ⁸	50	100	80	300	80	500	25	245
ρ _{max} /ρ _{min}	—	3.4	3.3	3.1	2.8	4.0	3.7	3.3	3.0
<i>K</i> _{вар} , %	—	1.1	6.5	3.1	6.8	3.3	6.4	3.1	6.3
<i>d</i> _{ср} , мкм	20	69	70	45	40	55	48	70	68

П р и м е ч а н и е. $P_{\text{экср}}$ — плотность образца, измеренная пикнометрическим методом; $P_{\text{рент}}$ — рентгеновская плотность образца; $\rho_{20^\circ\text{C}}$ — удельное сопротивление образца при 20 °С; $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ — кратность изменения сопротивления; $K_{\text{вар}}$ — коэффициент варисторного эффекта; $d_{\text{ср}}$ — средний размер зерен.

20—320 °С на постоянном токе, а также в частотном диапазоне 100 Гц—1 МГц при помощи 1260 Impedance/Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical). Кратность изменения сопротивления в области ПТКС определяли как соотношение максимального удельного сопротивления (ρ_{max}) к минимальному (ρ_{min}). Коэффициент варисторного эффекта ($K_{\text{вар}}$) определяли по формуле $\ln(\rho_E/\rho_{E_2})/(E_1 - E_2)$, где ρ_E и ρ_{E_2} — удельное сопротивление образца при напряженностях электрического поля E_1 и E_2 соответственно. Определение эквивалентной электрической схемы и значений ее компонентов проводили при помощи компьютерной программы Frequency Responce Analyser 4.7.

Установлено, что наибольшая кратность изменения сопротивления в области эффекта ПТКС наблюдается в керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ при $x=0.004$ —0.005, а в керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — La, Nd, Sm, — при значениях $x=0.001$ —0.002, которые и были выбраны для исследования электрофизических характеристик зерна, внешнего слоя, границ зерна и оценки вклада каждой области зерна в эффект ПТКС.

Рентгеновские исследования показали, что

керамические образцы в исследуемых диапазонах x являются однофазными и характеризуются тетрагонально-искаженной перовскитной структурой (пространственная группа $P4mm$ (99), позиции и координаты атомов Ba(1b) $1/2\ 1/2\ Z$, Ti/M (1a) $0\ 0\ 0$, O1 (1a) $0\ 0\ Z$, O2 (2c) $1/2\ 0\ Z$, что согласуется с литературными данными [10]. Кристаллографические и электрофизические параметры исследуемых систем приведены в табл. 1.

На температурных зависимостях удельного сопротивления керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ (где Ln — Y, La, Nd, Sm) при различных значениях x эффект ПТКС наблюдается в интервале температур 120—200 °С. При увеличении значения x повышается удельное сопротивление в сегнетоэлектрической области температур, снижается кратность изменения сопротивления, расширяется температурная область эффекта ПТКС, а также повышается варисторный эффект. Как показали исследования [11], на изменения данных электрофизических свойств сегнетоэлектрических-полупроводниковых материалов на основе метатитаната бария существенно влияет средний размер зерен керамики. Однако в исследуемых диапазо-

нах значений x средний размер зерен керамики не изменяется (см. табл. 1). Для выяснения причин изменения электрофизических свойств керамики в зависимости от природы и концентрации редкоземельного элемента методом комплексного импеданса исследованы электрофизические свойства материалов в широком температурном и частотном интервалах.

Детально методология исследования сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики на основе метатитаната бария описана в работе [14]. Первоначально результаты частотных исследований были получены в виде зависимостей $Z''=f(Z')$ (где Z'' и Z' — действительная и мнимая часть комплексного импеданса соответственно). Данное представление удобно для определения состава электрической эквивалентной схемы. Для анализа результаты исследований комплексного импеданса были представлены также в виде частотных зависимостей мнимых частей комплексного импеданса Z'' и комплексного электрического модуля M'' . Это позволяет наглядно проследить температурные изменения величины каждого из компонентов электрической цепи [5—7, 12, 13].

На рис. 1 представлены частотные зависимости Z'' и M'' образцов систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$

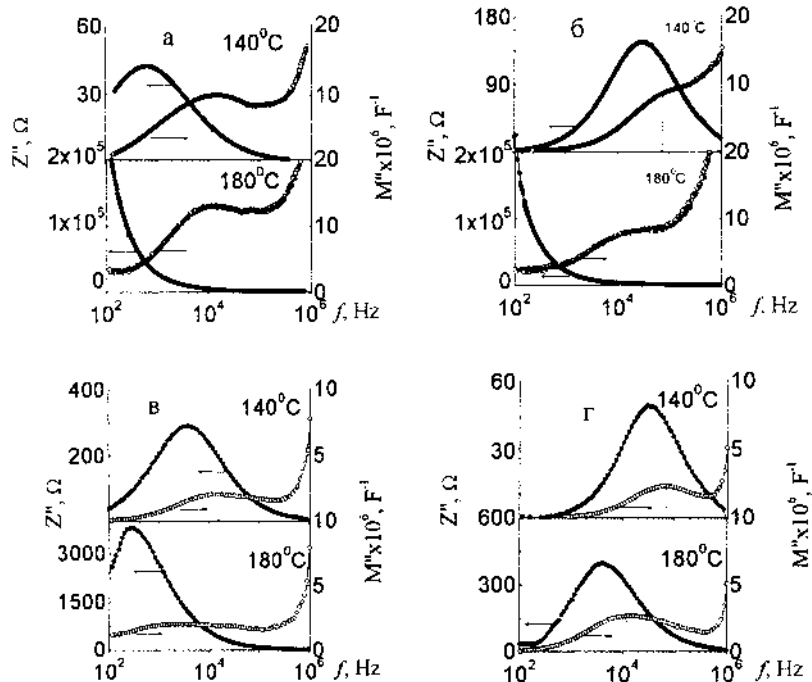


Рис. 1. Частотные зависимости Z'' и M'' керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (а); $(\text{Ba}_{0.995}\text{Y}_{0.005})\text{TiO}_3$ (б); $(\text{Ba}_{0.999}\text{Sm}_{0.001})\text{TiO}_3$ (в); $(\text{Ba}_{0.998}\text{Sm}_{0.002})\text{TiO}_3$ (г) при различных температурах.

и $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$ (зависимости для керамики составов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — La, Nd, имеют подобный характер), исследованных в температурном диапазоне, в котором проявляется эффект ПТКС. В данном температурном диапазоне на кривых $Z''(f)$ наблюдается один максимум, а на кривых $M''(f)$ — два максимума: один — в области средних частот, например, для образца $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ максимум M'' наблюдается при 140 °C на частоте $f \approx 10^4$ Гц. Второй максимум M'' во всех исследуемых образцах наблюдается в высокочастотной области ($f > 10^8$ Гц). Изменение величины и положения максимума на кривых $Z''(f)$ связано с изменением электрофизических свойств границы зерна. Изменение величины и положения максимума на кривых $M''(f)$ в области средних частот связано с изменением электрофизических свойств внешнего слоя зерна, а в области $>10^8$ Гц — с изменением электрофизических свойств зерна [3—5].

На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны значения сопротивления зерна, внешнего слоя и границ зерна керамики систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, где $x=0.004$ —0.005, и $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm; $x=0.001$ —0.002 и их температурные изменения (рис. 2). В системе $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ при $x=0.004$ величина и характер температурных зависимостей сопротивления внешнего слоя и зерна керамики имеют полупроводниковый характер (рис. 2, а, кривые 1 и 2), основной вклад в эффект ПТКС вносят изменения электрофизических свойств границы зерна (см. рис. 2, а, кривая 3). При увеличении значения x до 0.005 электрофизические свойства зерна практически не изменяются, в то время как вклад в эффект ПТКС дают электрофизические свойства границы зерна и внешнего слоя зерна (см. рис. 2, б, кривые 2 и 3). Отличием керамики составов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — La, Nd, Sm, является то, что независимо от содержания редкоземельного элемента, заметный вклад в эффект ПТКС дают электрофизические свойства границы зерна и внешнего слоя зерна (см. рис. 2, в, г).

Для выяснения причины изменения электрофизических сво-

йств (снижение кратности изменения сопротивления, размытие температурной области эффекта ПТКС и повышение варисторного эффекта) позисторной керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm, при повышении содержания гетеровалентного иона проведен расчет величины потенциального барьера на границе зерен. Изменение сопротивления в сегнетоэлектрической и параэлектрической областях температур описывается уравнениями [12, 17]:

$$\rho_I = \rho_0 \cdot e^{(E_a^I/kT)}; \quad \rho_{III} = \rho_0^{III} \cdot e^{(E_a^{III}/kT)}, \quad (1)$$

где ρ_0 и ρ_0^{III} — константы для титаната бария

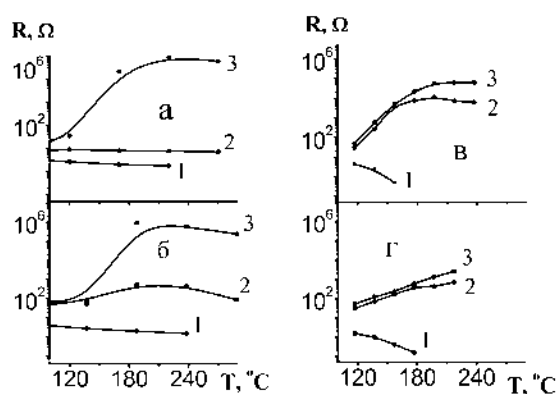


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления зерна (1), внешнего слоя (2) и границы зерна (3) керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (а); $(\text{Ba}_{0.995}\text{Y}_{0.005})\text{TiO}_3$ (б); $(\text{Ba}_{0.999}\text{Sm}_{0.001})\text{TiO}_3$ (в); $(\text{Ba}_{0.998}\text{Sm}_{0.002})\text{TiO}_3$ (г).

Т а б л и ц а 2

Влияние РЗЭ на свойства сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамики $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm

Параметр	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$	
	$x=0.004$	$x=0.005$	$x=0.001$	$x=0.002$	$x=0.001$	$x=0.002$	$x=0.001$	$x=0.002$
ρ_0^I , Ом	1.5	2.1	0.26	0.32	0.48	0.87	0.27	1.0
E_a^I , эВ	0.09	0.07	0.037	0.01	0.031	0.01	0.024	0.019
$4n_s^2/n_D$, см ⁻¹	$9.1 \cdot 10^8$	$9.8 \cdot 10^8$	$5.7 \cdot 10^8$	$5.96 \cdot 10^8$	$5.22 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^9$	$1.08 \cdot 10^9$	$1.12 \cdot 10^9$
ρ_0^{III} , Ом	107	115	101	106	102	125	103	124
E_a^{III} , эВ	0.2	0.4	0.43	0.60	0.38	0.57	0.36	0.69

П р и м е ч а н и е. ρ_0^I — Сопротивление образца в сегнетоэлектрической области температур; E_a^I — энергия активации проводимости в сегнетоэлектрической области температур; $4n_s^2/n_D$ — соотношение поверхностных концентраций акцепторных состояний n_s и объемной концентрации электронов n_D ; ρ_0^{III} — сопротивление образца в температурной области, находящейся выше эффекта ПТКС; E_a^{III} — энергия активации проводимости в температурной области, находящейся выше эффекта ПТКС.

[15]; E_a^I и E_a^{III} — энергия активации проводимости в сегнетоэлектрической и параэлектрической областях температур соответственно; k — постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $8.62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К).

Изменение сопротивления в области температур, где проявляется эффект ПТКС, обычно описывают, исходя из модели Хейванга [12]:

$$\rho = \alpha \cdot \rho_s \cdot e^{(\Phi_0(T)/kT)}, \quad (2)$$

где α — фактор геометрической конфигурации; Φ_0 — высота потенциального барьера на границах зерен:

$$\Phi_0 = \frac{e^2 n_D b^2}{2\epsilon_i(T)\epsilon_0}, \quad (3)$$

e — заряд электрона ($1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл); n_D — объемная концентрация электронов; b — толщина потенциального барьера ($2b = n_s/n_D$, где n_s — поверхностная концентрация акцепторных состояний); $\epsilon_i(T)$ — значение диэлектрической проницаемости зерен, которая в сегнетоэлектриках изменяется по закону Кюри–Вейсса: $\epsilon_i(T) = \frac{C}{T - \Theta}$ (где C — постоянная Кюри; T_C — температура Кюри (для титаната бария $C = 1.7 \cdot 10^5$ К; $\Theta = 110$ °С [17])).

Результаты расчетов показывают, что в керамике $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, где Ln — Y, La, Nd, Sm, с повышением содержания РЗЭ в сегнетоэлектрической области температур сопротивление образца (ρ_0^I) увеличивается, при этом уменьшается энергия активации проводимости (E_a^I); в пара-

электрической области температур сопротивление образца (ρ_0^m) и энергия активации проводимости (E_a^m) повышаются (табл. 2). С повышением содержания РЗЭ в сегнетоэлектрической-полупроводниковой керамике величина потенциального барьера на границе зерна снижается, что и объясняет изменение электрофизических свойств материала. Следует отметить, что с повышением содержания гетеровалентного иона самария в керамике ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x$) TiO_3 величина потенциального барьера изменяется сильнее по сравнению с изменением величины потенциального барьера на границе зерен керамики ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x$) TiO_3 , где Ln — La, Nd, что связано со значительным уменьшением сопротивления границ зерен.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати дослідження фізико-хімічних властивостей сегнетоелектричної-напівпровідникової кераміки на основі метатитанату барію ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x$) TiO_3 , де барій частково заміщений рідкісноземельними елементами (Ln — Y, La, Nd, Sm). Методом комплексного імпедансу досліджено залежності опору зерна, зовнішнього шару та границь зерен кераміки від природи і концентрації рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Встановлено, що в ітрієвмісній кераміці основний вклад в ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) дають електрофізичні властивості границь зерен. В той же час в лантан-, самарій- та неодімвмісній кераміці помітний вклад в ефект ПТКО дають електрофізичні властивості як границь зерен, так і зовнішніх шарів зерен. Підвищення ступеня заміщення йонів барію йонами РЗЕ приводить до зниження величини потенційного бар'єру на границі зерен і, відповідно, збільшення варисторного ефекту.

SUMMARY. Electrophysical properties of ferroelectric-semiconductor ceramics based on barium titanate, ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x$) TiO_3 , where rare-earth elements (Ln = Y, La, Nd, Sm) partially substituted for barium, have been investigated. Resistances of grains, outer layers and grain boundaries of ceramics as a function of nature and concentration of rare-earth elements (REE) have been studied using method of complex impedance ana-

lysis. It has been determined that in yttrium-containing ceramics, the electrophysical properties of grain boundaries give the main contribution to the effect of positive temperature coefficient of resistivity (PTCR). At the same time, in lanthanum-, samarium- and neodymium-containing ceramics, the electrophysical properties of both grain boundaries and outer layers of grains give the notable contribution in PTCR effect. The increase in degree of substitution of REE for barium decreases the value of potential barrier at grain boundaries and, as a result, increases the value of varistor effect.

1. Ford R., Khan H. // J. Appl. Phys. -1987. -**61**, № 6. -P. 2381—2386.
2. Padmini P., Hari N.S., Kutty T.R. // Sensors and actuators. A. Physical. -1995. -**50**, № 1–2. -P. 39—44.
3. V'yunov O.I., Belous A.G. // J. European Ceram. Soc. -1999. -**19**. -P. 935—938.
4. Sinclair D.C., Morrison F.D., West A.R. // Int. Ceram. -2000. -**2**. -P. 33—37.
5. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // J. Amer. Ceram. Soc. -2001. -**84**, № 2. -P. 474—476.
6. Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R. // Ibid. -2001. -**84**, № 3. -P. 531—538.
7. Yamamoto T., Takao S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1992. -**31**. -P. 3120—3123.
8. Hee Y.L., Kyeung H.C., Nam H.-D. // Ferroelectric. -1994. -**154**. -P. 143—148.
9. Evans H.T. // Acta Crystallogr. -1961. -**14**, № 10. -P. 1645—1654.
10. Белоус А.Г., Колодяжний Т.В., Янчевский О.З. // Укр. хим. журн. -1995. -**61**, № 8. -С. 86—89.
11. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L. // Mat. Res. Bull. -2004. -**39**. -P. 297—308.
12. Heywang W. // J. Mater. Sci. -1971. № 6. -P. 1214—1226.
13. Dutta P.K., Alim M.A. // Jpn. J. Appl. Phys. -1996. -**35**, 12A. -P. 6145—6148.
14. Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г., Беляков В.Н. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 245—252.
15. Wang D.Y., Umea K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1990. -**73**, № 3. -P. 669—672.
16. Hari N., Padmini P., Kutty T. // J. Mater. Sci. -1997. -**8**. -P. 15—23.
17. Heywang W. // J. Amer. Ceram. Soc. -1964. -**47**, № 10. -P. 484—490.

А.Н. Шаповал, Д.В. Бобухов, Н.В. Русакова, А.В. Штеменко, О.В. Снурникова, Ю.В. Коровин

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНО- (Re^+) И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ($\text{Re}^+ - \text{Ln}^{3+}$) ТРИКАРБОНИЛ-ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Синтезированы моноядерные комплексы общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 4,4'$ -бпу (4,4'-дипиридил) и гетероядерные комплексы общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$; acac — ацетилацетон. Комплексы охарактеризованы методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. В гетероядерных иттербий-содержащих комплексах зарегистрирована 4f-люминесценция ионов Yb^{3+} .

Возрастающий в последние годы интерес к люминесцирующим соединениям лантанидов в значительной мере обусловлен возможностью их практического использования, в частности, в материалах новой техники, биомедицине, оптических телекоммуникационных системах [1, 2]. В этой связи особенно важным является поиск таких соединений, в которых 4f-люминесценция ионов лантанидов (Ln^{3+}) могла бы реализоваться с возможно более высокой эффективностью. До недавнего времени исследования в этом направлении были сконцентрированы, прежде всего, на получении таких органических лигандов, в комплексах с которыми люминесцентные характеристики лантанидов (интенсивность, квантовый выход, время жизни) удовлетворяли бы вышеуказанному требованию. Однако в ряде работ последних лет было показано, что 4f-люминесценция может быть эффективно возбуждена также и в том случае, когда роль органического лиганда (как объекта возбуждения) выполняет металлоорганическая часть биядерного комплекса [3, 4]. При этом в качестве центрального атома этой части (кроме лантанидов) используются чаще всего d-металлы [5, 6]. Такого рода гетероядерные комплексы представляют интерес, во-первых, в теоретическом плане, поскольку на проявление спектрально-люминесцентных свойств в них влияет не только химическая природа органического лиганда, но и металл-металльной пары, что является многофакторной проблемой, которая остается пока практически неразрешенной. Во-вторых, экспериментально найдено, что f-d-комплексы характеризуются набором полезных физико-химических свойств (прежде всего, магнитных и люминесцентных), которые обуславливают перспективу их применения [7, 8]. Для получения новой информации о влиянии d-металлсодержащей части гетеробиядерных комплексов на 4f-люминесцентные свойства в работе синтезированы моно- Re^+ - и гетероядерные $\text{Re}^+ - \text{Ln}^{3+}$ -содер-

жащие трикарбонил-галогенидные комплексы.

Для образования моноядерного комплекса рения применялся пентакарбонилгалогенид рения (I) общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), полученный по разработанной нами ранее методике [9]. В качестве лиганда (L) использован 4,4'-дипиридил (4,4'-бпу) марки ч.д.а.

Методика получения соединений общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$ заключалась в следующем. 0.23 ммоль $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ (83 мг $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ или 93.4 мг $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$) смешивали с 0.66 ммоль 4,4'-дипиридила (103.0 мг) и растворяли в 30 см³ гексана. Затем нагревали в токе аргона с обратным холодильником на протяжении 6 ч. Образующиеся желто-оранжевые осадки $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$ отфильтровывались и высушивались. Выбор растворителя и молярных соотношений реагирующих веществ обусловлен данными работ [10,11], в которых представлены несколько примеров синтеза моноядерных комплексов общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$, где NN — пиридил-имин-содержащие лиганды. При проведении синтеза именно приведенные условия позволили достичь максимального выхода продукта (80—82 % мас. в пересчете на рений). Все полученные соединения растворимы в этаноле, диметилформамиде и дихлорэтаноле.

Для синтеза гетероядерных комплексов общей формулы $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 4,4'$ -бпу; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$; acac — ацетилацетон, использовались приведенные выше моноядерные комплексы рения и ацетилацетонаты лантанидов. Последние получены из оксидов этих металлов по методике [12], а гетероядерные комплексы — в соответствии с предложенной ранее методикой [10]. В частности, эквимольные количества $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$ и $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ добавлялись в смесь гептан-бензол (объемное соотношение 1:1) и раствор медленно испарялся на протяжении 14 сут. Полученные кристаллические вещества кирпичного цвета растворимы в ДМФА и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Все синтезированные комплексы очи-

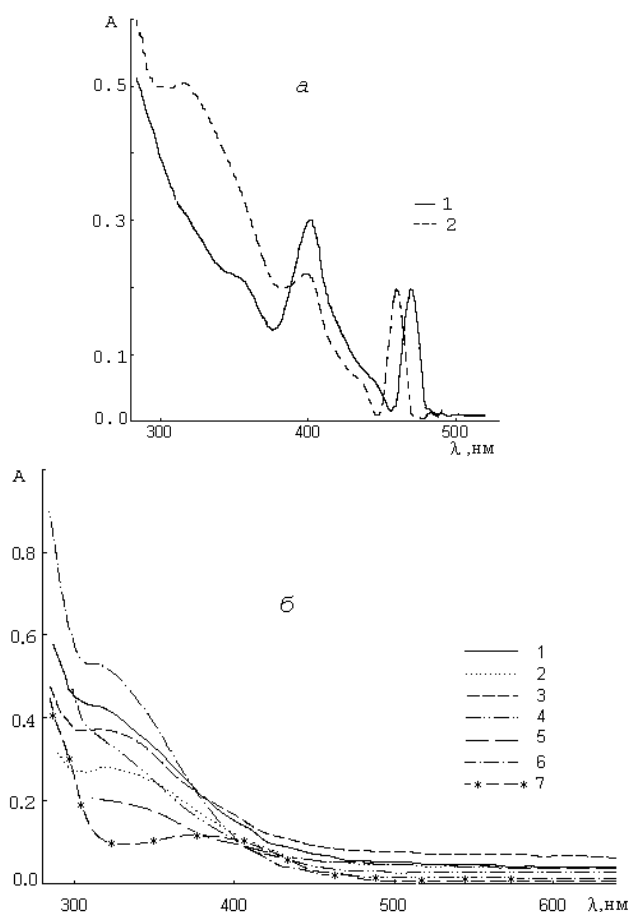


Рис. 1. Электронные спектры поглощения гомоядерных (а) и гетероядерных (б) комплексов с 4,4'-дипиридилем. а: 1 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{ClL}$, 2 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{BrL}$; б: 1 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br(L)Yb}(\text{acac})_3$, 2 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br(L)Eu}(\text{acac})_3$, 3 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl(L)Gd}(\text{acac})_3$, 4 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl(L)Nd}(\text{acac})_3$, 5 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br(L)Gd}(\text{acac})_3$, 6 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl(L)Yb}(\text{acac})_3$, 7 — $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br(L)Nd}(\text{acac})_3$. $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

щены и идентифицированы с помощью методов элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии.

На основании полученных данных, а также, учитывая уже имеющиеся сведения о трикарбонилгалогенидах Re^+ [13], можно сделать вывод о том, что в соответствующих гетероядерных комплексах ($\text{Re:Ln} = 1:1$) 4,4'-дипиридил играет роль мостикового лиганда, одним своим донорным атомом азота координируясь с рением, другим — с лантанидом.

В спектрах поглощения гомоядерных комплексов (рис. 1, а) наблюдаются два выраженных максимума — около 400 нм и в области 460—470 нм, которые приписываются переносу заряда с металла на лиганд в трискарбонильных комплексах Re^+ [13]. В спектрах гетероядерных комплек-

сов (рис. 1, б) длинноволновый максимум практически полностью исчезает, а коротковолновый претерпевает значительный гипсохромный сдвиг, что свидетельствует о существенно иной симметрии рений-лантанидных комплексов.

Спектры люминесценции записывали на спектрометре СДЛ-1 (источники возбуждения — Hg-лампа ДРШ-250 со светофильтром ($\lambda = 365$ нм) и азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм) в диметилформамиде при 295 К. Возбуждение при $\lambda = 337$ нм приводит к слабой молекулярной люминесценции (максимум при 620—622 нм) гомоядерных $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X(L)}$ комплексов, которая в гетероядерных $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X(L)Nd}(\text{acac})_3$ и $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X(L)Yb}(\text{acac})_3$ комплексах почти полностью исчезает, в то же время в $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X(L)Eu}(\text{acac})_3$ и $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X(L)Gd}(\text{acac})_3$ она остается неизменной. Кроме того, спектры возбуждения 4f-люминесценции комплексов $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X(L)Nd}(\text{acac})_3$ и $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X(L)Yb}(\text{acac})_3$ совпадают со спектрами их поглощения. Оба эти обстоятельства свидетельствуют о том, что перенос энергии возбуждения от рений-содержащей части молекулы через ее триплетное

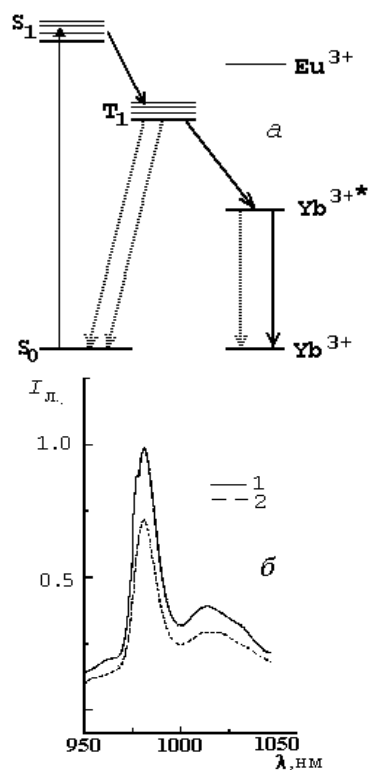


Рис. 2. Схема процесса сенсibilизации 4f-люминесценции в гетероядерных комплексах (а) и спектры люминесценции комплексов $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X(L)Yb}(\text{acac})_3$ (б). $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль, ДМФА, 295 К.

состояние (13900 см^{-1} [14]) происходит только в случае иттербий- и неодим-содержащих гетероядерных комплексов, поскольку эти два иона имеют низкорасположенные резонансные уровни (рис. 2, а). Тем не менее, 4f-люминесценцию неодима нам зарегистрировать не удалось, что связано, вероятно, со значительным тушением ее высокочастотными колебаниями СН- и ОН-групп (как растворителя, так и лигандов). В случае рений-иттербиевых комплексов наблюдается люминесценция в ближней ИК-области спектра с максимумом при 979 нм (рис. 2, б), время жизни которой составляет 1.1 и 0.9 мкс для хлор- и бром-производных соответственно. Следует подчеркнуть, что сам этот факт подтверждает образование гетероядерного комплекса, поскольку специфическая спектроскопия ионов Yb^{3+} не дает возможности регистрировать люминесцентный сигнал как неорганических солей, так и большинства β -дикетонатов, в частности, ацетилацетоната иттербия [15].

Что касается люминесценции ионов гадолиния и европия в рассматриваемых гетероядерных комплексах, то реализоваться она не может вследствие высокорасположенных резонансных уровней этих ионов — при 32100 и 17300 см^{-1} соответственно (рис. 2, а).

Таким образом, из всего ряда изученных гетероядерных ($\text{Re}^+ - \text{Ln}^{3+}$) трикарбонил-галогенидных комплексов 4f-люминесценция наблюдается только в случае Yb^{3+} . Ее интенсивность и время жизни сопоставимы с таковыми для ранее изученных [16] комплексов этого элемента. Полученные результаты позволяют, во-первых, рассматривать рений-содержащую часть комплекса в качестве сенситизатора люминесценции ионов лантанидов в ИК-области, во-вторых, оптимизируя в дальнейшем химическую природу такого рода "ренийевого хромофора", можно рассчитывать на получение более эффективного люминесцентного сигнала.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано моноядерні комплекси загальної формули $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$, де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 4,4'$ -bpy (4,4'-дипіридил) та гетероядерні комплекси загаль-

ної формули $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$; acac — ацетилацетон. Комплекси охарактеризовано методами абсорбційної і люмінесцентної спектроскопії. У гетероядерних ітербій-вмісних комплексах зареєстровано 4f-люмінесценцію йонів Yb^{3+} .

SUMMARY. The mononuclear complexes with general formula $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})$, where $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 4,4'$ -bpy (4,4'-dipyridyl) and heteronuclear complexes with general formula $\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}(\text{L})\text{Ln}(\text{acac})_3$, where $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$; acac — acetylacetone have been synthesized. The complexes have been characterized by methods of absorption and luminescent spectroscopy. In heteronuclear ytterbium containing complexes the 4f-luminescence of Yb^{3+} ions was registered.

1. Bunzli J.-C. G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. -2005. -34. -P. 1048—1077.
2. Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H. // Coord. Chem. Rev. -2002. -226. -P. 227—234.
3. Shavaleev N.M., Moorcraft L.P., Pope S.J.A. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -2003. -P. 1134, 1135.
4. Klink S.I., Keizer H., Hofstraat H.W. et al. // Synth. Metals. -2002. -127. -P. 213—216.
5. Coppo P., Duati M., Kozhevnikov V.N. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. -2005. -44. -P. 1806—1810.
6. Pope S.J.A., Benjamin J.C., Faulkner S., Laye H. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2005. -P. 1482—1490.
7. Gunnlaugsson T., Leonard J.P. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -2005. -P. 3114—3131.
8. Gawryszewska P., Sokolnicki J., Legendziewicz J. // Coord. Chem. Rev. -2005. -249. -P. 2489—2509.
9. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -4. -С. 33—35.
10. Shaveleev N.M., Bell Z.R., Accorsi G., Ward M.D. // Inorg. Chim. Acta. -2003. -351. -P. 159—166.
11. Smothers W.K., Wrighton M.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1982. -105, № 4. -P. 1067—1069.
12. Richardson M.F., Wagner W.F., Sands D.E. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1968. -30. -P. 1275—1289.
13. Pope S.J.A., Benjamin J.C., Faulkner S. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -2004. -P. 1550, 1551.
14. Dominey R.N., Hauser B., Hubbard J., Dunham J. // Inorg. Chem. -1991. -30, № 12. -P. 4754—4760.
15. Полужетов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина С.В., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
16. Korovin Yu., Rusakova N. // Rev. Inorg. Chem. -2001. -21, № 3—4. -P. 299—329.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск
Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 20.10.2006

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ CrO_3 , MoO_3 И WO_3 В РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧЕЙ

Методом изотермического насыщения изучена растворимость оксидов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в щелочных расплавах в температурном интервале 673—873 К. Рассчитаны термодинамические параметры взаимодействия указанных оксидов с расплавами гидроксидов щелочных металлов. Установлено, что с ростом температуры расплава растворимость изученных оксидов увеличивается. Показано существование взаимосвязи между величинами растворимости и температурой плавления растворенного вещества.

Ионные расплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Среди этого класса жидкостей особое место занимают расплавы гидроксидов щелочных металлов, что обусловлено их невысокими температурами плавления, низкой вязкостью, плотностью и высокой химической активностью [1]. Расплавы МОН (где $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$) и низкотемпературные смеси на их основе с солями находят широкое применение в металлургии (рафинирование свинца, олова, индия и др.), очистке литей от керамики, термохимической обработке поверхностей. Хром, молибден и вольфрам входят в состав коррозионно-стойких конструкционных сталей, которые используют в промышленных установках, контактирующих со щелочными расплавами. Поэтому изучение поведения этих металлов и их оксидов в таких средах, а также взаимодействие со щелочью имеет не только научный, но и практический интерес. Химия и электрохимия взаимодействия Cr , Mo , W со щелочами изучены достаточно подробно и описаны в ряде обзорных работ [1, 2]. Отмечено, что данные металлы в процессе коррозии покрываются пленкой оксидов. Однако поведение оксидов в этих электролитах, а также их растворимость в литературе не описаны.

В данной работе представлены результаты исследования растворимости оксидов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в расплавах гидроксидов лития, натрия и калия.

Растворимость оксидов CrO_3 , MoO_3 , WO_3 изучена в расплавах LiOH , NaOH , KOH в температурном интервале 673—873 К. Опыты проводили методом изотермического насыщения по методике, описанной ранее в работе [3]. Для экспериментов использовали щелочи квалификации ч.д.а., предварительно обезвоженные при температуре 700—750 К. В подготовленных таким образом щелочах, по данным термогравиметрического анализа (дериватограф Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдей), концентрация остаточной воды составляет 0.02, 0.08 и 0.02 % для NaOH , KOH

и LiOH соответственно. По результатам титриметрического анализа, содержание карбонатов составляет 0.95, 0.97, 0.90 % соответственно в гидроксиде натрия, калия и лития. Концентрацию оксидов хрома, молибдена и вольфрама в расплаве определяли по содержанию в них металлов методами фотоколориметрии и атомно-абсорбционной спектрометрии [4—6]. Расхождение в результатах параллельных экспериментов составляло не более 2.5—3.0 %. Экспериментальные данные по растворимости оксидов представлены на рис. 1.

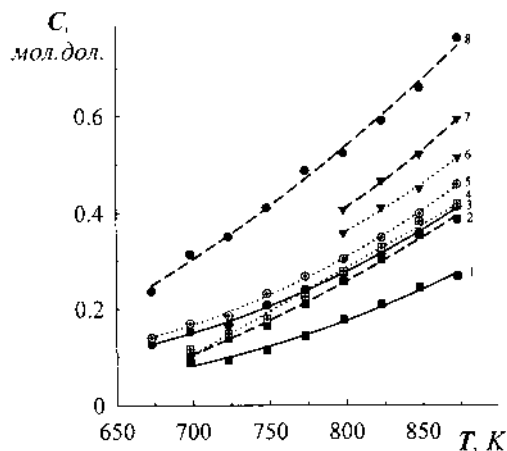


Рис. 1. Растворимость оксидов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в расплавленных щелочах: 1 — $\text{KOH}-\text{CrO}_3$; 2 — $\text{KOH}-\text{MoO}_3$; 3 — $\text{NaOH}-\text{CrO}_3$; 4 — $\text{KOH}-\text{WO}_3$; 5 — $\text{NaOH}-\text{MoO}_3$; 6 — $\text{LiOH}-\text{MoO}_3$; 7 — $\text{LiOH}-\text{WO}_3$; 8 — $\text{NaOH}-\text{WO}_3$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что растворимость оксидов CrO_3 , MoO_3 и WO_3 с ростом температуры возрастает. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью $\ln C = A - B/T$ (C — концентрация MO_3 , мол. дол.) (табл. 1).

Известно, что в случае идеального раствора зависимость растворимости вещества в расплавах при различных температурах описывается урав-

Т а б л и ц а 1

Температурная зависимость растворимости оксидов CrO_3 , MoO_3 , WO_3 в расплавах щелочей

Система	Уравнение	Система	Уравнение
NaOH—CrO_3	$\ln C = 3.05 - 3459.6/T$	KOH—MoO_3	$\ln C = 4.33 - 4573.1/T$
KOH—CrO_3	$\ln C = 3.53 - 4213.8/T$	LiOH—WO_3	$\ln C = 3.11 - 3305.7/T$
LiOH—MoO_3	$\ln C = 3.45 - 3477.5/T$	NaOH—WO_3	$\ln C = 3.15 - 3459.6/T$
NaOH—MoO_3	$\ln C = 3.42 - 4573.2/T$	KOH—WO_3	$\ln C = 4.41 - 4573.1/T$

нением Шредера–Ле-Шателье [7]:

$$\ln C = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

где C — концентрация растворенного вещества, мол.дол.; $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления растворенного вещества, кДж·моль⁻¹; $T_{\text{пл}}$ — температура его плавления, К.

Однако на практике наблюдается отклонение от зависимости (1), которое тем больше, чем сильнее раствор отклоняется от идеального поведения. С другой стороны, температура плавления вещества и его теплота плавления связаны эмпирическим уравнением [8]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 25(\pm 4) \cdot T_{\text{пл}} \approx 3R \cdot T_{\text{пл}}, \quad (2)$$

которое, согласно [8], может быть применено ко “всем” неорганическим веществам. Причем отклонение от уравнения (2) для отдельных представителей не превышает 17 % [8]. Тогда уравнение (1) с учетом (2) примет вид:

$$\ln C = 3T_{\text{пл}} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right) = 3 - 3 \frac{T_{\text{пл}}}{T}, \quad (3)$$

а его частные производные:

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_{T_{\text{пл}}} = -3 \frac{T_{\text{пл}}}{T^2}; \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{\text{пл}}} \right)_T = -\frac{3}{T}. \quad (5)$$

Величина $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_{T_{\text{пл}}}$ из уравнения (4) предсказывает возрастание растворимости оксида с повышением температуры расплава–раствора, что и наблюдается в наших экспериментах (см. рис. 1).

А величина $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{\text{пл}}} \right)_T$ из уравнения (5) показывает,

как должна изменяться растворимость с изменением температуры плавления растворенного вещества.

Известно, что оксиды хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) образуют соли со щелочами [9]. Анализируя эти данные, результаты термодинамических расчетов (табл. 2), а также данные рентгенофазового анализа насыщенных растворов–расплавов, можно сделать

вывод, что в случае избытка щелочи образуются соли вида $\text{M}_2\text{M}'\text{O}_4$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$, по схеме:



Кроме этого, ранее [3, 10] нами было показано, что в подобных системах щелочной расплав–оксид металла, обладающий кислотными свойствами, растворимость последнего определяется свойствами продукта взаимодействия. Поэтому растворимость оксидов хрома, молибдена и вольфрама определяется свойствами хроматов, молибдатов и вольфраматов, которые образуются в системе расплав–оксид.

Т а б л и ц а 2

Температурная зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔG_T^0) реакции (6)

Система	ΔG_T^0 (кДж·моль ⁻¹) при T , К			
	298	600	700	800
NaOH—CrO_3	200.935	237.148	244.035	251.236
KOH—CrO_3	255.881	284.943	290.632	293.107
NaOH—MoO_3	222.254	194.475	199.731	208.740
NaOH—WO_3	143.389	174.750	182.379	189.419

Исходя из этого для построения зависимости растворимости от температуры плавления (T , К) были использованы данные для соответствующих солей [8]: Na_2CrO_4 — 1067, K_2CrO_4 — 1246, Li_2MoO_4 — 976, Na_2MoO_4 — 961, K_2MoO_4 — 1199, Na_2WO_4 — 1018, K_2WO_4 — 1196. Полученные зависимости представлены на рис. 2.

Значения $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{\text{пл}}} \right)_T$ для температур 723, 773, 873 К,

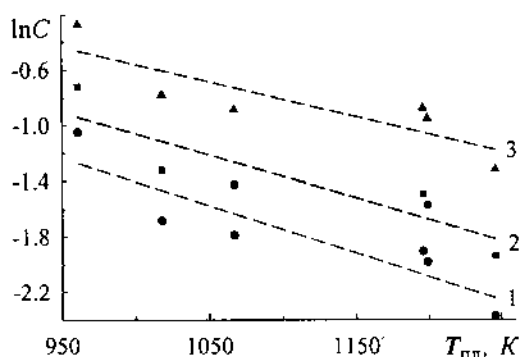


Рис. 2. Зависимость растворимости оксидов хрома, молибдена и вольфрама в расплавах щелочей от температуры плавления растворенного вещества: 1 – 723; 2 – 773; 3 – 873 К.

Т а б л и ц а 3

Значения $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{\text{пл}}}\right)_T$ для растворов CrO_3 , MoO_3 , WO_3 в щелочных расплавах

T , К	Расчет по уравнению (5)	Эксперимент
723	-0.0042	-0.0037
773	-0.0039	-0.0033
873	-0.0034	-0.0029

рассчитанные по уравнению (5) и по экспериментальным данным растворимости изученных оксидов, представлены в табл. 3.

Как видно из приведенных данных, с ростом температуры плавления растворенного вещества его содержание в насыщенном расплаве-растворе снижается. Наблюдаемое отклонение расчетных и экспериментальных значений $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T_{\text{пл}}}\right)_T$ объясняется отклонением раствора от идеального.

Таким образом, установлено, что с ростом температуры раствора растворимость оксидов хро-

ма (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) в расплавленных щелочах возрастает. Показана взаимосвязь растворимости оксидов и температуры плавления растворенного вещества.

РЕЗЮМЕ. Методом ізотермічного насичення вивчено розчинність оксидів хрому (VI), молибдену (VI) та вольфраму (VI) в лужних розплавах в температурному інтервалі 673—873 К. Розраховано термодинамічні параметри взаємодії вказаних оксидів з розплавами гідроксидів лужних металів. Встановлено, що із збільшенням температури розплаву розчинність вказаних оксидів зростає. Показано, що існує взаємозв'язок між значеннями розчинності та температурою топлення розчиненої речовини.

SUMMARY. Solubility of chromium (VI), molybdenum (VI) and tungsten (VI) oxides in molten alkali at temperature range 673—873 K has been investigated by method of isothermal saturation. Thermodynamic parameter of interaction of CrO_3 , MoO_3 and WO_3 with molten alkali hydroxides has been calculated. It was determined that temperature of melts are increased the solubility of oxides are growth. It was shown that the solubility data correlate with molten point of dissolved substance.

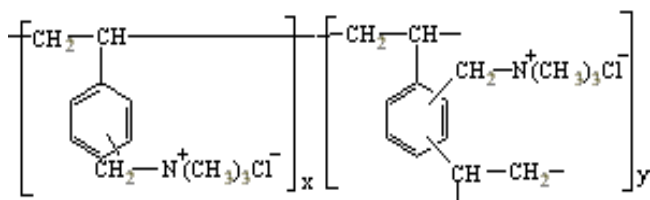
1. Зарубицкий О.Г. Очистка отливок в щелочных расплавах. -М.: Металлургия, 1981.
2. Зарубицкий О.Г., Дмитрук Б.Ф., Минец Л.А. // Электрохимия ионных расплавов. -К.: Наук. думка. 1979. -С. 39—63.
3. Скрипун И.Н., Зарубицкий О.Г., Бильченко М.Н. // Расплавы. -2001. -№ 2. -С. 67—74.
4. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. -М.: Наука, 1979.
5. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. -М.: Наука, 1962.
6. Бусев А.И., Иванов А.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. -М.: Наука, 1976.
7. Куреев А.В. Курс физической химии. -М.: Химия, 1975.
8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
9. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы, ч. 4. -Л.: Наука, 1988.
10. Скрипун И.Н., Зарубицкий О.Г. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 5. -С. 17—19.

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ ГРУППАМИ

Осуществлено химическое закрепление пропилтриэтил- и бензилтриметиламмоний хлоридных групп в поверхностном слое кремнезема с использованием реакций кватернизации и сополимеризации. С помощью ИК-спектроскопии, полного термического анализа с программируемым нагревом и химического анализа поверхностных соединений установлено строение поверхности синтезированных органокремнеземов. Установлено, что термическая деструкция адсорбентов с привитыми четвертичными аммониевыми группами имеет ступенчатый характер и начинается с разрушения функциональных групп. Продемонстрирована высокая химическая устойчивость синтезированных кремнеземных адсорбентов.

Ранее [1, 2] нами была изучена возможность протекания на поверхности высокодисперсного кремнезема химических реакций кватернизации (взаимодействие триэтиламина ТЭА с галогеналкилкремнеземами) и сополимеризации (взаимодействие винилбензилтриметиламмоний хлорида ВБТМАХ с винилкремнеземом) для прививки четвертичных аммониевых групп (ЧАГ) на поверхности кремнезема. Кремнеземы, модифицированные ЧАГ, могут найти применение в катализе, хроматографии и адсорбционных процессах благодаря их физико-химическим свойствам [3] и стать альтернативой набухающим полимерным анионообменным смолам. Для эффективного использования ЧАГ-содержащие кремнеземы должны иметь высокую термическую и химическую устойчивость.

Цель данной работы — сравнительное изучение термической и химической деструкции ЧАГ-содержащих кремнеземов и их полимерного аналога холастирамина:



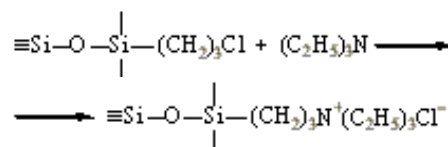
В работе использовали аморфный непористый кремнезем — аэросил А-300, термовакuumированный при 400 °С, с удельной поверхностью 300 м²/г, размером частиц (5–12)·10^{–3} мкм и концентрацией силанольных групп 1.00 ± 0.05 ммоль/г, а также холастирамин с удельной поверхностью 550 м²/г, размером частиц 0.1–0.2 мм и концентрацией ЧАГ 5.2 ± 0.3 ммоль/г.

Протекание химических реакций на поверхности кремнезема контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии (спектрофотометр ИКС-

29, ЛОМО, Россия). Полный термический анализ модифицированных кремнеземов проводили на дериватографе Q-1500 D (МОМ, Венгрия) при скорости нагрева 10 град/мин, $t = 25\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, ТГ = 500 мВ, ДТГ = 500 мВ, ДТА = 250 мВ.

Концентрацию четвертичных аммониевых групп определяли двумя способами: методом Фольгарда [4] и весовым термическим анализом [5].

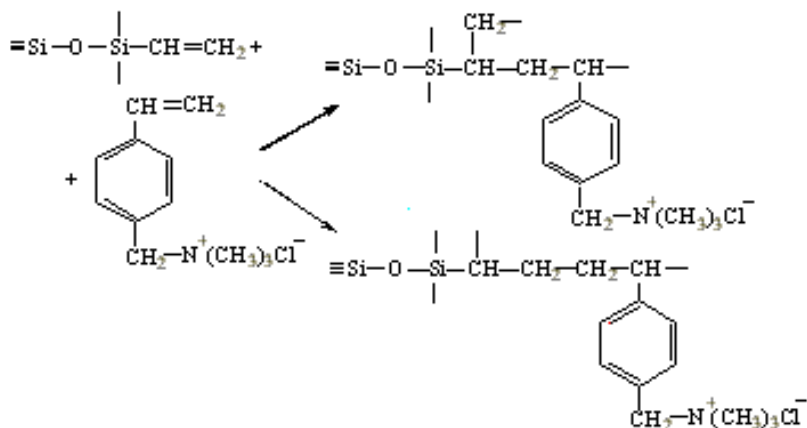
Получение ЧАГ-кремнеземных адсорбентов. Синтез кремнеземов, модифицированных ЧАГ, проводили в условиях оптимального осуществления химических реакций кватернизации и сополимеризации [6]. Кремнеземный адсорбент с химически закрепленными пропилтриэтиламмоний хлоридными группами был получен реакцией кватернизации между хлоропропилаэросилом (концентрация хлоропропильных групп 3.3 ± 0.2 ммоль/м²) и парами ТЭА в стальном автоклаве под давлением 4.5 атм. и при 150 °С в течение 5 ч:



В ИК-спектре кремнеземного адсорбента с привитыми пропилтриэтиламмоний хлоридными группами имеются интенсивные полосы поглощения 2975, 2935 и 2885 см^{–1} валентных асимметричных и симметричных колебаний связей С–Н метильных и метиленовых групп [7] (рис. 1, спектр 3). В области 1500–1200 см^{–1} наблюдаются полосы поглощения 1460 и 1380 см^{–1}, обусловленные проявлением валентных колебаний связей С–N, а также деформационных асимметричных и симметричных колебаний связей С–Н в химически закрепленных ЧАГ.

Адсорбент с бензилтриметиламмоний хлоридными группами, закрепленными в поверхност-

ном слое кремнезема, был синтезирован реакцией сополимеризации между винилкремнеземом и ВБТМАХ (концентрация винильных групп 3.3 ± 0.2 мкмоль/м²) при мольном соотношении [винильные группы кремнезема] : [ВБТМАХ] : [2,2'-азобис-изобутиронитрил] = 1:2:0.12, температуре реакции 90–95 °С и длительности контакта 24 ч:



В ИК-спектре бензилтриметиламмонийхлоридкремнезема регистрируются полосы поглощения 3060, 3030 и 2930 см⁻¹, принадлежащие валентным колебаниям связей С–Н бензольного кольца в привитых ЧАГ и винильных групп, не принявших участия в реакции сополимеризации с ВБТМАХ [7] (рис. 2, спектр 3). Кроме того, в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения 1605 см⁻¹ валентных колебаний связи С=С остаточных ви-

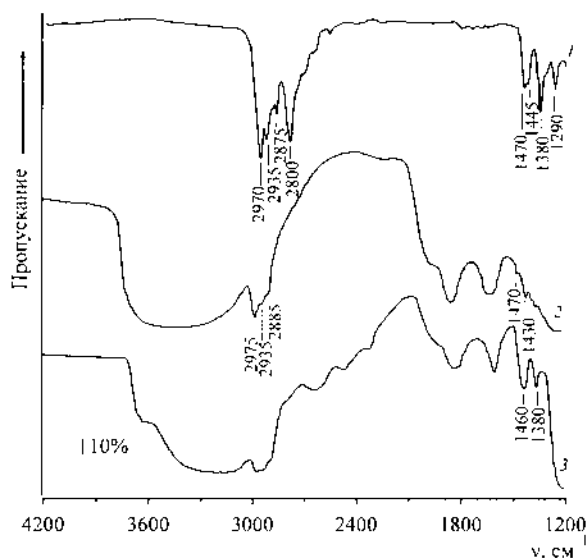


Рис. 1. ИК-спектры триэтиламина (1), хлорпропилкремнезема до (2) и после (3) взаимодействия с триэтиламином при повышенном давлении ($p = 4.5$ атм.).

нильных групп, 1510 см⁻¹ валентных колебаний связи С=С бензольного кольца, 1480 и 1410 см⁻¹ деформационных колебаний связей С–Н в химически закрепленных ЧАГ и остаточных винильных группах.

Термическая и химическая устойчивость ЧАГ кремнезема и холастирамина. На рис. 3–5 представ-

лены результаты полного термического анализа синтезированных кремнеземных адсорбентов и холастирамина. В интервале 25–150 °С наблюдается удаление физически адсорбированной воды, сопровождающееся потерей массы на кривых ТГ и ДТГ. Разрушение функциональных групп ЧАГ-содержащих адсорбентов происходит выше 200 °С.

На кривой ДТГ адсорбента, полученного реакцией кватернизации, регистрируется потеря массы при 240 °С (рис. 3, б), которой нет в исходном хлорпропилкремнеземе (рис. 3, а). Логично предположить, что это вызвано разрушением ЧАГ. Уменьшение глубины пика при 320 °С на кривой ДТГ синтезированного ЧАГ-адсорбента по сравнению с исходным хлорпропилкремнеземом составляет почти 30 %, что согласу-

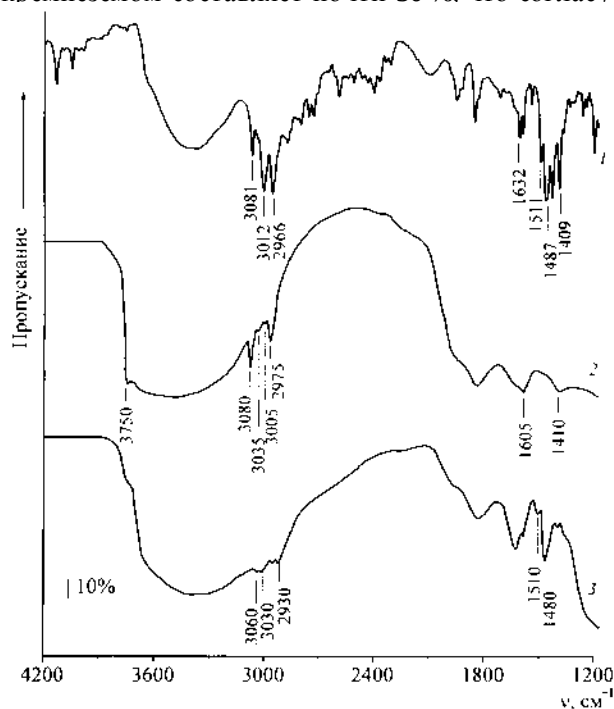


Рис. 2. ИК-спектры винилбензилтриметиламмоний хлорида (1), винилкремнезема до (2) и после (3) сополимеризации с винилбензилтриметиламмоний хлоридом.

Термическая и химическая стабильность адсорбентов с химически закрепленными четвертичными аммониевыми группами

Адсорбент	Термическая устойчивость		Химическая устойчивость		
	Содержание ЧАГ, мкмоль/м ²	T _{разруш} ЧАГ (ДТГ), °С	Содержание ЧАГ, мкмоль/м ²	Агрессивная среда	Сорбционная емкость по отношению к исходной, %
$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}^-$	0.92	240	1.01 ± 0.05	5 М НСl 25 % NH ₄ OH	86 79
$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	1.01	215	0.98 ± 0.05	5 М НСl 25 % NH ₄ OH	84 75
P*-C ₆ H ₄ CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻	5.3	240	5.2 ± 0.3	—	—

* Сополимер стирола и дивинилбензола.

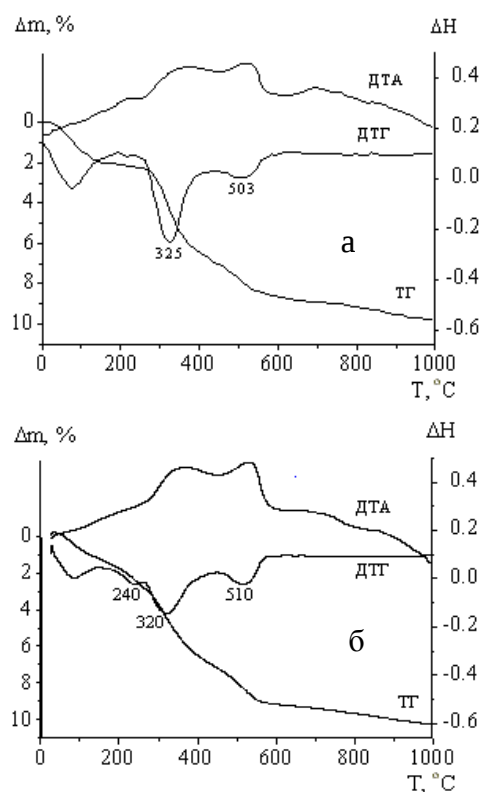


Рис. 3. Термический анализ хлоропропилкремнезема (а) и пропилтриэтиламмонийхлоридкремнезема (б).

ется с результатами химического анализа: только 1/3 часть хлоропропильных групп кремнезема принимает участие в реакции кватернизации (таблица). Экзоэффект на кривой ДТА при 503 °С обусловлен разрушением цепей метиленовых звеньев [8].

Четвертичные аммониевые группы модифици-

рованного кремнезема, полученного реакцией сополимеризации винилкремнезема и ВБТМАХ, разрушаются (кривая ДТГ) при 215 °С (рис. 4, б). Следует отметить, что термическая устойчивость бензилтриметиламмоний хлоридных групп ниже, чем ВБТМАХ: деструкция четвертичных аммониевых групп бензилтриметиламмоний хлорида происходит при 260 °С (рис. 4, а). В винилбензилтриметиламмоний хлориде стабилизации положительно заряженного атома азота ЧАГ способствует перераспределение электронной плотности в системе с сопряженными связями, которая включает винильную группу и бензольное кольцо [9]. В результате реакции сополимеризации на поверхности кремнезема стабилизация возможна лишь за счет системы сопряженных связей бензольного кольца. Как следствие, разрушение химически закрепленных на поверхности кремнезема четвертичных аммониевых групп происходит при более низких температурах. Небольшой сдвиг второго максимума на кривой ДТГ бензилтриметиламмонийхлоридкремнезема в низкотемпературную область (380 °С) по сравнению с ВБТМАХ (395 °С) может быть обусловлен наложением процессов деструкции [10] четвертичных аммониевых и винильных групп, которые не приняли участия в реакции сополимеризации (рис. 4). Последующая деструкция бензильных радикалов и метиленовых звеньев сопровождается экзоэффектом на кривой ДТА с соответствующей потерей массы (кривая ДТГ) при 588 °С (рис. 4, б).

Подобный характер термодеструкции наблюдается для холастирамина с функциональными четвертичными аммониевыми группами такого же строения, как у бензилтриметиламмонийхлоридкремнезема. Термическое разрушение холастир-

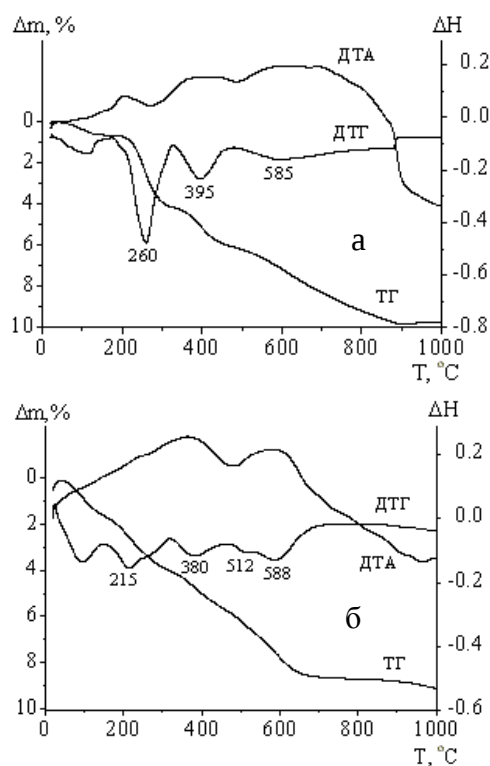


Рис. 4. Термический анализ винилбензилтриметиламмоний хлорида (а) и бензилтриметиламмонийхлорид-кремнезема (б).

амин проявится в виде трех экзоэффектов (кривая ДТА), сопровождающихся потерей массы (кривая ДТГ) при 240, 370 и 520 °C (рис. 5). Полученные результаты полного термического анализа позволяют сделать вывод о том, что деструкция холептирамина протекает путем отщепления сначала соли триметиламина с HCl при 240 °C, а затем разрушения стирол-дивинилбензольной матрицы, сопровождающегося потерей массы при 370 и 520 °C. Таким образом, по термической устойчивости синтезированные ЧАГ-содержащие кремнеземы не уступают холептирмину.

Химическую устойчивость синтезированных адсорбентов определяли, как описано в работе [11]. Для этого навески кремнезема приводили в контакт с 5 М раствором HCl (или 25 %-м раствором NH_4OH), выдерживали при 100 °C в течение 1 ч (или при 20 °C в течение 24 ч). После этого отделяли твердую фазу от растворов, промывали водой (50 мл×10), переводили адсорбенты в Cl-форму и определяли емкость путем титрования хлорид-ионов. Полученные результаты представлены в таблице. Синтезированные кремнеземные адсорбенты имеют высокую химическую устойчивость: их сорбционная емкость практи-

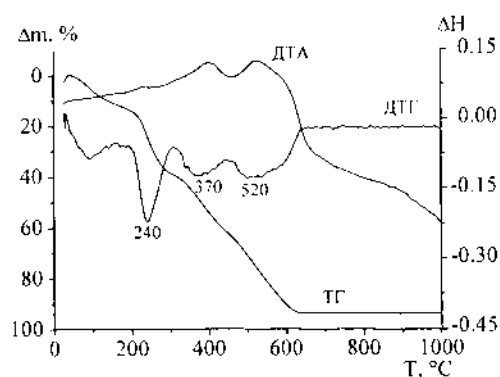


Рис. 5. Термический анализ холептирамина.

чески не уменьшается после контакта с растворами 5 М HCl и 25 % NH_4OH .

Кремнеземы, модифицированные ЧАГ, были протестированы нами как адсорбенты-секвестранты желчной (холевой) кислоты, которая является одним из основных продуктов распада холестерина. Установлено, что химическое закрепление четвертичных аммониевых групп на поверхности кремнезема приводит к значительному улучшению основных параметров адсорбции холевой кислоты по сравнению с полимерным аналогом холептирином [12].

РЕЗЮМЕ. Здійснено хімічне закріплення пропілтриетил- і бензилтриметиламмоній хлоридних груп у поверхньому шарі кремнезему з використанням реакцій кватернізації та кополімеризації. За допомогою ІЧ-спектроскопії, повного термічного аналізу з програмованим нагріванням і хімічного аналізу поверхневих сполук встановлено будову поверхні синтезованих органокремнеземів. Встановлено, що термічна деструкція адсорбентів з прищепленими четвертинними амонієвими групами має ступеневий характер і починається з руйнування функціональних груп. Продemonстровано високу хімічну стійкість синтезованих кремнеземних адсорбентів.

SUMMARY. Chemical immobilization of propyltriethylammonium chloride groups on the surface layer of silica has been carried out by means of quaternization and copolymerization reactions. Surface structure of synthesized organosilicas has been established by IR spectroscopy, thermal gravimetric analysis with programmed heating and chemical analysis of surface compounds. It is established that thermal destruction of QAG-containing adsorbents occurs step by step and it begins from decomposition of quaternary ammonium groups. High chemical stability of the synthesized silica adsorbents is shown.

1. Белякова Л.А., Варварин А.М., Роук Н.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 3. -С. 40—44.

2. Roik N.V., Belyakova L.A., Varvarin A.M. // Functional Mater. -2006. -13, № 3. -Р. 54—65.
3. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
4. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. -Київ: Вищ. шк., 1974.
5. Belyakova L.A., Varvarin A.M., Lyashenko D.Yu., Khora O.V. // Adsorption Sci. and Technol. -2005. -23, № 9. -Р. 703—719.
6. Роїк Н.В. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2006.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Белякова Л.А., Тертых В.А., Бортун А.И. // Хим. технология. -1987. -№ 2. -С. 3—10.
9. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. -Л.: Химия, 1968.
10. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. -М.: Наука, 1964.
11. Салдадзе К.М., Панков А.Б., Титов В.С. Ионобменные высокомолекулярные соединения. -М.: Госхимиздат, 1960.
12. Roik N.V., Belyakova L.A. // Russian J. Phys. Chem. -2006. -80, № 7. -Р. 1105—1110.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 26.09.2006

УДК 541.124 : 541.128

А.И. Трипольский, П.Е. Стрижак

ВЛИЯНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ СО

Изучено влияние морфологии нанесенных катализаторов на кинетические параметры гетерогенно-каталитического процесса. Установлена взаимосвязь предэкспоненциального множителя константы скорости лимитирующей стадии реакции и фрактальной размерности распределения активного компонента на поверхности носителя. Полученные закономерности проиллюстрированы на примере гетерогенно-каталитического гидрирования монооксида углерода на нанесенных переходных металлах.

Основная характеристика катализатора — удельная каталитическая активность — зависит от химического состава катализатора и его морфологии. Структура поверхности катализаторов достаточно сложна для моделирования ее в рамках простой евклидовой геометрии. В последнее время такие сложные геометрические структуры, какими являются гетерогенные катализаторы, удается достаточно эффективно описать с применением фрактальной геометрии [1, 2]. При этом показано, что скорость химической реакции W линейно зависит от размера реагента R : $W=kR^{D_f-3}$ [1]. В этом уравнении D_f — фрактальная размерность катализатора при протекании процесса в кинетической области. Влияние фрактальной размерности катализатора на кинетику реакции, осложненной процессами массопереноса внутри зерна, рассмотрено в работе [3].

Для создания максимальной реакционной поверхности каталитически активные компоненты наносят на “инертный” носитель. В этом случае, если процесс не осложнен диффузией реагентов, структура поверхности носителя не должна оказывать заметного воздействия на скорость реак-

ции. Влияние активного компонента на скорость каталитического процесса будет определяться его химической природой и размером его частиц. В зависимости от дисперсного состояния активного компонента может изменяться реакционная способность его поверхностных атомов [4].

Настоящая работа посвящена описанию теоретического подхода, позволяющего учесть влияние морфологии катализатора, выраженной количественно с помощью фрактальной размерности D_f на некоторые кинетические параметры процесса. Справедливость полученных теоретических зависимостей иллюстрируется на примере кинетики гетерогенно-каталитической реакции гидрирования монооксида углерода в присутствии кобальта и никеля, нанесенных на различные носители.

Кинетические измерения проводили при атмосферном давлении проточно-циркуляционным методом, подробно описанном в работах [5, 6]. Для всех исследованных катализаторов по температурной зависимости скорости реакции были определены эффективные энергии активации. Величины удельной поверхности металла были расчи-

таны по хемосорбции кислорода в импульсном хроматографическом режиме, средний размер частиц металла — по адсорбционным данным исходя из предположения, что они представляют собой кубики, одна грань которых экранирована носителем. Значения некоторых кинетических и физико-химических параметров нанесенных катализаторов приведены в таблице.

Удельная каталитическая активность (W) и средний размер (d) частиц металлов Co и Ni, нанесенных на различные носители при составе реакционной смеси: $P_{CO}=20$, $P_{H_2}=50$ кПа

№ п/п	Катализатор	E_e , кДж/моль	$W \cdot 10^7$, моль/м ² ·с	d , нм
Кобальт				
1	BeO	87	5.5	18
2	Al ₂ O ₃	74	4.3	6
3	SiO ₂	114	52.0	38
4	Cr ₂ O ₃	58	5.3	15
5	ZrO ₂	98	8.4	33
6	MgO	24	1.0	3
Никель				
1	BeO	83	27	21
2	SiO ₂	91	3.2	6
3	Cr ₂ O ₃	84	1.9	12
4	ZrO ₂	73	262	97
5	Al ₂ O ₃	78	11.4	2.4

При измерении активности катализаторов скорость процесса относят к единице активной поверхности контакта, которую вычисляют по данным хемосорбции различных веществ (H₂, O₂, CO и т.п.), выполняющих роль “щупа” поверхности. Найденная таким образом величина S_0 является поверхностью, измеренной “щупом” с линейным размером r_0 (r_0 — размер адсорбционного комплекса “щупа”). В свою очередь скорость каталитической реакции линейно зависит от числа активных центров с линейным размером R . Если поверхность активного компонента характеризуется фрактальностью, площадь его поверхности должна зависеть от линейного размера r щупа, которым измерялась поверхность. Согласно определению фрактальной размерности, для величины поверхности активного компонента должно выполняться следующее соотношение [7]:

$$S(r) = S_0(r/r_0)^{2-D_f}, \quad (1)$$

где D_f — фрактальная размерность, которая в

данном случае определяет чувствительность поверхностного процесса к изменению размера частиц активного компонента. Для фракталов понятие “площадь поверхности” неоднозначно и зависит от методики измерения. Уравнение (1) устанавливает количественную зависимость величины удельной поверхности, обладающей фрактальными свойствами, от размера молекул используемых адсорбированных газов.

Реальное высокодисперсное твердое вещество состоит из частиц, размеры которых отвечают некоторому диапазону значений, то есть характеризуются определенным распределением частиц по размерам. Следовательно, удельная поверхность системы, состоящей из частиц подобной формы, равна сумме поверхности всех частиц, что в пределе выражается уравнением:

$$S = f \int_{r_1}^{r_2} \varphi(r) r^2 dr, \quad (2)$$

где f — коэффициент, зависящий от формы частиц и их числа, отнесенного к единице массы активного компонента; $\varphi(r)$ — функция плотности распределения частиц по размерам; r_1 и r_2 — минимальный и максимальный линейные размеры частиц. Функция плотности распределения $\varphi(r)$ в указанных пределах нормирована на единицу:

$$\int_{r_1}^{r_2} \varphi(r) dr = 1. \quad (3)$$

Обычно в реальных нанесенных катализаторах распределение высокодисперсного компонента не подчиняется нормальному распределению [8, 9]. Плотность функции распределения, как правило, сильно асимметрична, и наиболее вероятное значение r_m близко к r_1 (рис. 1). Учитывая приближенный характер фрактальной модели структуры и распределения активного компонента нанесенного катализатора, можно принять следующую функцию плотности распределения [7, 9]:

$$\varphi(r) = \alpha r^{-1-D_f}. \quad (4)$$

Исходя из того, что $r_1, r_m \ll r_2$, верхний предел интегрирования r_2 в уравнениях (2) и (3) можно заменить на бесконечность. Тогда поверхность всех частиц размером больше r равна:

$$S = f\alpha \int_r^{\infty} r^{-1-D_f} \cdot r^2 dr = \frac{f\alpha}{(D_f-2)} \cdot r^{2-D_f}. \quad (5)$$

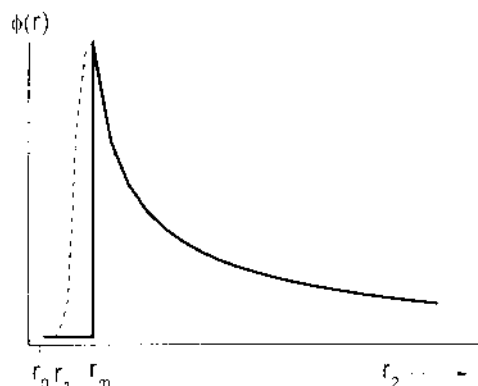


Рис. 1. График функции плотности распределения частиц согласно уравнению (4). Пунктиром обозначена неучтенная область реального распределения частиц.

С учетом сделанных допущений равенство уравнений (1) и (5) дает:

$$f\alpha = (D_f - 2)S_0 r_0^{D_f - 2} \quad (6)$$

С другой стороны, из уравнений (3) и (4) следует, что

$$\alpha = D_f r_m^{D_f}. \quad (7)$$

Тогда для коэффициента f получаем следующее выражение:

$$f = \left(1 - \frac{2}{D_f}\right) \frac{S_0}{r_0^2} \cdot \left(\frac{r_0}{r_m}\right)^{D_f}. \quad (8)$$

Средний линейный размер частиц можем найти как математическое ожидание, определяемое выражением:

$$\langle r \rangle = \int_{r_0}^{\infty} r \phi(r) dr = \frac{\alpha r_m^{1-D_f}}{(D_f - 1)} = \frac{D_f}{D_f - 1} r_m. \quad (9)$$

Полученное соотношение связывает фрактальную размерность D_f , дисперсность частиц $\langle r \rangle$ и значение r_m . Тогда выражение для фрактальной размерности примет вид:

$$D_f = \frac{\langle r \rangle}{\langle r \rangle - r_m} = \frac{1}{1 - r_m / \langle r \rangle}. \quad (10)$$

Поскольку фрактальная размерность изменяется в пределах $2 \leq D_f \leq 3$, интервал изменения среднего размера частиц для различных нанесенных катализаторов определяется следующим выражением: $1.5r_m \leq \langle r \rangle \leq 2r_m$. Естественно, параметр r_m для различных систем не является фиксированной величиной и зависит от способа приготовления катализатора.

На практике средний размер частиц $\langle r \rangle$ определяют на основании измеренной с помощью специфической хемосорбции величины удельной поверхности катализатора S_0 . Обозначим такой средний размер частиц как d . При вычислении этой величины частицы представляют чаще всего в виде кубиков или сфер. Тогда d является либо ребром куба, либо диаметром сферы и рассчитывается по следующей формуле:

$$d = \frac{\beta}{S_0 \rho}, \quad (11)$$

где ρ — плотность частицы; S_0 — площадь поверхности активного компонента; β — коэффициент пересчета, учитывающий форму модели частиц (для кубической формы $\beta=5$, для шара $\beta=3$). Если поверхность дисперсного вещества катализатора обладает фрактальными свойствами, средний размер частиц $\langle r \rangle$, согласно уравнениям (11) и (5)–(8), можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{\beta}{S \cdot \rho} = \frac{\beta(D_f - 2)}{\rho f \alpha} r_m^{D_f - 2} = \\ &= \left(\frac{r_m}{r_0}\right)^{D_f - 2} \cdot \frac{\beta}{S_0 \cdot \rho} = d \left(\frac{r_m}{r_0}\right)^{D_f - 2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Это уравнение связывает истинный средний размер частиц активного компонента нанесенного катализатора $\langle r \rangle$ с величиной d , полученной из опытных данных по хемосорбции. С ростом размера “щупа” (r_0) средний размер частиц закономерно уменьшается тем сильнее, чем больше фрактальная размерность D_f . С учетом полученного, уравнение (10) примет следующий вид:

$$D_f = \frac{1}{1 - r_m / \langle r \rangle} = \frac{1}{1 - r_0^{D_f - 2} / (r_m^{D_f - 3} d)}. \quad (13)$$

Для установления количественной взаимосвязи между дисперсностью активного компонента и скоростью гетерогенно-каталитического процесса рассмотрим взаимосвязь фрактальной размерности поверхности катализатора с кинетикой гетерогенно-каталитической реакции. Константа скорости реакции определяется Аррениусовской зависимостью:

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (14)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Согласно методу переходного состояния при-

менительно к поверхностным реакциям, предэкспоненциальный множитель константы скорости определяется выражением:

$$k_0 = \chi GL \frac{kTe}{h} e^{\Delta S^*/R}, \quad (15)$$

где χ — трансмиссионный коэффициент; L — число элементарных площадок на единице поверхности катализатора; G — число возможных положений активированного комплекса; kT — произведение постоянной Больцмана на температуру; h — постоянная Планка; S^* — энтропия активации соответственно.

В ряду нанесенных катализаторов различной химической природы для одной и той же реакции энтропия активации ΔS^* приблизительно постоянна [10], что связано со сходством строения активированного комплекса. Следовательно, различия в величинах предэкспоненциального множителя для различных катализаторов должны быть связаны с геометрическим фактором. На более крупных частичках активного компонента вероятность существования сложных активных центров выше, чем на мелких. Тогда величина L в уравнении (15) должна зависеть от распределения частиц по размерам и, следовательно, от фрактальной размерности D_f .

Величина предэкспоненциального множителя константы скорости была бы постоянной величиной для однотипных катализаторов только в том случае, если бы в качестве “щупа” для измерения поверхности использовали один и тот же активированный комплекс. Обозначим такой предэкспоненциальный множитель k_{0R} . Тогда с учетом уравнения (1) получим:

$$k_{0R} = k_0 \frac{S_0}{S} = k_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^{2-D_f}, \quad (16)$$

где R — линейный размер активированного комплекса. Уравнение (16) можно представить следующим образом:

$$\ln k_0 = \ln k_{0R} + (D_f - 2) \ln(r_0/R). \quad (17)$$

Из этого уравнения следует, что логарифм предэкспоненциального множителя линейно уменьшается (поскольку $r_0 < R$) с ростом фрактальной размерности поверхности активного компонента. Уравнения (10) и (17) можно записать так:

$$\ln k_0 = A - BD_f = A - \frac{B}{1 - r_0^{D_f-2}/(r_m^{D_f-3} d)}, \quad (18)$$

где $A = \ln k_{0R} + 2 \ln(R/r_0)$, $B = \ln(R/r_0)$.

Уравнение (18) характеризует зависимость ло-

гарифма предэкспоненциального множителя от дисперсности частиц активного компонента. С ростом дисперсности d логарифм предэкспоненциального множителя должен увеличиваться и графически выражаться кривой с насыщением.

Проанализируем полученные зависимости на примере реакции гидрирования монооксида углерода [5, 6]. Стадийный механизм этого процесса обоснован с помощью детального исследования его кинетики и адсорбционных данных:

- 1) $\text{CO} + \text{Z} = \text{ZCO}$,
- 2) $\text{H}_2 + 2\text{Z} = 2\text{ZH}$,
- 3) $\text{ZCO} + \text{ZH} = \text{ZCON} + \text{Z}$,
- 4) $\text{ZCON} + \text{ZH} \rightarrow \text{ZX}_0 + \text{Z}$,
- 5) $\text{ZX}_0 + \text{ZH} \rightarrow \text{ZX}_0' \xrightarrow{\text{ZH}} \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Z}$,
- 6) $\text{ZX}_0 + \text{ZX}_0 \rightarrow \text{ZX}_1 \xrightarrow{\text{ZH}} \text{C}_2\text{H}_6 + \dots + \text{Z}$.

В стадиях 1—3 устанавливается адсорбционное равновесие, лимитирующим этапом является поверхностная реакция между ZCON и ZH (стадия 4). Приведенному механизму соответствует уравнение кинетики суммарного превращения CO :

$$W = k_4 \frac{K_3 b_{\text{CO}} P_{\text{CO}} b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{[1 + b_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + \sqrt{b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} + (1 + K_3 b_{\text{CO}} P_{\text{CO}})]^2}, \quad (19)$$

где k_4 — константа скорости лимитирующей стадии; K_3 — константа равновесия третьей стадии; b_i — адсорбционные коэффициенты.

В таблице приведены величины удельной скорости реакции на Co и Ni на различных носителях при одинаковом составе реакционной смеси. В этом случае удельная скорость пропорциональна эффективной константе скорости, которая, в свою очередь, является произведением константы скорости лимитирующей стадии и констант равновесия быстрых обратимых стадий процесса. Учитывая уравнение (19), запишем уравнение для скорости каталитической реакции:

$$W \approx k_e = k_e^0 \exp(E_e/RT) \approx k_4 K_3 b_{\text{CO}} b_{\text{H}_2}, \quad (20)$$

где k_e — эффективная константа скорости; E_e — эффективная энергия активации, включающая энергию активации лимитирующей стадии 4, энтальпию третьей стадии и теплоты адсорбции исходных веществ.

С другой стороны, можно записать, что

$$W_0 \approx k_e^0 = k_4^0 K_3^0 b_{\text{CO}}^0 b_{\text{H}_2}^0 = k_4^0 e^{-(\Delta S_4 + \Delta S_{\text{CO}} + \Delta S_{\text{H}_2})/R}, \quad (21)$$

где ΔS_i — изменения энтропии стадий 1—3.

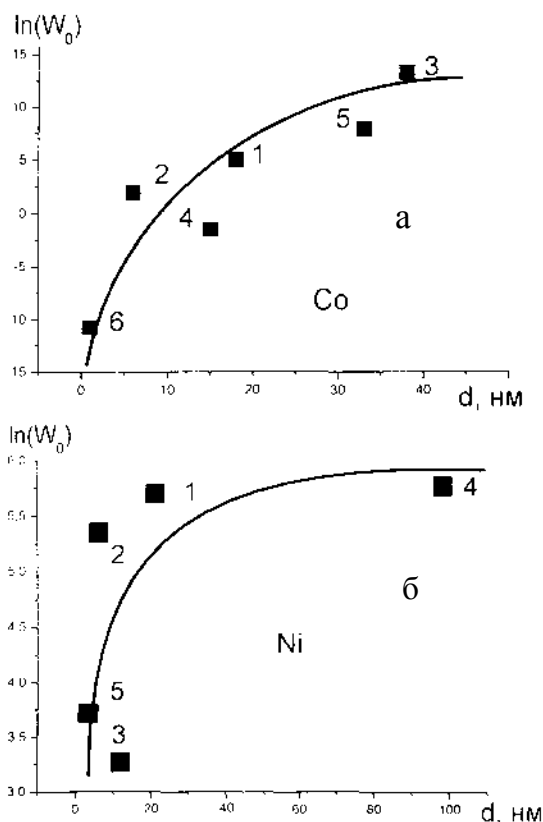


Рис. 2. Зависимость $\ln W_0$ от среднего размера d частиц кобальта (а) и никеля (б). Цифры на графике соответствуют порядковым номерам катализаторов в таблице.

Принятое нами выше допущение о постоянстве энтропии активации активированного комплекса для одной и той же реакции на различных катализаторах [10] в полной мере относится и к изменениям энтропии стадий 1–3. В таком случае в уравнении (18) правомерно заменить предэкспоненциальный множитель константы скорости k_0 на W_0 . Таким образом получаем, что

$$\ln W_0 = A - \frac{B}{1 - r_0^{D_f-2}/(r_m^{D_f-3} d)} \quad (22)$$

На рис. 2 приведены зависимости логарифма W_0 от среднего размера частиц d кобальта и никеля, нанесенных на различные носители в реакции гидрирования СО. Из рисунков следует, что уравнение (22) адекватно описывает полученные экспериментальные данные для кобальтовых и никелевых катализаторов в реакции гидрирования монооксида углерода. Этот факт указывает на фрактальную природу распределения активного компонента на поверхности носителя. Кроме того, наличие такой зависимости для различ-

ных металлов указывает на то, что реакция гидрирования монооксида углерода протекает через одинаковый для всех активированный комплекс, характеризующийся одним и тем же размером. Это подтверждает правильность предложенного ранее механизма процесса и соответствующей кинетической модели.

Таким образом, использование фрактальной геометрии для описания структуры нанесенных катализаторов позволяет интерпретировать и количественно описывать часто наблюдающиеся зависимости каталитической активности контактов от геометрии активной поверхности. Применение полученных зависимостей для анализа кинетических параметров так называемых “структурно-чувствительных” реакций раскрывает новые возможности для технологического дизайна оптимальных катализаторов различных промышленно важных гетерогенно-каталитических процессов, в частности процессов получения синтетического жидкого топлива из синтез-газа.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив морфології нанесених катализаторів на кінетичні параметри гетерогенно-каталітичного процесу. Встановлено взаємозв'язок предекспоненціального множника константи швидкості лімітуючої стадії реакції та фрактальної розмірності розподілу активного компоненту на поверхні носія. Отримані закономірності проілюстровані на прикладі гетерогенно-каталітичного гідрювання монооксиду вуглецю на нанесених перехідних металах.

SUMMARY. The influence of morphology of the supported catalysts on some kinetic parameters of heterogeneous catalytic process was studied. The interconnection of the pre-exponential coefficient of rate constant limiting of the stage of reaction and the fractal dimension of distribution active component on the surface of support was established. The behavior was illustrated on the example of heterogeneous catalytic hydrogenation of the carbon monoxide on the supported transition metal was obtained.

1. Avnir D., Carberry J.J., Citri O. et al. // *Chaos*. -1991. -1, № 4. -P. 397—410.
2. Rothschild W.G. *Fractals in Chemistry*. -New York: John Wiley & Sons, 1998.
3. Стрижак П.Е. // *Теорет. и эксперим. химия*. -2004. -40, № 4. -С. 199—203
4. Слинкин А.А. // *Структура и каталитические свойства нанесенных металлов. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ*. -М.: ВИНТИ, 1982. -Т. 10. -С. 5—115.
5. Павленко Н.В., Прохоренко Е.В., Трипольский А.И., Голодец Г.И. // *Кинетика и катализ*. -1989. -6, № 30. -С. 698—706.
6. Павленко Н.В., Голодец Г.И., Тельбиз Г.М. // *Нефте-*

- переработка и нефтехимия. -1990. -№ 39. -С. 12—31.
7. Неймарк А.В. // Журн. физ. химии. -1990. -**64**, № 10. -С. 2593—2605.
8. Андерсон Дж. // Структура металлических катализаторов. -М.: Мир, 1978.

9. Brilliantov N.V., Andrienko Yu.A., Krapivsky P.L. // Physica A. -1997. -№ 239. -С. 267—275.
10. Голодец Г.И. // Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. -Киев.: Наук. думка, 1977.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
НАН Украины, Киев

Поступила 01.03.2007

УДК 543.272.2

І.П. Матушко, Н.П. Максимович, А.В. Яцимирський, Н.В. Нікітіна, О.П. Ріпко, Н.М. Деркаченко АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ SnO_2 З ДОМІШКАМИ Pd ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЗНАЧЕННЯ H_2

Створено високочутливий до водню легований Sb та Pd адсорбційно-напівпровідниковий сенсор на основі SnO_2 та вивчено його властивості. Для забезпечення селективності визначення водню досліджено роботу сенсора як чутливого елемента детектора хроматографа.

У наш час водень розглядається як перспективне екологічно чисте для довілля паливо, що може бути отримане з різних поновлювальних джерел. Для визначення водню у повітрі створюються різноманітні газоаналітичні прилади на основі високочутливих сенсорів [1]. Існуючі хімічні сенсори на водень [2, 3] мають проблеми при вимірюванні малих концентрацій H_2 . Крім того, ускладнено селективне визначення водню у присутності інших газів [4], а також можлива втрата активності сенсора за рахунок забруднення його поверхні сорбованими газами [5]. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори газів мають переваги перед іншими сенсорами (високі чутливість та швидкодія, можливість роботи в широкому діапазоні температур оточуючого середовища, малі маса та габарити), але їх недоліком є відсутність селективності щодо вимірювання певних газів.

Метою даної роботи було створення високочутливого сенсора на водень та дослідження можливості його використання як хроматографічного детектора для забезпечення селективності вимірювання H_2 . Сполучення сенсора з хроматографічним розділенням проби газу дозволяє, крім того, уникнути потрапляння на сенсор газів, які мають негативний вплив на властивості його поверхневого шару.

Газочутливі матеріали сенсорів одержували методом співсаджень гідроксидів із підкислених розчинів хлоридів Sn та Sb з наступним їх відмиванням, висушуванням та термічним розкладом при високій температурі. Отриманий газочутливий ма-

теріал сенсорів просочували розчинами PdCl_2 різних концентрацій — $(0.05\text{—}3.2)\cdot 10^{-2}$ М.

Чутливість сенсорів обчислювали за співвідношенням R_0/R_r , де R_0 — опір сенсора у повітрі, а R_r — у повітряно-водневій газовій суміші. Для одержання мікроконцентрацій водню використовували генератор нульового газу (Parker Balston Zero Air Generator). Роботу сенсора як детектора моделювали із залученням хроматографа GC-14 (SHIMADZU).

Принцип роботи сенсора базується на зміні його електричного опору під впливом газу, що аналізується. Сенсори працюють в атмосфері повітря і мають у своєму робочому режимі достатньо високу температуру ($300\text{—}500^\circ\text{C}$) [6], що забезпечує хемосорбцію кисню з повітря на їхній поверхні. У присутності газу-відновника в поверхневому шарі сенсора перебігають реакції відновлення, швидкість яких визначає величину чутливості сенсора [7, 8].

Для збільшення чутливості сенсора до водню у його склад вводили каталізатор — паладій. Введення паладію значно зменшує електричний опір (від десятків МОм до десятків КОм) сенсора, виготовленого з матеріалу стандартної "матриці" $\text{SnO}_2 + 0.15\%$ мас. Sb (температура спікання 700°C) [9]. Малий електричний опір сенсорів перешкоджає їх високій чутливості. В той же час занадто високий опір сенсорів не дозволяє створювати на їх основі відповідні газоаналітичні прилади, тому що сигнал таких сенсорів знаходиться на рівні власних шумів електричної схеми приладу.

З метою створення оптимального (за величиною

© І.П. Матушко, Н.П. Максимович, А.В. Яцимирський, Н.В. Нікітіна, О.П. Ріпко, Н.М. Деркаченко, 2007

Т а б л и ц я 1

Вплив температури спікання газочутливого матеріалу ($\text{SnO}_2 + 0.15\% \text{ мас. Sb}$) на величину електричного опору сенсорів у повітрі

Температура спікання, °C	Електричний опір сенсорів у повітрі, кОм				
	Сенсор 1	Сенсор 2	Сенсор 3	Сенсор 4	Сенсор 5
700	1200	2100	1100	2500	2000
900	4500	3700	2100	5200	3100
1050	6000	5000	5100	7100	3500

П р и м і т к а. Потужність, що споживається нагрівачами сенсорів, складає 0.35 Вт.

R_0) високочутливого сенсора з домішками Pd спочатку провели пошук температурних режимів спікання стандартної "матриці", які б збільшували її електричний опір у повітрі. Дані такого дослідження наведено у табл. 1. Сенсори, що виготовлені з матеріалу "матриці", мають достатньо високий опір при всіх температурах спікання, причому простежується тенденція до збільшення опору сенсора при зростанні температури спікання. Для подальших досліджень було обрано спечену при 1050 °C "матрицю", оскільки вона забезпечувала оптимальне значення електричного опору при введенні Pd.

Експериментальні дані щодо впливу концентрації введеного Pd на властивості сенсорів представлені на рис. 1. Як видно з рисунку, залежності чутливості сенсорів (рис. 1, а) та їх R_0 (рис. 1, б) від концентрації розчинів PdCl_2 для просочування мають максимуми для всіх досліджених температур сен-

сорів (температура сенсора (T) лінійно залежить від потужності, що споживається нагрівачем сенсора (P) [6]). Як видно з рис. 1, б, R_0 монотонно зменшується із збільшенням температури сенсорів для всіх досліджених концентрацій введеного Pd. При високих концентраціях Pd (розчини для просочування $>1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M PdCl}_2$) в поверхневому шарі чутливість також монотонно падає при збільшенні температури (R_0/R_T мінімально при $P=0.50 \text{ Вт}$). При низьких концентраціях нанесеного паладію максимальна чутливість спостерігається не при мінімальній температурі ($P=0.30 \text{ Вт}$), а при $P=0.35 \text{ Вт}$. Отримані дані вказують на те, що введення Pd в поверхневий шар сенсора впливає як на кількість хемосорбованого кисню на поверхні сенсора (змінюється R_0 сенсора), так і на каталітичну активність сенсора (спостерігається зміна чутливості до H_2). Збільшення R_0 сенсорів при всіх температурах сенсорів (рис. 1, б) при введенні невеликої кількості Pd, вірогідно, пов'язане з утворенням додаткових активних центрів, де проходить хемосорбція кисню (можливо, на межі між Pd та SnO_2). Це сприяє збільшенню швидкості реакції окиснення H_2 , а значить, і чутливості сенсорів (рис. 1, а). При відносно невеликому заповненні поверхні сенсора паладієм активність сенсорного матеріалу може зростати також за рахунок явища спіловера [10], коли атомарний водень, який утворюється на поверхні Pd, мігрує на поверхню SnO_2 і вступає в реакцію з хемосорбованим киснем.

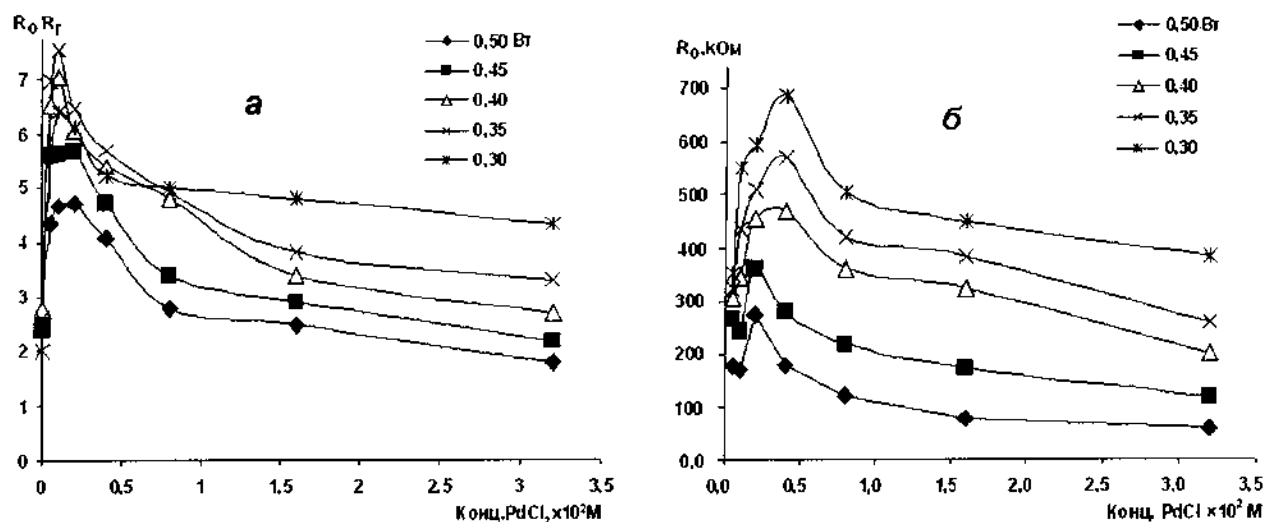


Рис. 1. Залежність чутливості до H_2 (R_0/R_r) сенсорів (а) та опору сенсорів у повітрі (б) від концентрації PdCl_2 у розчинах для просочування при різних робочих температурах сенсорів (потужностях нагрівачів сенсорів, Вт).

Порівняння рис. 1, *a* та *б* показує, що збільшення швидкості реакції за рахунок ефекту спіловера переважає при більш низьких температурах сенсорів ($P=0.3\text{--}0.4\text{ Вт}$), оскільки максимум чутливості сенсорів при цих умовах вищий і спостерігається при меншій концентрації розчину паладію для просочування ($0.1\cdot 10^{-2}\text{ М}$), ніж це є для максимальної величини R_0 . При великому заповненні поверхні сенсора Pd протяжність меж між частинками нанесеного паладію та SnO_2 зменшується і це приводить до зменшення кількості хемосорбованого на цій межі кисню (і, відповідно, до зниження R_0 сенсорів (рис. 1, *б*)). Швидкість хімічної реакції окиснення водню, яка зосереджується тепер на межі розділу паладій—газ, вірогідно, збільшується, але її перебіг в цьому випадку вже не впливає на процеси переносу електронів, що мають місце у зоні провідності SnO_2 так, як це було при малих концентраціях Pd, коли водень з газової фази мав можливість забирати кисень з поверхневого шару SnO_2 . Отже, чутливість сенсорів до H_2 зменшується (рис. 1, *a*). Відзначимо, що за даними роботи [11] також спостерігався екстремальний вигляд залежності чутливості сенсора від концентрації введеної домішки каталізатора.

Щодо температурних залежностей чутливості сенсора та його R_0 , то можна припустити, що для малих концентрацій нанесеного паладію при зростанні температури сенсора збільшення чутливості сенсора щодо H_2 (рис. 1, *a*) пов'язано з ростом швидкості реакції окиснення H_2 з урахуванням спіловера. Спіловер атомарного гідрогену з Pd на поверхню SnO_2 відбувається шляхом поверхневої міграції атомів H. При збільшенні температури з поверхневою міграцією починає конкурувати десорбція атомів H у газову фазу (енергія активації поверхневої міграції менше, ніж енергія активації десорбції), отже, вплив спіловеру стає менш ефективним і, відповідно, газочутливість сенсора при цьому зменшується (рис. 1, *a*). На користь впливу спіловера на газочутливість сенсора свідчить також і відсутність максимумів на температурних залежностях чутливості для сенсорів, що мають відносно великий вміст паладію, який ускладнює поверхневу міграцію H на поверхню SnO_2 (рис. 1, *a*). Подібне явище спостерігалось і в інших роботах при дослідженні властивостей сенсорів з введеними каталізаторами [12].

Експериментально встановлено, що для всіх досліджених сенсорів R_0 зменшується із збільшенням температури. Це, вірогідно, пов'язано із збільшенням власної провідності сенсорів із зростанням температури, що є природним.

Для використання сенсора як хроматографічного детектора він повинен мати лінійну залежність сигналу від концентрації та стабільні характеристики протягом часу експлуатації. Необхідною умовою для детектора є також висока швидкодія сенсора. На рис. 2 показана зміна опору сенсора з оптимальним вмістом Pd при дифузійній подачі на нього повітряно-водневої газової суміші (40 ppm). Видно, що навіть у такому режимі роботи швидкодія сенсора становить доли секунди. Насправді, при примусовій подачі газу, яка

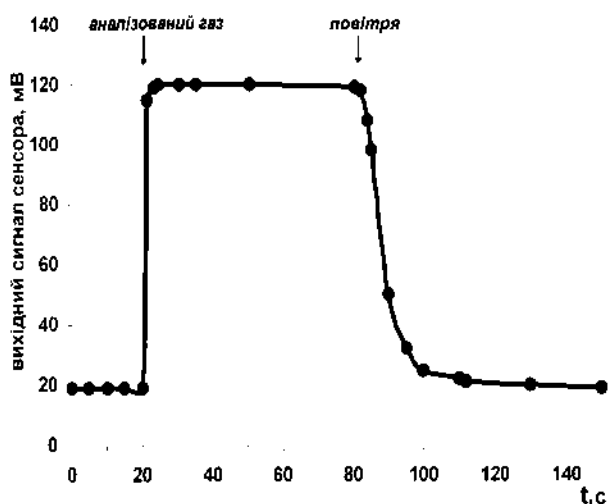


Рис. 2. Динамічні характеристики сенсора з Pd у газочутливому шарі (концентрація розчину PdCl_2 для просочування $0.1\cdot 10^{-2}\text{ М}$) у присутності 40 ppm H_2 в режимі 0.35 Вт. Дифузійний режим роботи сенсора.

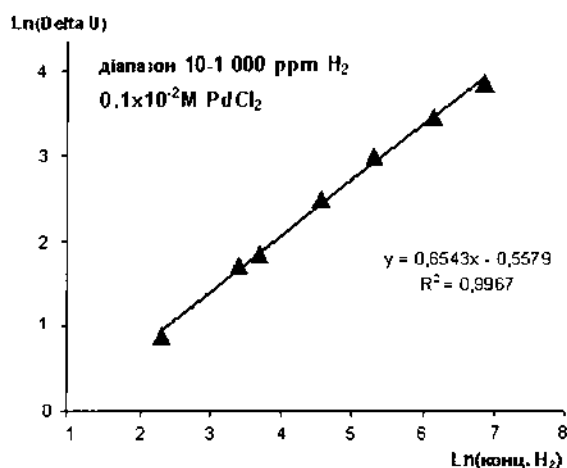


Рис. 3. Залежність сигналу сенсора №132-10 з оптимальним вмістом Pd від концентрації H_2 в логарифмічних координатах (діапазон концентрацій H_2 10—1000 ppm; потужність нагрівача сенсора — 0.35 Вт).

Т а б л и ц я 2

Вплив високих концентрацій H_2 на характеристики сенсора

Концентрація H ₂ у повітрі, ppm	U ₀	U _г	Час повер- нення сигна- лу до U ₀ , хв
	мВ		
95	12	178	1.5
40000	11	1599	1.5
95	10	170	1.5
100000	13	2600	1.7
95	17	181	1.5
95	13	177	1.5
100 % об.	12	3320	34
95	34	229	32
95	22.5	172	22.5

П р и м і т к а. U_0 — початковий сигнал сенсора у повітрі; U_r — рівноважний сигнал сенсора в газі, що аналізується.

застосовується у хроматографії, ця величина буде ще меншою.

Суттєвим для роботи детектора є також стійкість його до концентраційних перевантажень за H_2 . Як видно з табл. 2, сигнал сенсора у повітрі і в аналізованому газі практично не змінюється після дії великих концентрацій H_2 . Це вказує на хорошу відтворюваність параметрів сенсора, що є важливим для правильної роботи детектора.

Відомо, що для адсорбційно-напівпровідникових сенсорів спостерігається поступова (з більшою або меншою швидкістю) зміна параметрів з часом роботи [13]. Для збереження заданої точності вимірювань детектор на основі сенсора необхідно калібрувати, але для адсорбційно-напівпровідникового сенсора таке калібрування ускладнене нелінійною залежністю його сигналу від концентрації H_2 .

Між тим, швидкість реакцій окиснення (r) речовини (D) на багатьох каталізаторах можна описати емпіричним степеним рівнянням типу [4]:

$$r = k(P_D)^m \cdot (P_{O_2})^n,$$

де P_D та P_{O_2} — парціальні тиски реагуючих

компонентів, а m та n — порядки реакції за відповідними реагентами. При надлишку O_2 величина n прямує до 0. При такій умові в логарифмічних координатах маємо лінійну залежність між швидкістю реакції та концентрацією газу, що окиснюється. Якщо врахувати, що сенсор працює в надлишку O_2 і його електрична провідність залежить від стаціонарного ступеня заповнення поверхні (θ) киснем, а величина останньої — від швидкості перебігу реакції окиснення [8], то можна припустити, що в логарифмічних координатах залежність провідності від концентрації газу, що аналізується, повинна бути лінійною. Як видно з рис. 3, така залежність, дійсно, лінійна в цих координатах у достатньо широкому діапазоні концентрацій H_2 . Така властивість сенсора є необхідною для його роботи як хроматографічного детектора і значно спрощує його калібрування.

Щодо стабільності створених сенсорів, то довготривалі експериментальні дослідження 32 сен-

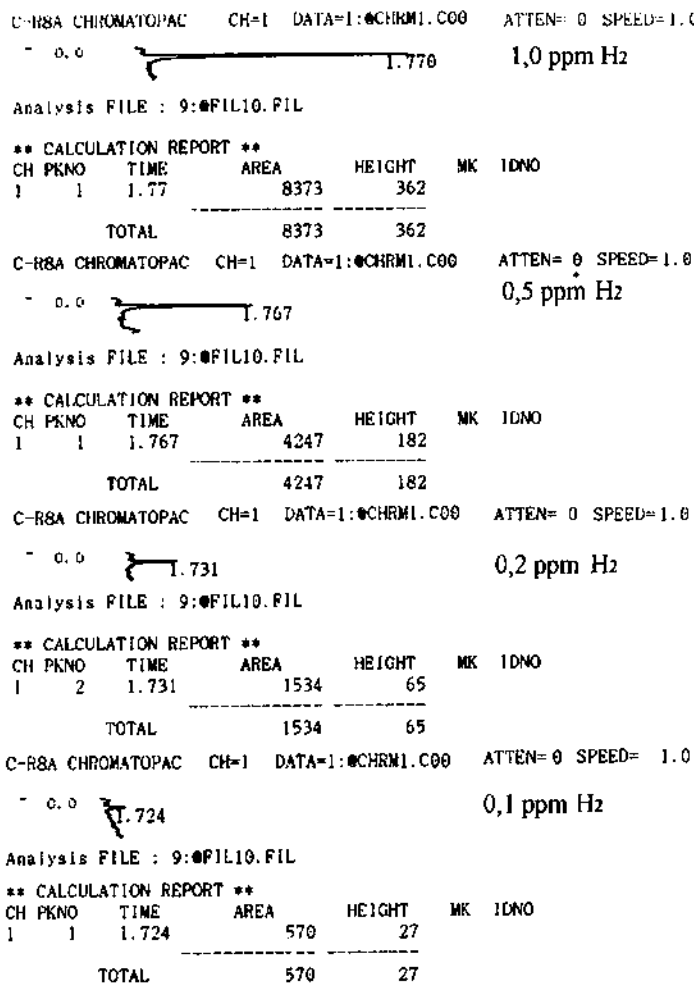


Рис. 4. Хроматограми повітряно-водневих сумішей різних концентрацій. Газ-носії — повітря, одержане за допомогою генератора нульового газу (Parker Balston Zero Air Generator model 75-83).

сорів показали, що сенсори не втратили своєї чутливості до H_2 на протязі 9 місяців їх неперервної роботи.

З рис. 4 видно, що мінімальна концентрація H_2 , яку можна виміряти детектором на основі створеного сенсора, складає 0.1 ppm. Жоден із сучасних хроматографічних детекторів не в змозі без попереднього концентрування визначати таку малу концентрацію H_2 . Треба відзначити, що вартість аналізу за допомогою адсорбційно-напівпровідникового детектора є набагато меншою, тому що як газ-носії використовується повітря, а не благородні гази.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено адсорбційно-напівпровідникові сенсори на основі SnO_2 , що легований Sb з домішками Pd різних концентрацій, для аналізу H_2 у повітрі. Досліджені властивості сенсора показали можливість його використання в якості хроматографічного детектору для селективного визначення мікроконцентрацій H_2 у повітрі.

SUMMARY. Adsorption semiconductor sensors based on SnO_2 with additions Sb and Pd of different concentration were synthesized and studied. Investigated properties of the sensor were found to be appropriate to use it as a new type of a chromatographic detector to selective determination of micro concentrations of H_2 in air.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.05.2006

1. Yamazoe N., Sakai G. // Trans. of Inst. of Elect. Eng. of Japan. -1998. -**18-E**. -P. 60—63.
2. Liu W.-C. Pan, H.-J., Chen H.-I. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2001. -**40**, Pt 1. -P. 6254—6259.
3. Shukla S., Seal S., Ludwig L., Parish C. // Sensors and Actuators. -2004. -**B97**. -P. 256—265.
4. Robert J.Lauf, Carlton Salter, Smith II R.D. // Proc. of the 2000 DOE Hydrogen Program Rev., NERL/CP-570-28890.
5. Sekimoto S., Nakagawa H., Okazaki S. et al. // Sensors and Actuators. -2000. -**B66**. -P. 141—145.
6. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. // Ibid. -2005. -**B108**. -P. 134—142.
7. Ohnishi H., Sasaki H., Matsumoto T., Ippommatsu M. // Proc. of the Fourth Int. Meeting on Chem. Sensors. -Tokyo, Japan, 1992. -P. 677—678.
8. Vorotynev V., Maksymovych N., Yeremina L. et al. // Sensors and Actuators. -1996. -**B35-36**. -P. 333—338.
9. Пат. № 2119695, Российская федерация, C1, 6 H01L 29/12, G01N27/26. -Опубл. 27.09.1998. -Бюл. № 27.
10. Krylov O.V., Rozanov V.V. // Russ. Chem. Rev. -1997. -**66**, № 2. -P. 107—119.
11. Mana Sriudthsak, Sitthisuntorn Supotina. // Technical Digest of the 10th Int. Meeting on Chem. Sensors, July 11—14, 2004. -Tsukuba, Japan. -P. 296—297.
12. Hiroyuki Yamaura, Koji Moriya, Norio Miura, Noboru Yamazoe. // Sensors and Actuators. -2000. -**B65**. -P. 39, 40
13. Pitts J.R., Liu P., Lee S.-H. et al. // Proc. of the 2000 DOE Hydrogen Program Rev., NERL/CP-570-28890. -P. 1—16.

SUMMARY. Quantitative structure—activity relationships (QSARs) have been obtained to estimate partition coefficients for substituted phenols between soils and the aqueous solutions on basis of organic carbon and clays contents, pH of the solutions, values of pK_a for phenols and their partition coefficients between *n*-octanol and water. The QSARs have been determined as well between molar free energies for these processes and phenols descriptors in Abraham' scale, which characterize their ability to different types of intermolecular interaction.

1. *Богилло В.И., Базилевская М.С.* // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. -2003. -№ 4. -С. 76—88.
2. *Sabljić A., Gusten, H., Verhaar, H., Hermens J.* // Chemosphere. -1995. -**31**, № 11–12. -P. 4489—4514.
3. *Bazylevska M.S., Bogillo V.I.* // Role of interfaces in environmental protection / Ed. S. Barany. -NATO Sci. Ser. IV/24. -Amsterdam: Kluwer Acad. Publ., 2003. -P. 153—160.
4. *Богилло В.И., Громовой Т.Ю.* // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 3. -С. 42—47.
5. *Site A.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. -2001. -**30**, № 1. -P. 187—439.
6. *Богилло В. И., Ткаченко Е.Ю., Базилевская М.С.* // Сб. "Планета без стійких органічних забрудню-

вачів". -Киев: Обрії, 2005. -С. 152—160.

7. *Huang W., Peng P., Yu Z., Fu J.* // Appl. Geochem. -2003. -**18**. -P. 955—972.
8. *Snyder L.R., Kirkland J.J.* Introduction to modern liquid chromatography. -New York: John Wiley and Sons, Inc., 1979.
9. *Guo R., Liang X., Chen J. et al.* // Anal. Chem. -2002. -**74**. -P. 655—660.
10. *Poole K., Poole C.F.* // J. Chromatogr. A. -1999. -**845**. -P. 381—400.
11. *Muller M., Kordel W.* // Chemosphere. -1996. -**28**. -P. 2493—2499.
12. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. -М.: Химия, 1986.
13. *Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S., Leo A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. -1994. -P. 1777—1791.
14. *Abraham M.H., Weathersby P.K.* // J. Pharm. Sci. -1994. -**83**, №. 10. -P. 1450—1456.
15. *Platts J.A., Abraham M.H.* // Environ. Sci. Technol. -2000. -**34**, № 2. -P. 318—323.
16. *Abraham M.H., Le J., Acree W.E. Jr. et al.* // Chemosphere. -2001. -**44**. -P. 855—863.
17. *Roth C.M., Goss K.-U., Schwarzenbach R.P.* // J. Colloid. Interface Sci. -2002. -**252**. -P. 21—30.
18. *Goss K.-U., Schwarzenbach R.P.* // J. Colloid. Interface Sci. -2002. -**252**. -P. 31—41.

669.054.76:546.711

Ф.Д. Манилевич, Н.В. Машкова, Б.И. Данильцев, Л.Ф. Козин

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МАРГАНЦА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ
РАФИНИРОВАНИЕМ В ГАЛОГЕНИДНО-АММОНИЙНЫХ РАСТВОРАХ**

Приведены результаты разработки способа электрохимического рафинирования марганца до высокой чистоты. Для повышения чистоты марганца, получаемого электрохимическим рафинированием, предложено применять реакционный и барьерный электролиз в галогенидно-аммонийных марганцевых электролитах. Особое внимание уделено созданию перспективных сорбционных материалов для проведения непрерывной, глубокой очистки раствора электролита от примесей.

Развитие науки и новой техники требует все больших количеств марганца высокой чистоты, все более жесткие требования предъявляются к содержанию в нем тех или иных примесей. Например, к чистоте марганца, используемого для получения новых полумагнитных полупроводников типа $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, MnGa_2Se_4 , предъявляются такие же требования, как и к чистоте других материалов электронной техники [1, 2]. Марганец высокой и сверхвысокой чистоты необходим для получения новых материалов с магнитооптическими свойствами ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ др.) и люминофоров, используемых для создания электролюминесцентных тонкопленочных панелей большой яркости (MnZnS_2), а также для активации силиката цинка, применяемого при производстве люминесцентных ламп. Высокочистый марганец используется для получения монокристаллических и поликристаллических ферритов (например, цинк-марганцевый феррит), необходимых для производства магнитных головок видеомagneитофонов или датчиков температуры высокой точности. Он может быть исходным материалом для получения металлоксидных катализаторов типа $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, высокочистых неорганических сорбентов на основе оксидов марганца и других.

Марганец высокой чистоты необходим в материаловедении для изучения его собственных физико-химических свойств, которые сильно отличаются от свойств марганца технической чистоты, и для разработки прецизионных сплавов с заданными свойствами. Известны коррозионностойкие, высокопрочные, бесшумные и противударные сплавы марганца [2]. Из-за дефицита чис-

стого марганца для их получения используют, как правило, термический марганец марок Мн95 и Мн965 (ГОСТ 6008-90), выполняющий роль раскислителя и/или десульфуризатора марочных сталей. Организация производства высокочистого марганца значительно расширила бы области его применения. Однако получение марганца такой чистоты затруднено из-за его высокой химической активности.

Марганец обладает значительным отрицательным значением электродного потенциала ($E^0 = -1.185 \text{ В}$) и является “последним” металлом в ряду напряжений, который можно электрохимически выделить из водных растворов его солей [2, 3]. При этом на катодах выделяются многие примеси, присутствующие в растворе, что приводит к образованию на марганцевом катоде коррозионных пар, в которых марганец является анодом. Последнее приводит к снижению катодных выходов марганца по току, а из недостаточно очищенных растворов марганец не удастся выделить с помощью электролиза.

Потенциальные возможности электрохимического рафинирования марганца до высокой чистоты значительны, о чем свидетельствуют величины теоретических коэффициентов разделения марганца и примесей, θ , которые для анодного растворения черного металла определяются как отношение равновесных концентраций ионов марганца и примеси в растворе электролита. Для примесей, образующих при анодном растворении, как и марганец, ионы со степенью окисления 2+, формула для расчета θ имеет следующий вид:

$$\theta = \exp\left[\frac{2F(E_i^0 - E_M^0)}{RT}\right], \quad (1)$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал (M — Mn, i — примесь). Другие символы имеют общепринятые значения. В табл. 1 приведены полученные значения θ , из которых следует, что при электрохимическом рафинировании марганца основные сопутствующие примеси должны оставаться на аноде, а в раствор должны переходить практически только ионы марганца и таких примесей, как магний и кальций, которые не являются вредными примесями при разряде ионов марганца на катоде.

Т а б л и ц а 1

Теоретические коэффициенты разделения марганца и примесей при совместной ионизации

Примесь	E^0 , В	θ	Примесь	E^0 , В	θ
Fe (II)	-0.440	$1.58 \cdot 10^{25}$	Mg (II)	-2.363	$1.43 \cdot 10^{-40}$
Ni (II)	-0.250	$4.23 \cdot 10^{31}$	Cu (II)	0.337	$2.90 \cdot 10^{51}$
Co (II)	-0.227	$2.54 \cdot 10^{32}$	Sn (II)	-0.136	$3.04 \cdot 10^{35}$
Cr (II)	-0.913	$1.59 \cdot 10^9$	Pb (II)	-0.126	$6.64 \cdot 10^{35}$
Zn (II)	-0.763	$1.88 \cdot 10^{14}$	Ca (II)	-2.866	$1.38 \cdot 10^{-57}$
Cd (II)	-0.403	$2.83 \cdot 10^{26}$	Hg (II)	0.854	$9.33 \cdot 10^{68}$

Однако закономерности совместной ионизации марганца и сопутствующих примесей зависят не только от значений их стандартных электродных потенциалов, но и от величины перенапряжения электродных реакций, комплексообразования в растворе, сплавообразования в электроде, глубины очистки электролита, плотности тока и т.д. В результате реальные коэффициенты разделения примесей и марганца обычно значительно ниже теоретических. Дальнейшее совершенствование электрохимического рафинирования марганца позволит более полно использовать его возможности и получать более чистый металл [4].

Для промышленного получения чистого и высокочистого марганца могут применяться различные электрохимические методы [1—14]. Эффективным методом получения высокочистого марганца является его выделение на амальгамных катодах, позволяющее получать марганец чистотой 99.9997—99.99998 % [11]. Могут быть разработаны также методы получения марганца высокой чистоты электролизом расплавленных солей [12]. Однако эти два метода пока не нашли промышленного применения, поскольку они более сложные, чем электрохимическое извлечение из водных растворов.

Широкое распространение получило извлечение марганца электролизом из сульфатно-аммонийных растворов его солей с нерастворимыми (электроэкстракция) и растворимыми (электроафинирование) анодами [2, 3, 6, 7]. Основными компонентами сульфатных ванн являются сульфат марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 30–300 г·л⁻¹) и сульфат аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 50–200 г·л⁻¹]. Катодная плотность тока в зависимости от состава электролита, величины pH и температуры изменяется в пределах 400—2500 А·м⁻². Значение pH католита составляет 2.5—8.0, а температура 25—35 °С. Катодный выход марганца по току в сульфатных электролитах находится в пределах 32—75 %. При строгом соблюдении технологии глубокой очистки электролита, автоматизации процессов введения реагентов и контроля pH растворов выход марганца по току на промышленном предприятии составляет 68 % [4]. Для донасыщения ионами марганца, регулировки pH и очистки от примесей электролит непрерывно циркулирует по замкнутому контуру.

Существенным недостатком сульфатно-аммонийных марганцевых электролитов является то, что в получаемом катодном марганце в значительных количествах содержатся углерод и сера. Для извлечения этих примесей используют дополнительные технологические приемы [2].

Более перспективными для электрохимического получения высокочистого марганца являются галогенидно-аммонийные растворы [2, 4, 7—9, 14]. Известно [14], что из фторидно-аммонийных марганцевых электролитов можно выделять пластичные катодные осадки марганца с выходом по току до 70 % при плотности тока до 5000 А/м². Однако такие электролиты не нашли сколько-нибудь существенного практического применения из-за их высокой агрессивности, экологической опасности и большой стоимости.

Широкое распространение получили хлоридно-аммонийные марганцевые электролиты [2, 4, 7—9]. Составы хлоридно-аммонийных ванн, предложенные различными авторами, количественно различаются. Содержание $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ может изменяться от 300 до 690 г·л⁻¹, а NH_4Cl — от 30 до 160 г·л⁻¹. Ионы аммония являются обязательным компонентом хлоридных и любых галогенидных ванн электролиза. Они устраняют выпадение в осадок труднорастворимых гидроксидов и основных солей марганца, активируют поверхность марганцевых электродов и буферируют

ют раствор. Значение pH электролита поддерживают в пределах 6—8. Используемые катоды плотности тока составляют 1000—4000 А·м⁻². Чем выше катодная плотность тока, тем меньше содержание примесей в катодных осадках, поскольку примеси, как правило, разряжаются на предельном диффузионном токе. Температуру поддерживают в диапазоне 26—34 °С. Катодный выход марганца по току обычно не превышает 50—70 %.

При получении высокочистого марганца галогенидно-аммонийные электролиты обладают следующими преимуществами по сравнению с сульфатными: отсутствие загрязнения катодных осадков серой, возможность работы при более высоких плотностях тока, что положительно сказывается на коэффициентах разделения примесей и марганца, меньшее напряжение на ванне, более высокий катодный выход марганца по току, отсутствие образования MnO₂ на анодах и, следовательно, более простая регенерация электролита.

Специально для электрохимического получения высокочистых металлов из водных растворов их солей были разработаны так называемые, “реакционный” и “барьерный” электролизы. Принцип и методология реакционного электролиза рассмотрены в работах [1, 10, 13]. В основе барьерного электролиза лежит циркуляция электролита из анодной камеры электролизера в катодную через систему глубокой очистки электролита, а из катодной камеры в анодную — поверх анионообменной мембраны. В результате к катодам поступает электролит, очищенный от примесей, а переносу примесей из анолита в католит непосредственно в электролизном отделении препятствуют анионообменная мембрана и гидравлический напор со стороны католита. Таким образом создается барьер для переноса примесей из анолита в католит и, соответственно, из черновых анодов в катодные осадки. Как будет показано ниже, применение реакционного и барьерного электролиза в галогенидно-аммонийном электролите позволяет получать на катодах высокочистый марганец с высоким выходом по току.

На рис. 1 приведены зависимости катодного выхода марганца по току, Bm , от плотности тока, полученные нами при рафинировании марганца в двух хлоридно-бромидно-аммонийных электролитах (составы указаны в подписи к рисунку). В качестве катодных основ использовали титан или никель. Электролиз проводили при температуре 23 ± 1 °С в течение 4 ч. Выход по току определяли по привесу катода. Как видно, в диапазоне плот-

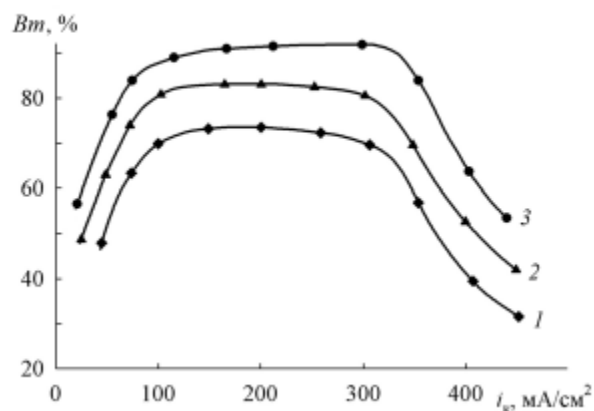


Рис. 1. Зависимости катодного выхода марганца по току в хлоридно-бромидно-аммонийных электролитах от плотности тока: 1 — электролит 1 М MnCl₂ + 3 М NH₄Br, катодная основа — титан; 2 — электролит 2 М MnCl₂ + 2 М NH₄Br, катодная основа — титан; 3 — электролит 2 М MnCl₂ + 2 М NH₄Br, катодная основа — никель.

ностей тока 100—300 мА/см² достигаются максимальные значения Bm , которые практически не зависят от плотности тока. Наиболее высокие значения Bm (до 92 %) получены в растворе, содержащем 2 моль·л⁻¹ MnCl₂ и 2 моль·л⁻¹ NH₄Br при выделении марганца на никелевую пластину. Последнее согласуется с данными авторов [15] о влиянии кристаллической решетки и межатомного расстояния катодной основы на выход марганца по току. Таким образом, введение в хлоридно-аммонийный марганцевый электролит бромид-ионов позволяет повысить катодный выход марганца по току.

Чистота раствора электролита является важнейшим из факторов, определяющих чистоту получаемого марганца и его выход по току [2—7]. Для удаления примесей из марганцевых электролитов используют гидролитические, сульфидные, тиокарбаматные, цементационные, электрохимические и другие методы.

Гидролитическая очистка является эффективным методом очистки марганцевых электролитов [2, 3]. Для ее проведения не требуется введение в раствор посторонних веществ, загрязняющих раствор. В процессе гидролитической очистки растворов электролитов примеси удаляют дробным осаждением их гидроксидов, образующихся при определенном значении pH. Зависимость произведения растворимости гидроксидов металлов от pH, как правило, проходит через минимум. При минимальной растворимости ион металла находится в водном растворе, в основном, в виде нейтрального гидроксокомплекса $Me(OH)_n$. Произ-

ведения растворимости гидроксидов металлов зависят также от концентрации ионов металлов. Закономерности гидролитической очистки галогенидно-аммонийных марганцевых электролитов от примесей исследованы нами в работе [16]. Показано, что с помощью этой очистки можно извлекать из раствора многие примеси, однако достигаемая глубина очистки недостаточна для электрохимического получения высокочистого марганца.

Сульфиды многих металлов-примесей также обладают низкой растворимостью в воде, поэтому связывание ионов металлов-примесей в сульфиды также может быть использовано для очистки марганцевых электролитов. Однако сульфидная

сера включается в катодные осадки, поэтому этот метод не может быть рекомендован для очистки раствора электролита при электрохимическом получении высокочистого марганца.

Для извлечения примесей из растворов электролитов перспективны сорбционные методы. Для глубокой очистки галогенидных марганцевых электролитов нами разработаны сорбенты, состоящие из синтетического активированного угля типа СКН (ТУ ВВ УССР 211.003.009-85), на поверхности которого иммобилизованы различные осадители. Как правило, осадителями являются органические реагенты, образующие с ионами металлов-примесей прочные комплексные соединения [16, 17].

Известно, что диэтилдитиокарбамат натрия (аммония) взаимодействует с ионами большинства металлов с образованием внутрикислечных малорастворимых в воде соединений. Не образуют соединений с карбаматами только ионы алюминия, лантаноидов и щелочно-земельных металлов. Диэтилдитиокарбамат натрия иммобилизовали на поверхности активированного угля и использовали такой сорбент для очистки раствора состава (моль·л⁻¹): MnCl₂ — 2, NH₄Br — 2, CH₃COONH₄ — 0.03, CH₃COOH до pH 6.0–6.5. Условия подготовки сорбента и очистки раствора описаны в работе [16]. Результаты очистки приведены в табл. 2. Видно, что содержание примесей в очищенном растворе значительно меньше их содержание в исходном растворе.

Для анализа распределения примесей в системе сорбент—раствор рассчитали коэффициенты распределения по формуле:

$$K_p = \frac{(C_{исх} - C_{равн})V}{C_{равн}m}, \quad (2)$$

где $C_{исх}$ и $C_{равн}$ — исходная и равновесная концентрации ионов металлов-примесей в растворе; V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Полученные значения K_p приведены в табл. 2, из которой видно, что они зависят от природы металла-примеси и исходной его концентрации в растворе. При понижении концентраций примесей значения K_p уменьшаются.

В табл. 2 приведены также значения коэффициентов сорбционной очистки раствора от отдельных примесей, рассчитанные по формуле:

$$\eta_{сорб} = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{C_{исх}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

Полученные значения $\eta_{сорб}$ как и величины

Т а б л и ц а 2

Результаты очистки галогенидно-аммонийного марганцевого электролита с помощью активированного угля, модифицированного диэтилдитиокарбаматом

Ион металла-примеси	Содержание примеси, мг·л ⁻¹		K_p	$\eta_{сорб}$, %
	в исходном растворе	после очистки		
Fe (III)	40.40	5.40	241	86.6
	12.80	1.58	265	87.6
	1.58	1.20	12	24.1
Co (II)	57.50	1.14	1842	98.0
	28.10	1.25	800	95.5
	6.33	1.02	194	83.9
	3.74	1.09	91	70.8
	1.14	1.00	5.2	12.3
Ni (II)	44.70	3.91	389	91.2
	22.40	1.09	728	95.1
	5.34	0.70	247	86.9
	3.91	0.70	171	82.1
	2.37	0.73	84	69.2
Cd (II)	134.50	1.12	4437	99.2
	36.30	1.00	1315	97.2
	10.00	0.54	653	94.6
	7.50	0.41	644	94.5
	1.00	0.39	58	61.0
Zn (II)	50.10	4.60	368	90.8
	49.90	3.33	521	93.3
	37.10	1.57	843	95.8
	23.50	1.46	562	93.8
	4.60	1.00	134	78.3
Pb (II)	166.00	8.70	674	94.7
	8.70	2.30	104	73.6
Sn (II)	71.70	<3.00	>853	>96

K_p , зависят от природы металла-примеси и исходной его концентрации. На рис. 2, а представлены зависимости коэффициентов сорбционной очистки от исходных концентраций ионов примесей в полулогарифмических координатах $\eta_{\text{исх}} - \lg C_{\text{исх}}$. Видно, что при $\lg C_{\text{исх}} > -4.5 \div -4.0$ ($C_{\text{исх}}$ в моль/л⁻¹) значения $\eta_{\text{сорб}}$ находятся в диапазоне между 80 и 100 %. При меньших концентрациях примесей столь высокие значения коэффициентов сорбционной очистки не достигаются и уменьшение $C_{\text{исх}}$ приводит к снижению $\eta_{\text{сорб}}$. При $\lg C_{\text{исх}} > -3$ также намечается тенденция к снижению $\eta_{\text{сорб}}$ некоторых примесей, однако это связано с истощением обменной емкости использованного количества сорбента по этим примесям.

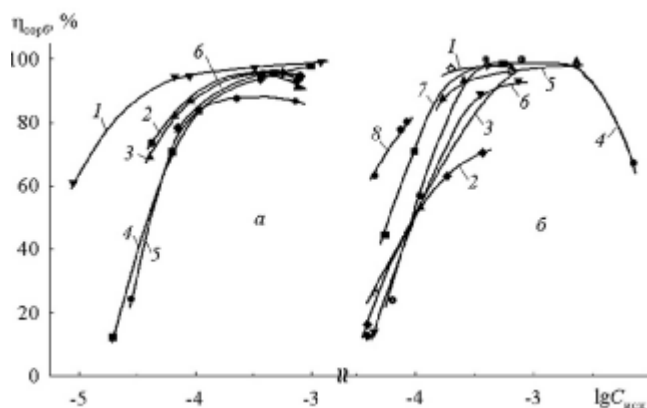


Рис. 2. Зависимости коэффициентов сорбционной очистки галогенидно-аммонийных марганцевых электролитов с помощью углеродного сорбента, модифицированного диэтилдитиокарбаматом (а) и 8-оксихинолином (б), от логарифма исходных концентраций ионов примеси в растворе: 1 — Cd (II); 2 — Pb (II); 3 — Ni (II); 4 — Co (II); 5 — Fe (III); 6 — Zn (II); 7 — Cu (II); 8 — Sn (II).

Известно, что 8-оксихинолин образует внутрикомплексные соединения хелатного типа с 38 элементами Периодической системы, причем многие из этих соединений обладают ограниченной растворимостью в воде. Важно, что оксихинолинат марганца (II) осаждается при $\text{pH} \geq 6.4$ по данным одних авторов и при $\text{pH} 5.9-9.5$ — по данным других, в то время как оксихинолинаты многих примесей начинают осаждаться в слабокислых растворах [17]. Следовательно, при $\text{pH} < 6.4$ 8-оксихинолин может быть использован для осаждения большого количества примесей в присутствии ионов марганца (II). 8-Оксихинолин, как и диэтилдитиокарбамат натрия, иммобилизовали на поверхности активированного угля типа СКН и с помощью полученного сорбента выполнили очи-

стку хлоридно-аммонийного раствора состава, моль·л⁻¹: $\text{MnCl}_2 - 2$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 2$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4 - 0.03$, CH_3COOH до $\text{pH} 6.0$. Условия подготовки сорбента и очистки раствора описаны в работе [17].

Результаты сорбционной очистки представлены в табл. 3 и на рис. 2, б. Видно, что углеродный сорбент, модифицированный 8-оксихинолином, обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам Co (II), Zn (II), Ni (II), Fe (III), Cu (II), Cd (II) и Sn (II). Из рис 2, б следует, что для большинства примесей при $\lg C_{\text{исх}} \geq -3.5$ достигаются коэффициенты сорбционной очистки, близкие к 100 %. В диапазоне низких содержаний примесей в растворе ($\lg C_{\text{исх}} < -3.5$) значения $\eta_{\text{сорб}}$ резко снижаются при уменьшении $C_{\text{исх}}$. При большой исходной концентрации ионов кобальта в растворе также обнаружено снижение $\eta_{\text{сорб}}$, что свидетельствует об истощении сорбционной емкости использованной навески сорбента по данной примеси.

Рассмотренные способы сорбционной очистки марганцевых электролитов от примесей свидетельствуют о высокой их эффективности. В качестве активных компонентов предложенных сорбентов могут быть использованы и другие органические реагенты. Применение нескольких последовательно расположенных колонн, заполненных сорбентами с различными иммобилизованными активными компонентами, позволит выполнить глубокую очистку электролита практически от всех примесей.

На основании результатов выполненных исследований разработан способ получения высокочистого марганца электрохимическим рафинированием в галогенидно-аммонийном растворе, включающий сорбционную очистку раствора электролита с помощью описанных выше сорбентов, а также приемы реакционного и барьерного электролиза. Черновые марганцевые аноды легировали силикомарганцем. Для проведения барьерного электролиза была разработана конструкция электролизера из оргстекла, анодная и катодная камеры которого были разделены нефилтующей анионообменной мембраной. Раствор электролита циркулировал по замкнутому контуру, при этом создавался гидравлический напор раствора со стороны катодной камеры электролизера. Детально конструкция электролизера описана в работах [1, 18].

В табл. 4 приведены результаты анализа черновых марганцевых анодов и катодного марганца, полученного по разработанному способу в лабораторных условиях, а также достигнутые значе-

Т а б л и ц а 3

Результаты очистки галогенидно-аммонийного марганцевого электролита с помощью активированного угля, модифицированного 8-оксихинолином

Ион металла-примеси	Содержание примеси, мг·л ⁻¹		K _p	η _{сорб} , %	Ион металла-примеси	Содержание примеси, мг·л ⁻¹		K _p	η _{сорб} , %
	в исходном растворе	после очистки				в исходном растворе	после очистки		
Ni (II)	38.0	1.5	571	96.1	Co (II)	420.0	138.5	47.7	67.0
	6.5	3.1	26.6	53.1		138.5	2.5	1277	98.2
	2.7	2.0	8.2	25.9		46.9	0.2	6453	99.6
Fe (III)	127.4	~1	~2967	~99.2		23.3	0.1	6054	99.6
	38.5	~1	~880	~97.4		6.5	2.8	30.6	56.6
	14.5	~1	~317	~93.1		3.8	2.9	7.3	23.7
Zn (II)	9.5	1.2	163	87.4	Cu (II)	34.6	0.6	1330	98.3
	48.3	3.3	320	93.2		6.2	1.8	56.5	70.7
	23.4	2.6	188	88.9		3.5	1.9	18.7	44.3
Pb (II)	2.9	2.5	3.8	13.8	Cd (II)	45.3	1.0	1040	97.8
	76.3	22.7	55.4	70.3		22.5	0.7	731	96.9
	38.6	14.3	39.9	63.0		10.0	~2	~93.9	~80.0
	8.1	6.8	4.5	16.1	Sn (II)	8.9	~2	~81.0	~77.5
	8.0	7.0	3.4	12.5		5.4	~2	~40.0	~63.0

Т а б л и ц а 4

Содержание примесей в черновом и очищенном марганце и степени очистки

Примесь	Содержание примеси, % мас.		Степень очистки
	в черновом Мп	в очищенном Мп	
S	0.04	< 0.0001	> 400
P	0.035	< 0.0001	> 350
Si	1.4	0.00001	> 14000
Co	0.004	0.000001	4000
Ni	0.007	0.000001	7000
Fe	1.5	0.00001	15000
Cu	0.009	0.0000003	3000
Pb	0.005	0.000002	250
Zn	0.0015	0.000002	750
Cr	0.018	0.000003	6000
Ca	0.005	< 0.0001	> 50

ния степени очистки, равной отношению концентраций примесей в черновом и очищенном марганце. Анализ выполнен с помощью масс-спектрометра VG 9000. Видно, что усовершенствованный электролиз в сочетании с непрерывной глубокой очисткой электролита от примесей позволяет получать высокочистый марганец. Суммарное

содержание 11 контролируемых примесей составило $3.7 \cdot 10^{-5}$ % мас., а условное содержание марганца в полученном металле — 99.999963 % мас.

РЕЗЮМЕ. Приведено результати розробки способу електрохімічного рафінування марганцю до високої чистоти. Для підвищення чистоти марганцю, одержуваного електрохімічним рафінуванням, запропоновано застосовувати реакційний та бар'єрний електроліз в галогенідно-амонійних марганцевих електролітах. Особливу увагу приділено створенню перспективних сорбційних матеріалів для проведення безперервної глибокої очистки розчину електроліту від домішок.

SUMMARY. The article presents results of the development of a method for the electrorefining of manganese up to high purity. To increase the purity of manganese produced by electrorefining, it is proposed to employ reaction and barrier electrolysis in halide-ammonium manganese electrolytes. Special attention is given to the creation of advanced sorbents for the continuous deep purification of electrolytic solutions.

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высокочистых металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2002. -Т. 1.
2. Гасик М.И. Марганец. -М.: Металлургия, 1992.
3. Салли А. Марганец. -М.: Гос. научн.-техн. изд-во лит. по черн. и цветн. металлургии, 1959.
4. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д. // Вісн. ХНУ. -2005. -№ 648. Хімія. -Вип. 12 (35). -С. 32—35.

5. Harris M., Meyer D.M., Anerswald K. // J. South African Inst. of Mining and Metallurgy. -1977. -Febr. -P. 137—142.
6. Зосимович Д.П., Шваб Н.А. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1967. -Т. 3. -С. 256—261.
7. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Маикова Н.В. // Журн. прикл. химии. -1998. -71, № 3. -С. 400—406.
8. Басманова С.Н., Агладзе З.И. // Электрохимия марганца. -Тбилиси: Мецниереба, 1975. -Т. 5. -С. 64—75.
9. Стендер В.В., Лошкарев Ю.М. // Журн. прикл. химии. -1963. -5, № 5. -С. 1033—1040.
10. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д. // Сб. докл. 7-го Международ. симп. "Чистые металлы". -Харьков: ИПЦ "Контраст", 2001. -С. 35—38.
11. Козин Л.Ф. Амальгамная металлургия. -Киев: Техніка, 1970.
12. Делимарский Ю.К. Электролиз. Теория и практика. -Киев: Техника, 1982.
13. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 9. -С. 1913—1926.
14. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Гальванотехника. Фторсодержащие электролиты и растворы. Справочник. -Киев: Наук. думка, 1993.
15. Гамали И.В., Данилов Ф.И., Стендер В.В. // Журн. прикл. химии. -1964. -37, № 2. -С. 337—342.
16. Козин Л.Ф., Маикова Н.В., Манилевич Ф.Д. // Там же. -1996. -69, № 3. -С. 448—459.
17. Козин Л.Ф., Маикова Н.В., Манилевич Ф.Д. // Там же. -2000. -73, № 7. -С. 1098—1103.
18. А.с. 1693890 СССР, МКИ⁴ C22d // Открытия и изобрет. -1987. -№ 22. -С. 252.

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

Поступила 07.06.2006

УДК : 544.653.2

Н.Н. Ускова, А.В. Близнюк, Л.М. Рудковская, А.А. Омельчук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БИНАРНОГО СПЛАВА InSb В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Методом циклической вольтамперометрии, химического и рентгенофазового анализа исследовано анодное окисление интерметаллического соединения InSb в щелочном и кислых электролитах. Показано, что при электрохимическом окислении интерметаллического соединения InSb в щелочном электролите на его поверхности формируется слой сложного состава In_2O_3 , Sb_xO_y , тогда как в кислых электролитах образуется слой In_2O_3 (свыше 80 %), Sb_2O_3 и чем выше концентрация кислот, тем больше содержание оксида сурьмы в пленке.

Бинарные интерметаллические соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (InAs, GaSb, InP и др.) применяются при изготовлении полупроводниковой техники, причем их производство с каждым годом возрастает. Одновременно с усовершенствованием технологии их изготовления необходима разработка технологических процессов утилизации отходов этих соединений, поскольку 50 % высокочистых In и Ga поступает в отходы. Следует отметить, что в природном сырье содержание In и Ga не превышает сотых долей процента. Вот почему изучение реакций, которые составили бы основу новых технологий переработки перечисленных выше соединений, является важной и актуальной не только научной, но и прикладной задачей.

Электрохимическое окисление бинарных сплавов относится к сложным электродным процессам, которые представляют собой несколько сопряженных реакций. Различие электрохимических свойств компонентов приводит к их нерав-

номерному селективному растворению, которое сопровождается обеднением поверхностного слоя сплава электроотрицательным компонентом и обогащением электроположительным, кроме того, при растворении сплавов продукты могут образовывать труднорастворимые соединения, что также осложняет кинетику анодного процесса.

Поэтому исследованию анодного растворения многокомпонентных сплавов, в частности интерметаллидам индия с сурьмой, уделяют большое внимание. Значительное количество публикаций посвящено изучению анодного поведения индия в различных электролитах (HClO_4 , NaClO_4 , HClO_4 — NaCl , KOH , H_2SO_4) [1—7] и сурьмы (NaOH , KOH) [8, 9]. Результаты исследования кинетики и механизма образования анодных пленок на монокристалле InSb в зависимости от ориентации поверхности кристалла приведены в работе [10]. Влияние освещения на скорость анодного окисления монокристалла InSb представлено в [11]. Корро-

© Н.Н. Ускова, А.В. Близнюк, Л.М. Рудковская, А.А. Омельчук, 2007

зионное поведение сплавов InSb в ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_2SO_4) с различным соотношением компонентов изучали в работах [12, 13], в которых были измерены электродные потенциалы и определены скорости раздельного перехода в раствор ионов индия и сурьмы. Авторами было отмечено, что анодный процесс приводит к образованию компактной оксидной пленки (In_2O_3 , Sb_2O_3).

Анализ литературных данных не позволяет сделать однозначные выводы о механизме и кинетике электродных процессов, оценить возможность электрохимического разделения соединений подобного типа на компоненты.

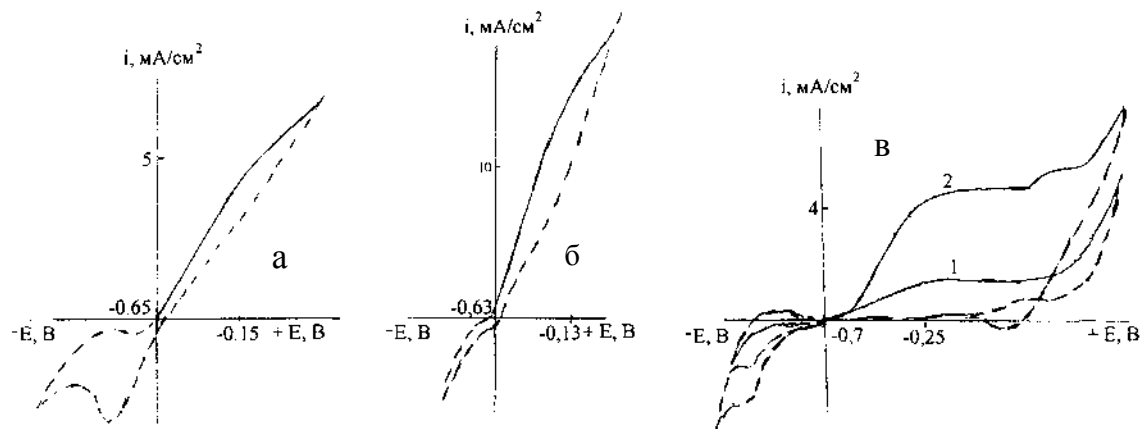
В настоящем сообщении приведены результаты исследований электрохимического окисления интерметаллического соединения InSb (51.48 % Sb) в кислых и щелочном электролитах. Цель работы состояла в определении возможности извлечения индия из антимонида индия.

Исследования электрохимического поведения образцов проводили методом вольтамперометрии в щелочном (NaOH) и кислых (HCl, H_2SO_4) электролитах в интервале концентраций 0.05—5.0 М при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Анодные поляризационные кривые регистрировали относительно хлорсеребряного электрода сравнения при скоростях развертки потенциала 20 и 200 мВ/с. Поверхность электродов перед записью кривых шлифовали, обезжировали и промывали в дистиллированной воде. Состав продуктов окисления определяли методами химического и рентгенофазового анализов.

На рисунке представлены вольт-амперные зависимости окисления InSb в различных электролитах. При электрохимическом окислении в кислотах при $\varphi_{\text{ст}} = -(0.6—0.7)$ В наблюдается растворение интерметаллического соединения, а за-

тем его пассивация в области потенциалов $-(0.15—0.13)$ В. Скорость его окисления значительно выше в кислотах, чем в щелочи. Увеличение концентрации кислот до 2.5 М приводит к возрастанию скорости окисления поверхности исследуемых образцов. При анодном окислении в кислотах на поверхности соединения формируется плотная оксидная пленка. Отмечено, что переход сплава в пассивное состояние наблюдается при полном покрытии поверхности электрода этой пленкой. Плотность тока на участках пассивации снижается до 10 мкА/см². Растворения интерметаллического сплава в этих условиях не наблюдается. Прекращение анодного растворения антимонида индия можно объяснить тем, что при данных условиях поляризации образуется очень плотная оксидная пленка, которая не разрушается в кислых электролитах.

По сравнению со щелочами скорость окисления InSb в кислотах значительно выше, причем в соляной кислоте она выше, чем в серной. Для определения изменений в поверхностных слоях сплава выполняли химический анализ электролита. Установлено, что в электролит преимущественно переходит индий (III). С уменьшением pH среды увеличится и концентрация сурьмы в растворе. Отмечено, что в кислых электролитах при анодном окислении образуется гладкая оксидная пленка, травления поверхности электрода не наблюдается. Результаты химического и рентгенофазового анализов поверхности исследуемых образцов показали, что при анодном окислении в кислотах на поверхности в основном образуется In_2O_3 (до 80 %) с небольшим включением Sb_2O_3 . Соотношение индия и сурьмы в поверхностном оксидном слое зависит от концентрации соляной и серной кислот и, чем она выше, тем больше содержание сурьмы.



Вольт-амперные зависимости анодного окисления InSb в электролитах: а — HCl (0.25 М); б — H_2SO_4 (0.5 М); в — NaOH (1 — 0.25 М; 2 — 1 М). Скорость поляризации 20 мВ/с.

Полученные в ходе исследований результаты позволяют предположить, что в кислых средах окисление индия и сплава протекает через стадии образования соединений одновалентного индия [7]. Можно предположить, что с уменьшением концентрации кислот до 0.05 М снижается доля ионов In^+ , которые диффундируют в раствор.

В отличие от анодного окисления в кислых электролитах скорость растворения антимонида индия и составляющих его компонентов в щелочном растворе значительно ниже. В области анодной поляризации интерметаллического соединения InSb в 1М NaOH наблюдаются два максимума тока (рисунок), которые зависят от концентрации щелочи. При концентрации щелочи 0.05 М второй анодный максимум отсутствует либо слабо выражен. С увеличением концентрации до 1.0—5.0 М на вольт-амперных зависимостях наблюдаются два четких анодных максимума. Проведенный электролиз при потенциале первого максимума тока показал, что на поверхности электрода образуется смесь окислов In_2O_3 и Sb_2O_3 , а в области второго максимума — смесь In_2O_3 с окислами сурьмы различных степеней окисления. Согласно химическому анализу электролита после электрохимического окисления интерметаллида, в растворе присутствуют ионы индия (III) и сурьмы (III) в равных количествах. Из диаграммы $\text{pH}-E$ [14] следует, что потенциал системы $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ равен 0.13 В, а системы $\text{Sb}_2\text{O}_4-\text{Sb}_2\text{O}_3$ — 0.059 В. Величины этих потенциалов находятся в области второго максимума тока. Только после образования на поверхности этих окислов электрод переходит в пассивное состояние, что вызывает резкое снижение плотности тока. Это подтверждается и отсутствием тока на обратном ходе поляризационной кривой. Анализ диаграммы $\text{pH}-E$ позволяет сделать вывод, что термодинамически возможно образование In_2O_3 , но величину конечного стационарного потенциала определяет Sb_2O_3 .

Таким образом, первый максимум тока на вольт-амперной кривой обусловлен анодным растворением InSb с последующим электрохимическим образованием окислов In_2O_3 и Sb_2O_3 . Небольшое повышение плотности тока и появление второго максимума можно объяснить дальнейшим окислением Sb_2O_3 до Sb_2O_4 и Sb_2O_5 . Степень окисления индия в поверхностном оксидном соединении составляет +3.

Анализ полученных данных показал, что при электрохимическом окислении интерметаллического соединения InSb в щелочном электролите на его поверхности формируется слой сложного состава $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Sb}_x\text{O}_y$, тогда как в кислых электролитах образуется слой In_2O_3 (свыше 80 %), Sb_2O_3 .

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано експериментальні дані з електрохімічного окиснення InSb в лужному та кислих електролітах. Показано, що при електрохімічному окисненні інтерметалічної сполуки InSb у лужному електроліті на її поверхні формується шар складного складу $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Sb}_x\text{O}_y$, тоді як у кислих електролітах утворюється шар In_2O_3 (понад 80 %), Sb_2O_3 і чим вище концентрація кислот, тим більший вміст оксиду сурми в плівці.

SUMMARY. Experimental data on the electrooxidation of InSb in the acid electrolyte and alkaline electrolyte have been analyzed. It is shown, that at electrochemical oxidation of intermetallic compound InSb in alkaline electrolyte on its surface is formed the layer of complex composition $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Sb}_x\text{O}_y$, whereas in the acid electrolytes — the layer $\text{In}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3$ (In_2O_3 more than 80 %) and the above concentration of acids, the it is more contents of antimony in a film.

1. Лосев В.В., Пчельников А.П. // Электрохимия. -1970. -6, № 1. -С. 41—48.
2. Молодов А.И., Маркосьян Г.Н., Лосев В.В. // Там же. -1973. -9, № 9. -С. 1366—1370.
3. Маркосьян Г.Н., Молодов А.И. // Там же. -1978. -14, № 11-12. -С. 1858—1861.
4. Дмитренко С.В., Молодов А.И., Лосев В.В. // Там же. -1982. -18, № 11. -С. 1489—1496.
5. Дмитренко С.В., Молодов А.И., Лосев В.В. // Там же. -1984. -20, № 9. -С. 1159—1164.
6. Sayed A.El, Abd S.S., Rehim El., Mansour H. // Monatshefte fur Chemie. -1991. -122. -Р. 1019—1027.
7. Козин Л.Ф., Кобранд Е.Е., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1966. -32, № 2. -С. 154—160.
8. Васильев В.В., Шорохова В.И., Кованова С.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 7. -С. 1006—1011.
9. Wakkad El., Hickling A. // Phys. Chem. -1953. -57, № 2. -Р. 203—206.
10. Dewald J.F. // J. Electrochem. Soc. -1957. -164, № 4. -Р. 244—251.
11. Venables J.D., Braudy B.M. // Ibid. -1960. -107, № 4. -Р. 296—298.
12. Шаталов А.Я., Цыганкова Л.Е., Угай Я.А. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. -1966. -№ 4. -С. 613—617.
13. Шаталов А.Я., Цыганкова Л.Е., Угай Я.А. // Защита металлов. -1963. -1, № 2. -С. 233—235.
14. Pourbax M. Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 °C. -Paris: Ganthier-Villars, 1963.

В.Д. Юзькова, В.В. Нечипорук, М.М. Ткачук

ДО ПИТАННЯ ПРО ГІСТЕРЕЗИС, ВЕРТИКАЛЬНИЙ ЗЛАМ ВОЛЬТ-АМПЕРНОЇ КРИВОЇ ПОБЛИЗУ АКТИВАЦІЙНО-ПАСИВАЦІЙНОГО ПЕРЕХОДУ ТА ОСЦИЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ

Запропоновано математичну модель анодного розчинення металу в потенціостатичному режимі при наявності процесу пасивації, яка успішно пояснює такі експериментальні факти як гістерезис, вертикальний злам i — E -кривої в області активно-пасивного переходу та осциляційну поведінку на основі адекватної кінетики процесу активації—пасивації металу. Знайдено умови виникнення множинності стаціонарних станів та осциляторних розв'язків і побудовано відповідні біфуркаційні діаграми в площині параметрів системи.

Спонтанні осциляції струму або потенціалу при анодному розчиненні чи катодному осадженні металів, які спостерігаються в області активних-пасивних переходів, і, очевидно, відображають послідовне утворення-розчинення пасиваційної плівки, заслуговують на увагу тому, що аналіз причин періодичної поведінки може забезпечити корисну інформацію відносно найбільш імовірного механізму процесу, включаючи природу зв'язку між окремими стадіями [1—8].

Проте вивчення автоколиливних режимів в електрохімічних системах носило в основному експериментальний характер, а пояснення спонтанного виникнення і існування коливань було феноменологічним.

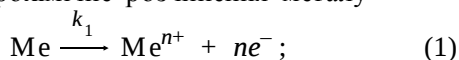
Таке пояснення, хоча і може бути логічно вірним, вимагає доказу, який можна отримати лише шляхом дослідження властивостей адекватної математичної моделі [9], наприклад, за допомогою якісного аналізу диференціальних рівнянь (лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу).

У роботі ставиться завдання побудувати та проаналізувати математичну модель анодного розчинення металу в потенціостатичних умовах з урахуванням кінетики пасивації металу, яка б пояснювала характерні для таких систем явища як стійкість стаціонарних станів, осциляційну поведінку струму, гістерезисну петлю та вертикальний злам на i — E -кривій в області активно-пасивного переходу в залежності від величини параметрів електрохімічної системи та природи зовнішніх умов, накладених на неї.

Математична модель досліджуваної системи базується на наступних припущеннях:

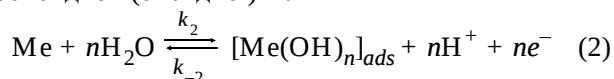
1. На аноді відбуваються електрохімічні процеси:

а) електрохімічне розчинення металу

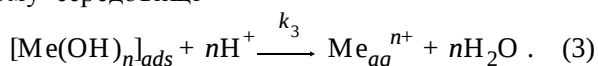


б) електрохімічне утворення і розчинення гідроксидної (оксидної) плівки

роксидної (оксидної) плівки



та хімічне розчинення гідроксидної плівки в кислому середовищі



2. Концентрація йонів металу надто мала, щоб давати істотний вклад у міграційний струм.

3. Йони гідрогену забезпечують перенос усього заряду в розчині, що еквівалентно рівності одиниці числа переносу в кожній точці електроліту (H^+ і A^- — єдина різновидність йонів у розчині).

4. Масоперенос до електроду і від нього має місце в межах дифузійного шару постійної товщини (δ) з лінійним розподілом концентрації.

Для описання часової еволюції такої системи при потенціостатичному режимі достатньо ввести 2 змінні: ступінь покриття поверхні електроду адсорбованою гідроксидною плівкою θ і об'ємну концентрацію йонів водню h біля поверхні електроду. Для спрощення математичного описання будемо приймати, що сумарні реакції (1)—(3) є першого порядку по водню.

Застосувавши основний постулат хімічної кінетики до реакцій (1)—(3) та врахувавши напрям потоку йонів водню за рахунок міграції, дифузії та реакцій (2),(3), можна показати, що диференціальні рівняння, які описують нашу систему, мають вигляд:

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{dt} = B^{-1}[k_2(1-\theta) - k_{-2}\theta h - k_3\theta h] \\ \frac{dh}{dt} = \frac{2}{\delta} \left[\frac{D}{\delta} (h_b - h) - k_1(1-\theta) - k_3\theta h \right] \end{cases}, \quad (4)$$

де k_1 , k_2 , k_{-2} і k_3 — константи швидкостей електрохімічного розчинення металу, електрохімічного утворення і розчинення гідроксидної плівки, хімічного розчинення гідроксидної (оксидної) плівки

відповідно; D — коефіцієнт дифузії йонів водню; h_b — концентрація йонів водню в об'ємі розчину; B — максимальна поверхнева концентрація гідроксидної плівки.

Розглянемо детальніше процес хімічного розчинення тонкої (в декілька шарів) двовірної гідроксидної плівки на поверхні електроду. Процес розчинення характеризується зменшенням поверхневої концентрації $\text{Me}(\text{OH})_n$ або ступеня заповнення поверхні електроду Θ . При цьому перехід йонів Me^{n+} і OH^- у розчин супроводжується зменшенням кількості йонних зв'язків у перерахунку на один йон у гідроксиді і тому змінюється середня енергія гідроксидної ґратки, що веде до зміни енергії активації процесу.

Згідно з [8, 10—11], застосовуючи апроксимацію усередненого поля, можна показати, що найближчі взаємодії частинок ведуть до зміни ентальпії процесу $\Delta H = \Delta H_0 + \alpha'\theta$, де ΔH_0 — теплота (зміна ентальпії) процесу розчинення плівки при $\theta \rightarrow 0$, $\alpha' = -N\omega$, N — кількість найближчих сусідів частинок (координаційне число), $\omega < 0$ — ефективна енергія взаємодії між йонами, в перерахунку на один моль речовини. З іншого боку, зміна ентальпії процесу зв'язана з енергіями активації розчинення плівки E_1 і стадії її утворення E_2 співвідношенням: $\Delta H = E_1 - E_2$. Вважаючи, що енергія активації E_2 стадії утворення плівки не залежить від ступеня покриття θ , а ΔH — лінійна функція від θ , одержуємо: $E_1 = \Delta H + E_2 = \Delta H_0 + \alpha'\theta + E_2 = E_1^0 + \alpha'\theta$, де E_1^0 — енергія активації процесу розчинення плівки при $\theta \rightarrow 0$. Рівняння Арреніуса для константи швидкості розчинення плівки матиме вигляд: $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = k_0' \exp(-\alpha\theta)$, де

$\alpha = -\frac{N\omega}{RT} = \frac{\alpha'}{RT} > 0$. Все сказане може бути повторене і для стадій (2). Тому одержуємо наступні вирази для констант швидкостей процесів (2), (3):

$$\begin{aligned} k_1 &= k_1^0, & k_{-2} &= k_{-2}^0 \exp(-\alpha\theta), & k_2 &= k_2^0, \\ k_{-3} &= k_{-3}^0 \exp(-\beta\theta), \end{aligned} \quad (5)$$

де $\alpha, \beta > 0$. Вводячи безрозмірні змінні $U = h/h_b$, $\tau = 2Dt/S$ у рівняння (4) і враховуючи особливість утворення гідроксидної плівки, отримуємо:

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{d\tau} = \varepsilon [K_2(1-\theta) - K_{-2}f_{-2}(\theta)\theta U - K_3f_3(\theta)\theta U] = \Omega_\theta(\theta, U), \\ \frac{dU}{d\tau} = d(1-U) - d^{1/2}K_1(1-\theta) - d^{1/2}K_3f_3(\theta)\theta U = \Omega_U(\theta, U), \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{де } \varepsilon = \frac{S^{1/2}h_b}{2B}, \quad K_2 = \frac{k_2S^{1/2}}{Dh_b}, \quad K_{-2} = \frac{k_{-2}S^{1/2}}{D}, \quad K_3 = \frac{k_3S^{1/2}}{D},$$

$K_1 = \frac{k_1S^{1/2}}{Dh_b}$, $d = \frac{S}{\delta^2}$ — безрозмірні величини, а $f_{-2}(\theta) = \exp(-\alpha\theta)$, $f_3(\theta) = \exp(-\beta\theta)$ — функції, що враховують залежність констант швидкостей від ступеня заповнення θ ; $0 \leq U \leq 1$, $0 \leq \theta \leq 1$.

Поведінка електрохімічної системи може бути досліджена за допомогою лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу. Умова стаціонарності:

$$\begin{cases} k_2(1-\theta) - K_{-2}f_{-2}(\theta)\theta U - K_3f_3(\theta)\theta U = 0, \\ d(1-U) - d^{1/2}K_1(1-\theta) - d^{1/2}K_3f_3(\theta)\theta U = 0. \end{cases} \quad (7)$$

Стаціонарні розв'язки можуть бути знайдені аналітично з рівнянь (7) при певних чисельних значеннях параметрів рівняння (6) або графічно, як точки перетину функцій G і H .

$$\begin{aligned} U &= \frac{(1-\theta)}{\theta} \cdot \frac{K_2}{K_{-2}f_{-2}(\theta) + K_3f_3(\theta)} = H(\theta), \\ U &= \frac{d^{1/2} - K_1(1-\theta)}{d^{1/2} + K_3f_3(\theta)\theta} = G(\theta). \end{aligned} \quad (8)$$

Обчислимо функціональну матрицю Якобі J системи диференціальних рівнянь (6), її слід $\text{Tr}J$ і детермінант $\text{Det}J$ у стаціонарному стані:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned} \text{де } a_{11} &= \left. \frac{\partial \Omega_\theta}{\partial \theta} \right|_s = \varepsilon (-K_2 - K_{-2}f_{-2}(\theta_s)U_s - K_{-2}\theta_s U_s \frac{\partial f_{-2}}{\partial \theta}(\theta_s) - \\ &\quad - K_3f_3(\theta_s)U_s - K_3\theta_s U_s \frac{\partial f_3}{\partial \theta}(\theta_s)), \end{aligned}$$

$$a_{12} = \left. \frac{\partial \Omega_\theta}{\partial U} \right|_s = -\varepsilon \theta_s [K_{-2}f_{-2}(\theta_s) + K_3f_3(\theta_s)],$$

$$\begin{aligned} a_{21} &= \left. \frac{\partial \Omega_U}{\partial \theta} \right|_s = d^{1/2}K_1 - d^{1/2}K_3f_3(\theta_s)U_s - d^{1/2}K_3\theta_s \cdot \\ &\quad \cdot U_s \frac{\partial f_3}{\partial \theta}(\theta_s), \end{aligned}$$

$$a_{22} = \left. \frac{\partial \Omega_U}{\partial U} \right|_s = -d - d^{1/2}K_3f_3(\theta_s)\theta_s,$$

$$\text{Tr}J|_s = a_{11} + a_{22}, \quad \text{Det}J|_s = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21},$$

$$\text{де } \frac{\partial f_{-2}}{\partial \theta} = -\alpha \exp[-\alpha\theta] = \alpha f_{-2}, \quad \frac{\partial f_3}{\partial \theta} = -\beta \exp[-\beta\theta] = -\beta f_3.$$

Умови стійкості стаціонарного стану, виникнення множинності через статичну біфуркацію і осциляцій через біфуркацію Хопфа для біваріантної

системи мають вигляд:

- а) $\text{Tr}J|_s < 0$ і $\text{Det}J|_s > 0$ — стійкий стаціонарний стан,
- б) $\text{Tr}J|_s = 0$ і $\text{Det}J|_s > 0$ — біфуркація Хопфа,
- в) $\text{Tr}J|_s < 0$ і $\text{Det}J|_s = 0$ — статична біфуркація.

Зв'язок між параметрами системи, при яких відбувається біфуркація Хопфа та статична біфуркація, можна знайти, задаючи як неявні функції з рівнянь:

$$\text{б) } \frac{d\theta}{dt} = \Omega_\theta(\theta_s, U_s, K_2, K_{-2}, K_3, \varepsilon, \alpha, \beta) = 0,$$

$$\frac{dU}{dt} = \Omega_U(\theta_s, U_s, K_1, K_3, d, \beta) = 0,$$

$$\text{Tr}J|_s = \Omega_T(\theta_s, U_s, K_2, K_{-2}, K_3, \varepsilon, d, \alpha, \beta) = a_{11} + a_{22} = 0,$$

$$\text{в) } \frac{d\theta}{dt} = \Omega_\theta(\theta_s, U_s, K_2, K_{-2}, K_3, \varepsilon, \alpha, \beta) = 0,$$

$$\frac{dU}{dt} = \Omega_U(\theta_s, U_s, K_1, K_3, d, \beta) = 0,$$

$$\text{Det}J|_s = \Omega_D(\theta_s, U_s, K_1, K_2, K_{-2}, K_3, \varepsilon, d, \alpha, \beta) = 0.$$

Ці рівняння були використані для побудови біфуркаційної діаграми (рис. 1,2). Вони дозволяють виключити стаціонарні значення θ_s, U_s і знайти зв'язок між біфуркаційними значеннями параметрів системи.

У виразі для головного діагонального елемента функціональної матриці Якобі з'являються позитивні доданки $K_{-2}\theta_s U_s \alpha f_{-2}, K_3\theta_s U_s \beta f_3$, що зу-

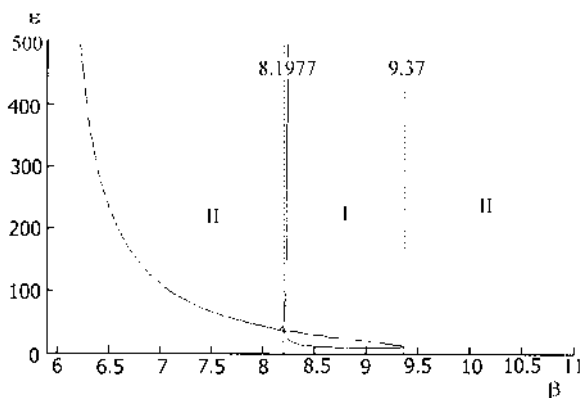


Рис. 1. Біфуркаційна діаграма в параметричному просторі ε як функція від β . Значення констант: $d=10^2$, $K_2=9$, $K_{-2}=10^{-1}$, $K_3=2 \cdot 10^3$, $K_1=3$, $\alpha=0$. Пунктирна крива — точки статичної біфуркації, що розділяють області одного стаціонарного стану (область II) і трьох стаціонарних станів (область I); суцільна крива — точки нульового треку функціональної матриці Якобі, які при позитивному детермінанті переходять в біфуркацію Хопфа (замкнена область нульового треку, що знаходиться в області II зліва).

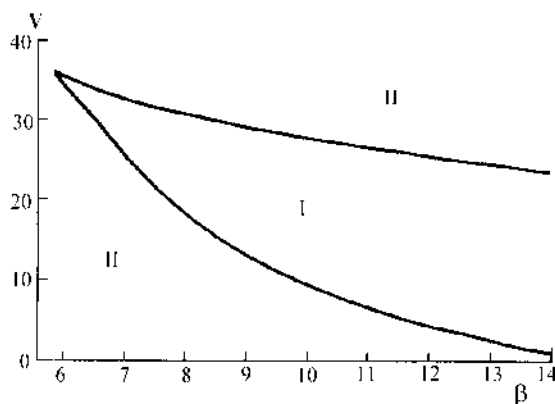


Рис. 2. Біфуркаційна діаграма статичної біфуркації в параметричному просторі V як функція від β . Точки статичної біфуркації розділяють всю площину параметрів на дві області — з трьома (I) та одним (II) стаціонарним станами. Значення параметрів: $d=10^2$, $K_2^0=1$, $K_{-2}^0=1$, $K_3=2 \cdot 10^3$, $K_1^0=0.4$, $\alpha=0$, $f_1=55$, $f=50$. Константи швидкостей електрохімічних реакцій обчислювалися згідно з формулами: $K_2=K_2^0 e^{fV}$, $K_{-2}=K_{-2}^0 e^{-fV}$, $K_1=K_1^0 e^{fV}$.

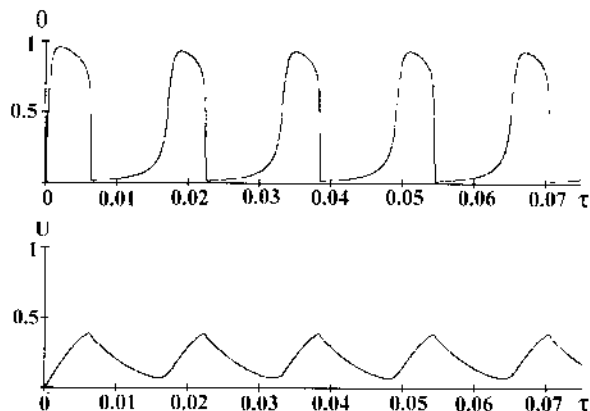


Рис. 3. Періодичні розв'язки для системи диференціальних рівнянь (6). Значення параметрів взяті з області біфуркації Хопфа (рис. 1). $\varepsilon=300$, $\beta=7$.

мовляють при певних умовах додатне значення коефіцієнта $a_{11}>0$, а, отже, і нестійкість системи, яка при умові $\text{Tr}J|_s=0$, $\text{Det}J|_s>0$ переводить систему через біфуркацію Хопфа в коливний режим. Для значень параметрів, що взяті з області реалізації біфуркації Хопфа (рис. 1), вигляд розв'язків рівнянь (6) представлений на рис. 3, де видно, що в системі спостерігається коливний режим.

i — V -крива містить гістерезис поблизу активційно-пасиваційного переходу (рис. 4), що відповідає області множинності стаціонарних станів (область I рис. 2). Дійсно, змінюючи потенціал в анодну область, ми рухаємося по вітці 1

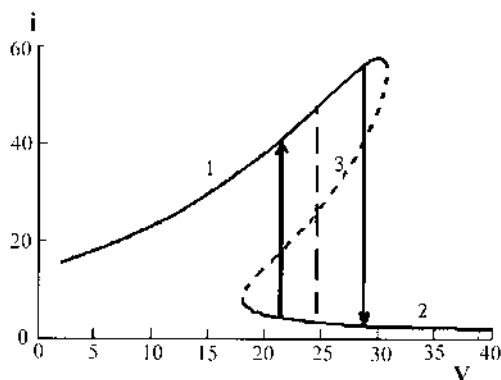


Рис. 4. Крива безрозмірний струм i — потенціал електроду V , обчислена для $d=10^2$, $K_2^0=1$, $K_{-2}^0=1$, $K_3=2 \cdot 10^3$, $K_1^0=0.4$, $\alpha=0$, $f_1=55$, $f=50$, $\beta=8$ (пунктирна крива 3 відповідає нестабільним стаціонарним станам). Безрозмірний струм обчислювався за формулою $i = \bar{i} S / 2DB$, де $\bar{i}$ — густина струму.

стійкого стаціонарного стану і після досягнення сингулярної точки (точки повороту) скачкоподібно переміщуємося в область вітки 2 стійкого стаціонарного стану (перший вертикальний злам i — V -кривої на рис. 4). Рухаючись в зворотньому напрямі, тобто в область більш негативних потенціалів, ми дотримуємося вітки 2 стійкого стаціонарного стану і, досягаючи другої сингулярної точки, скачкоподібно потрапляємо на вітку 1 стаціонарного стану (другий вертикальний злам i — V -кривої на рис. 4). Іншими словами, існування гістерезису буде проявлятися як неспівпадання точки потенціалу переходу з активного в пасивний стан при збільшенні V і точки переходу з пасивного в активний стан при зменшенні V . Слід відмітити, що лінійна теорія стійкості описує поведінку системи при дуже малому відхиленні від стаціонарного стану (лінійні збурення). В цьому розумінні стійкий стаціонарний стан може бути і метастабільним (стійким до малих збурень). У загальному випадку вітки 1 і 2 стійких стаціонарних станів межують з віткою 3 нестійких стаціонарних станів якраз через метастабільні ділянки. Тому точки переходу з вітки 1 на вітку 2 і навпаки будуть не сингулярні (точки переходу стійкого стаціонарного стану в нестійкий), а точками переходу стійкого стаціонарного стану в метастабільний. Це приводить до звуження області гістерезису (рис. 4) і в граничному випадку гістерезису не буде (пунктирна крива рис. 4 — один вертикальний злам).

Відомо, що осциляції струму в електрохімічних системах при потенціостатичному режимі пояснюються кінетикою хімічних і електрохімічних процесів на поверхні електроду. Якісний ана-

ліз адекватних диференціальних рівнянь з допомогою біфуркації Хопфа показує, що причиною виникнення осциляцій є наявність елементарного чи сумарного автокаталітичного процесу або ж стадії пасивації електрода (за рахунок утворення адсорбційної фази на його поверхні з притягуючою взаємодією між адсорбованими молекулами чи фізично аналогічна ситуація: утворення плівки з хімічним зв'язком — оксидної, гідроксидної чи сольової).

Що ж до наявності вертикального зламу i — E -кривих та гістерезису поблизу активаційно-пасиваційного переходу, то аналіз диференціальних рівнянь на множинність стаціонарних станів через статичну біфуркацію показує, що це можливо при нелінійності диференціальних рівнянь, а точніше, коли функція швидкості хоча б однієї із стадій процесу $V=k(\theta)C_1^{n_1}C_2^{n_2} \dots C_k^{n_k}$ є третього ступеня (порядку) по концентраціям реагуючих речовин C_i або містить експоненціальний множник в константі швидкості типу: $k=k_0 e^{-\beta\theta}$. Перша причина проявляється дуже рідко: відома невелика кількість елементарних процесів третього порядку, в той же час у всіх системах, де відбувається пасивація електрода, присутня стадія утворення пасиваційної плівки, теоретичне обґрунтування кінетики якої і дає множник типу $e^{-\beta\theta}$ в швидкості процесу.

Подібні міркування стосовно причини вертикального зламу і гістерезису на вольт-амперних кривих вперше спостерігалися в роботі [10], яка базується на наступному механізмі процесів на аноді: окиснення поверхневих атомів металу M з утворенням адсорбованих катіонів M_{ads}^{n+} , відповідно до рівняння: $M \xrightarrow{k_{ox}} M_{ads}^{n+} + ne^-$, де k_{ox} — електрохімічна константа швидкості анодного процесу; розчинення адсорбованих катіонів в електроліт: $M_{ads}^{n+} \xrightarrow{k_{dis}} M_{aq}^{n+}$.

Вважається, що константа швидкості розчинення адсорбованих катіонів (адсорбційної плівки) k_{dis} залежить від ступеня заповнення θ і має вигляд: $k_{dis} = k_{dis}^0 \exp(-\beta\theta)$, де $k_{dis}^0 = \lim_{\theta \rightarrow 0} k_{dis}$ — це константа швидкості розчинення ізольованого адсорбованого катіону в електроліт, θ — ступінь покриття поверхні адсорбованими катіонами, β — параметр адсорбат—адсорбат-взаємодії типу Темкіна, $k_{dis}' = \lim_{\theta \rightarrow 0} k_{dis}$ — константа швидкості розчинення адсорбованих катіонів з високим ступенем покриття (з оксидного шару). Це вказує на залежність ентальпії активації процесу від ступеня за-

повнення θ , що адекватно нашим міркуванням щодо кінетики процесу руйнування тонкої адсорбційної фази.

Розглядалася моноваріантна модель, яка описувала зміну ступеня покриття θ з часом:

$$\Omega \equiv d\theta/dt = k_{ox}(1-\theta) - k_{dis}\theta = k_{ox}(1-\theta) - k_{dis}^0\theta \exp(-\beta\theta) \quad (9)$$

і на основі отриманих результатів для множинності стаціонарних станів пояснено вертикальний злам i — E -кривих та гістерезис поблизу активаційно-пасаваційного переходу.

Таким чином, виявлена спільна причина експериментальної поведінки електрохімічних систем з анодним розчиненням металу, а також катодним осадженням металів та анодним окисненням органічних речовин [8] в умовах пасивації електрода. Це наявність стадії утворення — розчинення адсорбційної фази на поверхні електрода за умов існування притягуючої взаємодії між адсорбованими молекулами (ковалентна, йонна взаємодія — оксидна, гідроксидна і сольові плівки; дисперсійна ван-дер-ваальсівська взаємодія — адсорбційна плівка з великих органічних молекул та ін.)

РЕЗЮМЕ. Построена математическая модель анодного растворения металла в потенциостатическом режиме, при наличии процесса пассивации успешно объясняющая такие экспериментальные факты как гистерезис, вертикальный излом i — E -кривой в области активно-пассивного перехода и осцилляционное поведение на основе адекватной кинетики процесса активации—пассивации металла. Найдены условия возникновения множественности стационарных состояний и осцилляторных решений и построены соответствующие бифуркационные диаграммы в плоскости параметров системы. Нелинейная система уравнений решена с помощью программы MathCAD и определен вид автоколеба-

ний степени запассивированной поверхности и концентрации ионов водорода.

SUMMARY. A mathematical model of a metal anodic dissolution under potentiostatic condition and passivation mode has been proposed. The model can successfully explain occurrence of such experimentally registered phenomena as: hysteresis, vertical fracture of i — E curve at active—passive transition region and oscillatory modes. This explanation is based on the adequate kinetics of the metal activation-passivation processes. Conditions of the stationary states multiplicity and oscillation modes have been determined and corresponding bifurcation diagrams were built in the parametric plane. MathCAD was engaged to resolve the system of non-linear equations and the patterns of auto-oscillations of the passivated area ratio and concentration of hydrogen ions have been determined.

1. *Franck U.F., FitzHugh R.* // *Z. Electrochem.* - 1961. -**65**. -Р. 156—168.
2. *Феттнер К.* Электрохимическая кинетика. -М.: Химия, 1967.
3. *Wojtowicz J.* // *Modern aspects of electrochemistry.* -1973. -**8**. -Р. 47—120.
4. *Каданер Л.И., Федченко В.М., Ермолов И.Б.* // *Итоги науки и техники. Электрохимия.* -1989. -**30**. -С. 170—231.
5. *Нечипорук В.В., Берладин И.В.* // *Укр. хим. журн.* -2004. -**70**, № 2. -С. 99—103.
6. *Talbot J.B., Oriani R.A.* // *J. Electrochim. Acta.* -1985. -**30**. -Р. 1277—1284.
7. *Koper M.T.M.* Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. -Utrecht: Universiteit Utrecht, 1994.
8. *Нечипорук В.В., Ткачук В.В., Берладин И.В.* // *Электрохимия.* -2006. -**42**, № 1. -С. 45—52.
9. *Griffin G.L.* // *J. Electrochem. Soc.* -1984. -**131**, № 1. -Р. 18—21.
10. *Kevrekidis I., Schmidt L.D., Aris R.* // *Surf. Sci.* -1984. -**137**. -Р. 151—159.
11. *Wojtowicz J., Marincic N., Conway B.E.* // *J. Chem. Phys.* -1968. -**48**. -Р. 4333.

ПАМ'ЯТІ ЮРІЯ СЕРГІЙОВИЧА ЛІПАТОВА



31 серпня на 81 році пішов з життя Юрій Сергійович Ліпатов — видатний вчений у галузі високомолекулярних сполук, академік Національної академії наук України і Міжнародної академії творчості, доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, лауреат Державної премії України в галузі на-

уки і техніки, іменних премій Л.В. Писаржевського та А.І. Кіпріанова Національної академії наук України, а також премії ім. Поля Флорі Міжнародної академії творчості — радник при дирекції Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, колишній його директор.

Ю.С. Ліпатов народився в Іваново-Вознесенську (Росія). Закінчив Московський нафтовий інститут ім. академіка І.М. Губкіна за фахом "технологія нафти і газу".

Наукову діяльність він почав у Фізико-хімічному інституті ім. Л.Я. Карпова (Москва) у 1951р. і продовжив в Інституті загальної і неорганічної хімії АН Білорусії (1959—1964). З 1965 по 1985 рік Ю.С. Ліпатов — директор Інституту хімії високомолекулярних сполук АН України (ІХВС), до 2005 року очолював також відділ фізикохімії полімерів.

В ІХВС найбільш яскраво розкрився багатогранний талант Ю.С. Ліпатова як вченого і організатора науки. Він зробив вирішальний внесок у становлення і розвиток інституту та перетворення його в головний центр полімерної науки в Україні, наукові розробки якого досягли міжнародного рівня і визнання.

Наукова діяльність ученого-хіміка була спрямована на вирішення фундаментальних проблем хімії, фізикохімії, технології полімерів і композиційних полімерних матеріалів. Особливо вагоме значення мають його основоположні роботи з вивчення міжфазових явищ у багатокомпонентних полімерних системах, їх структури та властивостей, зокрема підсилення сумішей та сплавів полімерів дисперсними та волокнистими наповнювачами з урахуванням впливу межі поділу з твердим тілом на кінетику та фазове роз-

ділення у гетерогенних полімерних системах.

Практично спрямовані наукові дослідження дозволили розробити і широко впровадити необхідні народному господарству полімерні матеріали — високоефективні клейові композиції, наповнені і армовані захисні покриття, плівкові матеріали, термостійкі зв'язуючі і т.п.

Велике значення мають досягнення академіка Ю.С. Ліпатова в галузі фізикохімії поліуретанів та матеріалів на їх основі.

Юрій Сергійович Ліпатов — співавтор наукового відкриття під назвою "Властивості рідких сумішей полімерів в області розшарування" (1992); автор 19 монографій, 5 з яких видані за кордоном (Англія, Нідерланди, Канада, США), більш 1300 наукових статей і 140 винаходів. Уперше в світовій літературі ним були написані монографії з адсорбції полімерів, фізико-хімічних основ підсилення полімерів, взаємопроникних полімерних сіток та колоїдної хімії полімерів ("Адсорбция полимеров" (1972), "Взаимопроникающие полимерные сетки" (1979), "Colloid Chemistry of Polymers" (1988), "Polymer Reinforcement" (1995), "Thermodynamics of Polymer Blends" (1997), "Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks" (2001) та ін.).

Ю.С. Ліпатов створив єдину в Україні наукову школу в галузі хімії і фізикохімії полімерів і полімерних композитів, що одержала широке визнання. Серед його учнів 10 докторів і 50 кандидатів наук.

Тривалий час Юрій Сергійович був членом редколегії Українського хімічного журналу, Доповідей Академії наук України, журналів *Высокомолекулярные соединения*, *Journal of Adhesion* (США), *Composite Interfaces* (США), *Journal of Polymer Materials* (Індія).

За досягнення в науці та її організації академік Ю.С. Ліпатов був нагороджений орденами "Дружби народів" і "За заслуги" III ступеня, Почесною грамотою Президії Верховної Ради УРСР, Грамотою Верховної Ради України, медалями та іншими відзнаками.

Всі, хто знав Юрія Сергійовича, щиро поважали його як видатного вченого, талановитого педагога, керівника і організатора науки.

Світла пам'ять про Юрія Сергійовича Ліпатова — талановитого вченого, вимогливу і шляхетну людину назавжди залишиться в серцях його колег, учнів і друзів.