

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 72
январь
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

- ЗОЛОТОВ Ю.О., ПЛЕТНЬОВ І.В., СМІРНОВА С.В., ХАЧАТРЯН К.С., ШВЕДЕНЕ Н.В., ЗЕРНОВ В.В.
Екстракція органічних сполук йонними рідинами 3

Неорганічна та фізична хімія

- КОЛОМІЄЦЬ О.М., ВОЛКОВИНСЬКА Л.С., ГОЛДУН О.В., ОГЕНКО В.М., ГРИГОРУК В.І. Новий метод отримання вуглецевих наноструктур з використанням оптики ближнього поля 13
- ГОЛДУН О.В., ВОЛКОВИНСЬКА Л.С., ОГЕНКО В.М. Утворення просторових структур із розчинів фулеренів в області трьохфазного контакту 15
- ЦАРИК Н.В., КОЗАЧКОВА О.М., КОСТРОМІНА Н.А., ПЕХНЬО В.І. Визначення складу, розрахунок констант утворення комплексів паладію з оксиетилідендифосфоновіою кислотою 19
- КРАМАРЕНКО О.В., ОВЧАР О.В., БІЛОУС А.Г. Синтез і властивості метаніобату кобальту 22
- МІЩУК Д.О., В'ЮНОВ О.І., ОВЧАР О.В. Вплив вакансій на особливості структури та релаксаторні властивості $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 25
- СОЛОПАН С.О., В'ЮНОВ О.І., КОВАЛЕНКО Л.Л., БІЛОУС А.Г. Синтез і властивості композиційних структур на основі сегнетоелектричних та магнітних фаз 28
- КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА О.В., В'ЮНОВ О.І., БІЛОУС А.Г. Вплив міді на ступінь стабілізації $\text{Y}-\text{ZrO}_2$ 31
- ДУРИЛІН Д.О., ОВЧАР О.В., БІЛОУС А.Г. Композиційні діелектричні матеріали на основі титанатів магнію 34
- БИЛІНА Д.В., МИРНА Т.А. Фізико-хімічні властивості і мезоморфізм лаурату лантану (III) та систем на його основі 37
- САВЧУК Р.М., КОМПАНИЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Закономірності взаємодії в системі $\text{NaF}-\text{ZrF}_4-\text{M}$ ($\text{M} - \text{Zr}, \text{Na}$) 39
- ЯЦЕНКО Т.В., ВАСИЛЮК С.Д. Особливості взаємодії йонів $\text{Cu}(\text{II})$ з оксигідратними сорбентами на основі титану і цирконію 42
- ВЯТКІНА О.В. Адсорбція і окиснювальна деструкція фенолів на монтморилонітах у водних середовищах у присутності перекису водню 44

Електрохімія

- ЧОРНЕНЬКА Н.В., НІКІТЕНКО В.М. Синтез, ідентифікація, ізомеризація та електрохімічні властивості *транс*- і *цис*-дигліцинатних комплексів паладію (II) 48
- ГЕНКІНА О.О., ПАНОВ Е.В., СМАГЛІЙ О.В., ГЛУЩАК Т.С. Склад і поверхнева електропровідність нанокристалічного діоксиду стануму, допованого сурмою та вісмутом 53
- КОЧЕТОВА С.А., БУРЯК М.І., ТУМАНОВА Н.Х., ВОЛКОВ С.В. Осадження платини у вигляді покриття чи порошків макро- та наноструктури з низькотемпературних розплавів 55
- ФЕДОРИШЕНА О.М., ПАНОВ Е.В., НОВОСЕЛОВА І.А. Порівняння електрохімічної поведінки елек-

тродів на основі різних вуглецевих матеріалів у водних розчинах електролітів	58
РУСЕЦЬКИЙ І.А., КОЛБАСОВ Г.Я., ДАНЬКО Д.Б., СОЛОНІН Ю.М., ЩЕРБАКОВА Л.Г., КОССКО І.А. Фотоелектрохімічні властивості GaAs-електроду, модифікованого Zn і Pt	62
РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЕЛЯКОВ В.М. Селективне вилучення іонів Ni (II) з неорганічними йонообмінниками на основі гідрофосфату цирконію з розбавлених розчинів	64
КУДЕЛКО К.О., ПАЛЬЧИК О.В., МАЛЫЦЕВА Т.В. Рухомість адсорбованих двовалентних катіонів Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ в йонообмінних матеріалах на основі оксигідратів Al, Zr, Sn, Ti	67
СТАДНИК О.О., ІВАНОВА Н.Д. Каталітична активність — фактор швидкості електровідновлення оксидних сполук кобальту в протонних електролітах	70
БИК С.В., БЕРСИРОВА О.Л. Анодна поведінка срібла у присутності комплексу K[Ag(CN) ₂]	72

Содержание

Колонка редколлегии

ЗОЛОТОВ Ю.А., ПЛЕТНЕВ И.В., СМЕРНОВА С.В., ХАЧАТРЯН К.С., ШВЕДЕНЕ Н.В., ЗЕРНОВ В.В. Экстракция органических соединений ионными жидкостями	3
--	---

Неорганическая и физическая химия

КОЛОМИЕЦ А.Н., ВОЛКОВИНСКАЯ Л.С., ГОЛДУН О.В., ОГЕНКО В.М., ГРИГОРУК В.И. Новый метод получения углеродных наноструктур с использованием оптики ближнего поля	13
ГОЛДУН О.В., ВОЛКОВИНСКАЯ Л.С., ОГЕНКО В.М. Образование пространственных структур из рас- творов фуллеренов в области трехфазного контакта	15
ЦАРИК Н.В., КОЗАЧКОВА А.Н., КОСТРОМИНА Н.А., ПЕХНЬО В.И. Определение состава, расчет кон- стант образования комплексов палладия с оксиэтилидендифосфоновой кислотой	19
КРАМАРЕНКО А.В., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Синтез и свойства метаниобата кобальта	22
МИЩУК Д.О., ВЫЮНОВ О.И., ОВЧАР О.В. Влияние вакансий на особенности структуры и ре- лаксационные свойства (Sr,Ba,Na)Nb ₂ O ₆	25
СОЛОПАН С.А., ВЫЮНОВ О.И., КОВАЛЕНКО Л.Л., БЕЛОУС А.Г. Синтез и свойства композицион- ных структур на основе сегнетоэлектрических и магнитных фаз	28
КРАВЧИК К.В., ПАШКОВА Е.В., ВЫЮНОВ О.И., БЕЛОУС А.Г. Влияние меди на степень стабили- зации Y—ZrO ₂	31
ДУРИЛИН Д.А., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Композиционные диэлектрические материалы на основе титанатов магния	34
БЫЛИНА Д.В., МИРНАЯ Т.А. Физико-химические свойства и мезоморфизм лаурата лантана (III) и систем на его основе	37
САВЧУК Р.Н., КОМПАНИЧЕНКО Н.М., ОМЕЛЬЧУК А.А. Закономерности взаимодействия в системе NaF—ZrF ₄ —M (M — Zr, Na)	39
ЯЦЕНКО Т.В., ВАСИЛЮК С.Л. Особенности взаимодействия ионов Cu (II) с оксигидратными сорбентами на основе титана и циркония	42
ВЯТКИНА О.В. Адсорбция и окислительная деструкция фенолов на монтмориллонитах в водных сре- дах в присутствии перекиси водорода	44

Электрохимия

ЧОРНЕНЬКА Н.В., НИКИТЕНКО В.Н. Синтез, идентификация, изомеризация и электрохимичес- кие свойства <i>транс</i> - и <i>цис</i> -диглицинатных комплексов палладия (II)	48
ГЕНКИНА Е.А., ПАНОВ Э.В., СМАГЛИЙ А.В., ГЛУЩАК Т.С. Состав и поверхностная электропро- водность нанокристаллического диоксида олова, допированного сурьмой и висмутом	53
КОЧЕТОВА С.А., БУРЯК Н.И., ТУМАНОВА Н.Х., ВОЛКОВ С.В. Осаждение платины в виде по- крытий или порошков макро- и наноструктуры из низкотемпературных расплавов	55
ФЕДОРИШЕНА Е.Н., ПАНОВ Э.В., НОВОСЕЛОВА И.А. Сравнение электрохимического поведения электродов на основе разных углеродных материалов в водных растворах электролитов	58
РУСЕЦЬКИЙ І.А., КОЛБАСОВ Г.Я., ДАНЬКО Д.Б., СОЛОНІН Ю.М., ЩЕРБАКОВА Л.Г., КОССКО І.А. Фотоелектрохімічні властивості GaAs-електроду, модифікованого Zn і Pt	62
РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЕЛЯКОВ В.Н. Селективное извлечение ионов Ni (II) с неор- ганическими ионообменниками на основе гидрофосфата циркония из разбавленных растворов	64
КУДЕЛКО Е.О., ПАЛЬЧИК А.В., МАЛЫЦЕВА Т.В. Подвижность адсорбированных двухвалентных катионов Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ в ионообменных материалах на основе оксигидратов Al, Zr, Sn, Ti	67
СТАДНИК О.А., ІВАНОВА Н.Д. Каталитическая активность — фактор скорости электровосстановления оксидных соединений кобальта в протонных электролитах	70
БЫК С.В., БЕРСИРОВА О.Л. Анодное поведение серебра в присутствии комплекса K[Ag(CN) ₂]	72

Contents № 1

Editorial board's column

ZOLOTOV Yu.A., PLETNEV I.V., SMIRNOVA S.V., KHACHATRIAN K.S., SHVEDENE N.V., ZERNOV V.V.
Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids

3

Inorganic and Physical Chemistry

KOLOMIJETS A.N., VOLKOVINSKAYA L.S., GOLDUN O.V., OGENKO V.M., GRIGORUK V.I. A new method for the obtaining of carbonic nanostructures using near-field optics	13
GOLDUN O.V., VOLKOVINSKAYA L.S., OGENKO V.M. Formation of spatial structures from solutions of fullerenes at the three-phase contact area	15
TSARIK N.V., KOZACHKOVA A.N., KOSTROMINA N.A., PEKHNYO V.I. Determination of the composition of complexes of palladium with oxyethylidenediphosphonic acid and calculation of their formation constants	19
KRAMARENKO O.V., OVCHAR O.V., BELOUS A.G. Synthesis and properties of cobalt metaniobate	22
MISCHUK D.O., VJUNOV O.I., OVCHAR O.V. Effect of vacancies on the peculiarities of structure and relaxor properties of (Sr,Ba,Na)Nb ₂ O ₆	25
SOLOPAN S.O., VJUNOV O.I., KOVALENKO L.L., BELOUS A.G. Synthesis and properties of composite structures based on ferroelectric and magnetic phases	28
KRAVCHIK K.V., PASHKOVA Ye.V., VIUNOV O.I., BELOUS A.G. Effect of copper on the stabilization degree of Y—ZrO ₂	31
DURILIN D.A., OVCHAR O.V., BELOUS A.G. Composite dielectric materials based on magnesium titanates	34
BYLINA D.V., MIRNAYA T.A. Physicochemical properties and mesomorphism of lanthanum (III) laurate and its binary systems	37
SAVCHUK R.N., KOMPANICHENKO N.M., OMELCHUK A.A. Laws of interaction in system NaF—ZrF ₄ —M (M — Zr, Na)	39
YATSENKO T.V., VASILYUK S.L. Features of interaction of Cu (II) ions with oxyhydrated sorbents based on titanium and zirconium	42
VYATKINA O.V. Adsorption and oxidative destruction of phenols on montmorillonites in aqueous media in the presens of hydrogen peroxide	44

Electrochemistry

CHORNENKA N.V., NIKITENKO V.N. Synthesis, identification, isomerization and electrochemical properties of <i>trans</i> - and <i>cis</i> -diglycinate complexes of palladium (II)	48
GENKINA Ye.A., PANOV E.V., SMAGLII A.V., GLUSCHAK T.S. Composition and the surface elect- roconductivity of nanocrystalline tin dioxide which has been antimony and bismuth dopped	53
KOCHETOVA S.A., BURJAK N.I., TUMANOVA N.Kh., VOLKOV S.V. Electrochemical deposition of Pt nano- or macrostructure from low-temperature melts	55
FEDORISHENA Ye.N., PANOV E.V., NOVOSELOVA I.A. Comparison of the electrochemical behavior of the electrodes on the basis of different carbon materials in aqueous solutions of electrolytes	58
RUSETSKII I.A., KOLBASOV G.Ya., DAN'KO D.B., SOLONIN Yu.M., SHCHERBAKOVA L.G., KOSSKO I.A. Photoelectrochemical properties of GaAs electrode modified by Zn and Pt	62
ROZHDESTVENSKAYA L.M., DZYAZKO Yu.S., BELYYAKOV V.N. Selective extraction of Ni (II) ions with zirconium hydrophosphate based inorganic ion exchangers from dilute solutions	64
KUDELKO Ye.O., PAL'CHIK A.V., MALTSEVA T.V. Mobility of bi-charged metals Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ of ion-exchangers based on Al, Zr, Sn, Ti	67
STADNIK O.A., IVANOVA N.D. Catalitical activity — the factor of speed electrodeposition of cobalt oxide compounds in proton electrolytes	70
BYK S.V., BERSIROVA O.L. Anodic behavior of silver in the presence of K[Ag(CN) ₂]	72

Редколлегия журнала продолжает публикацию серии статей ведущих ученых и специалистов о тенденциях и перспективах развития различных разделов современной химии. На этот раз на страницах журнала пожелал выступить выдающийся ученый, глава аналитической химии в СНГ академик Российской академии наук Ю.А. Золотов со своими коллегами и учениками из МГУ.

Не акцентируя внимание на посвящении работы, отметим закономерную спираль развития ее научной мысли, а именно вознесение традиционного экстракционного направления аналитических работ авторов на совершенно новый уровень: объектов (ионных жидкостей), приемов (новых для экстракции — электрохимических) и новой идеологии их потенциального применения ("green"-химия). Эти же направления — по мере сил и возможностей — развивают и ученые-химики Украины, не в последнюю очередь в Институте общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины (электрохимия ионных расплавов и "green"-химия).

*Посвящается юбилею
академика НАН Украины С.В. Волкова*

УДК 542.61

Ю.А. Золотов, И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, К.С. Хачатрян, Н.В. Шведене, В.В. Зернов

ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Изучена экстракция фенолов, кислот, аминов и катехоламинов и других органических соединений ионными жидкостями — гексафторфосфатами 1-бутил-3-метилимидазолия и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BMImPF_6 , BM_2ImPF_6), бис(трифторметил)сульфонилимидами 1-бутил-3-метилимидазолия и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BMImTf_2N и $\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$) в зависимости от pH, времени контакта фаз, концентрации. Исследована экстракция аминокислот BMImPF_6 в присутствии краун-эфира. Определено место ионных жидкостей на "карте" экстракционных растворителей. Исследовано электрохимическое поведение ионных жидкостей, показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения фенолов и катехоламинов с использованием ИЖ.

Введение. Экстракция в системе жидкость—жидкость — один из важнейших методов выделения и разделения веществ, широко используемый в гидрометаллургической технологии и химическом анализе. Почти всегда в такой экстракции используют не смешивающиеся с водой органические растворители, которые, однако, обладают рядом известных недостатков (горючесть, взрывоопасность, токсичность и т.п.), что уменьшает привлекательность метода для современных "чистых" производственных процессов. Заменой классическим растворителям могут стать ионные жидкости (ИЖ) — расплавы некоторых органических солей, жидкие при комнатной температуре. Они негорючи, обладают пренебрежимо малым давлением паров, термически устойчивы и нетоксичны; многие ИЖ не смешиваются с водой и практически все прекрасно проводят электрический ток. Благодаря этим свойствам ИЖ можно отнести к сфере green chemistry [1].

Исследования ИЖ ведутся в основном в области органической химии, катализа и электрохимии [1], применения для разделения и выделения веществ относительно немногочисленны. Однако ясно, что уникальный набор свойств ИЖ открывает здесь широкие перспективы. Так, в экстракции ионов, помимо прочих преимуществ, ИЖ интересны тем, что их компоненты могут служить гидрофобными противоионами (причем представляемыми в весьма высокой концентрации).

Основная используемая в настоящее время ИЖ — гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF_6). Однако синтезировано много других ИЖ, например, вместо бутила вводят другие радикалы, вместо аниона PF_6^- используют бис(трифлил)имид (Tf_2N^-).

Экстракция органических соединений ИЖ исследована, пожалуй, лучше, чем экстракция ионов металлов. Авторы первой работы в этой области [2] изучили распределение ряда замещен-

ных ароматических соединений (фталевая кислота, анилин, 4-гидроксibenзойная кислота, салициловая кислота, бензойная кислота, бензол, хлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1,4-дихлорбензол, 4,4'-дихлорбифенил) между BMImPF_6 и водой при pH 1.77 (H_2SO_4), 6.54 и 11 (NH_3). Результаты сравнили с данными о распределении соответствующих соединений в системе *n*-октанол—вода и сделали вывод о том, что в случае ИЖ коэффициенты распределения обычно на порядок ниже. Для ионизирующихся соединений максимум извлечения соответствовал незаряженным (молекулярным) формам. Это зафиксировано также для тимолового синего — извлечение максимально в кислой области, где доминирует нейтральная молекула [3]. Поскольку формы тимолового синего окрашены по-разному (нейтральная — красная, анион — желтый, дианион — синий), распределение можно наблюдать визуально. Удлинение алкильного радикала в катионе ИЖ приводит к существенному росту извлечения всех форм, в том числе и дианиона. Так, для ИЖ с октильным радикалом синяя форма (pH 14) распределяется поровну между водой и ИЖ (для обычной бутильной ИЖ $\lg D < -1$). Роджерс с сотрудниками [4] синтезировал и исследовал свойства ряда ИЖ — гексафторфосфатов и других солей (BF_4^- , Γ^- , Cl^- , Tf_2N^-) метилалкилимидазолиев. С удлинением алкильного радикала (от бутила до октила) гидрофобность и вязкость ионных жидкостей растет. Что касается экстракции, то извлечение октильной ИЖ мало отличается от извлечения бутильной. Синтезированы и исследованы как экстрагенты также соли *N*-алкилизохинолиния [5]; экстракция в них несколько эффективнее, чем в BMImPF_6 .

Ряд работ по экстракции ориентирован на биотехнологические или нефтехимические приложения. Так, изучено [6] распределение бутанола в системе вода— BMImPF_6 (или октильный аналог) с целью создания новых методов выделения спиртов из биомассы микробиологического производства. Коэффициенты распределения бутанола между бутильной и октильной ИЖ и водой составили 0.85 и 0.92 соответственно. Изучали также возможность выделения бутанола из раствора в октильной ИЖ выпариванием при низком давлении (*per vaporation*) через полидиметилсилоксановую мембрану; сделан вывод о том, что дистилляция представляет собой более экономичный способ выделения бутанола из ИЖ. Упомянем в связи с этой работой еще несколько, посвященных использованию мембран для вы-

деления веществ из растворов в ИЖ [7] и применению мембран, модифицированных ИЖ, для разделения органических соединений [8, 9]. Заметим также, что для выделения веществ из ИЖ использовали экстракцию сверхкритическим диоксидом углерода [10—12].

Есть несколько работ, касающихся применения ИЖ для экстракции из неводных растворов. Триодиды этил- и бутилметилимидазолия использованы для извлечения толуола из гептана [13] (работа ориентирована на нефтехимические приложения). Различные ИЖ применены для глубокого обессеривания дизельного топлива экстракцией серосодержащих соединений [14].

Мы систематически исследовали экстракцию органических соединений различных классов BMImPF_6 и, в меньшей степени, другими ИЖ.

Экспериментальная часть. Ионные жидкости — гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF_6), гексафторфосфат 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BM_2ImPF_6), бис(трифторметил)сульфонилимид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImTf_2N) и бис(трифторметил)сульфонилимид 1-бутил-2,3-диметилимидазолия ($\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$) — синтезировали по методикам [15, 16]. Перед использованием в экстракции и вольтамперометрии ИЖ отмывали дистиллированной водой от избытка реагентов до значения pH, близкого к нейтральному. Применяли дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) (х.ч., смесь стереоизомеров, ВНИПИМ, г. Тула); аминокислоты — D-Trp, L-Phe, L-Leu, L-Ile, L-Arg, L-Ala, Gly, L-Lys (ч.д.а.), фенолы — фенол, 4-нитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,6-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол, 4-хлорфенол, 1-нафтол, 2-нафтол, пирокатехин, резорцин (ч.д.а.); анилин, 1-нафтиламин, *o*-толуидин, салициловую кислоту (ч.д.а.), органические реагенты — диметилглиоксим, 8-гидроксихинолин, 1-нитрозо-2-нафтол, ацетилацетон, бензоилацетон (х.ч.); катехоламины — L-адреналин (Koch-Light Laboratories Ltd, London); медицинские препараты: Добутамин гидрохлорид (Гиулини Фарма ГмбХ, Германия), а также ампульную медицинскую форму 1%-го водного раствора гидрохлорида L-адреналина (ФГУП Московский эндокринный завод). Для флуориметрического определения аминокислот использовали орто-фталевый альдегид (ОФА) и *N*-ацетил-L-цистеин (Merck, Германия). Реагенты для спектрофотометрического определения — гидроксид натрия, нитрит натрия, сульфат алюминия, 4-аминоантипирин (х.ч.).

Значения pH растворов измеряли на pH-метре Эксперт-001 (Эконикс, Россия); интенсивность

флуоресценции — на флуориметре Флюорат-02 (НПФАП Люмэкс, Санкт-Петербург), $\lambda_{\text{возб}}=340$ нм, $\lambda_{\text{исп}}=450$ нм. Спектрофотометрические измерения проводили на приборе UV-2201 (Шимадзу, Япония).

Экстракцию осуществляли при комнатной температуре (21 ± 2 °C). В пробирки с притертыми пробками помещали водную фазу (обычно 3 мл) и 1 мл ИЖ. Значения pH водной фазы устанавливали с помощью HNO_3 и LiOH . По достижении экстракционного равновесия фазы разделяли. Содержание аминокислот определяли в водной фазе по флуоресцентной методике с ОФА [17], содержание фенолов, катехоламинов и других органических соединений — спектрофотометрически [18—20].

Степень извлечения (R , %) и коэффициенты распределения (D) рассчитывали по формулам:

$$R = \frac{C_{\text{aq},0} - C_{\text{aq}}}{C_{\text{aq},0}} \cdot 100; \quad D = \frac{(C_{\text{aq},0} - C_{\text{aq}}) \cdot V_{\text{aq}}}{C_{\text{aq}} \cdot V_{\text{org}}} = \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \cdot \frac{R}{100 - R},$$

где $C_{\text{aq},0}$ и C_{aq} — концентрация вещества в водной фазе до и после экстракции соответственно.

Вольтамперометрическое поведение фенолов и катехоламинов изучали при комнатной температуре (22 ± 2) °C и скорости развертки налагаемого потенциала $V=20$ мВ/с. Кривые ток—потенциал регистрировали в классическом, циклическом и дифференциально-импульсном режимах. Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе Polarographic Analyzer PA2, соединенном с двухкоординатным самописцем XY Recorder (Laboratorni Pistroje Praha, Чехословакия).

В качестве рабочих электродов использовали графитовый дисковый электрод ($d=3$ мм), стержень из стеклоуглерода ($d=2$, $l=3.5$ мм); Pt-проволоку ($d=0.3$, $l=5$ мм) и Au-проволоку ($d=0.5$, $l=5$ мм). Вспомогательным электродом служил платиновый стаканчик большой поверхности ($d=20$, $h=30$ мм) (электрохимическая ячейка). Для очистки поверхности электродов из благородных металлов применяли HNO_3 (1:1), затем поверхность промывали дистиллированной водой, после чего проводили двукратное промывание ацетоном. Графитовые и стеклоуглеродные электроды промывали водой, ацетоном и затем дополнительно полировали на фильтровальной бумаге. Для изучения влияния ультразвука на вид вольтамперограмм в ионной жидкости использовали ультра-

звуковую ванну "Bransonic ultrasonic clearer B2510-MT" (США). Рабочая частота ультразвукового воздействия составляла 35 кГц. Эксперименты проводили, помещая электрохимическую ячейку в ванну прибора, заполненную дистиллированной водой.

Распределение органических соединений между водой и ионными жидкостями. Изучили распределение фенолов (нитро-, хлорфенолов, нафтолов, полифенолов), β -дикетонов (ацетилацетон, бензоилацетон), кислот (салициловая), аминов (анилин, нафтиламин, *o*-толуидин), катехоламинов (адреналин, добутамин), органических реагентов (8-гидроксихинолин, 1-нитрозо-2-нафтол, диметилглиоксим) между водой и BMImPF_6 . Концентрации экстрагируемых соединений лежали в пределах 10^{-5} — 10^{-4} М, время установления экстракционного равновесия составляло не более 15 мин. Степени извлечения соединений в оптимальных условиях приведены в табл. 1.

Экстракция большинства изученных фенолов наиболее эффективна в области $\text{pH} < \text{p}K_a$, что соответствует извлечению нейтральных форм. 4-Нитрофенол, 2,4- и 2,6-динитрофенолы, пикриновая кислота, 4-хлорфенол, 1- и 2-нафтолы экстрагируются количественно (степени извлечения превышают 90 % при соотношении $V_0/V_{\text{в}}$, равном 1:3). Для незамещенного фенола и полифенолов значения степеней извлечения ниже, что, вероятно, объясняется высокой гидрофильностью этих соединений. В некоторой степени фенолы извлекаются и в анионной форме, $\text{pH} > \text{p}K_a$ (например, для 1-нафтола при $\text{pH} > 10$ степень извлечения составляет 40 %). Пикриновая кислота экстрагируется в анионной форме количественно.

Т а б л и ц а 1

Степени извлечения (R , %) органических соединений в BMImPF_6 в оптимальных условиях ($V_0 : V_{\text{в}} = 1:3$)

Соединение	R , %	Соединение	R , %
Фенол	79	1-Нафтиламин	94
4-Нитрофенол	87	<i>o</i> -Толуидин	90
2,4-Динитрофенол	90	8-Гидроксихинолин	86
2,6-Динитрофенол	91	1-Нитрозо-2-нафтол	96
Пикриновая кислота	91	Диметилглиоксим	65
4-Хлорфенол	96	Ацетилацетон	68
1-Нафтол	95	Бензоилацетон	98
2-Нафтол	93	Салициловая кислота	87
Пирокатехин	58	Адреналин	11
Резорцин	20	Добутамина	78
Анилин	80		

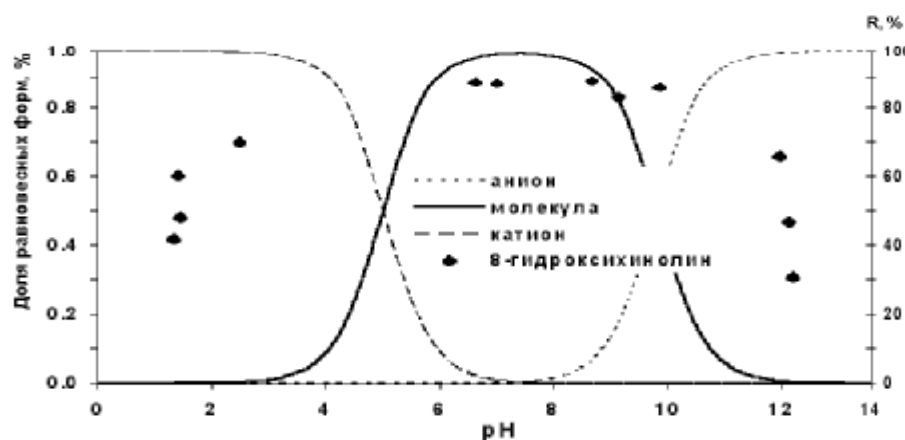


Рис. 1. Зависимость экстракции 8-гидроксихинолина в BMImPF_6 от pH. Точки — степень извлечения 8-гидроксихинолина, кривые — расчетные доли различных ионных форм.

Для резорцина, пирокатехина, а также диметилглиоксима степени извлечения невысоки, что, вероятно, связано с высокой гидрофильностью этих соединений. 8-Гидроксихинолин и 1-нитрозо-2-нафтол экстрагируются количественно при pH 6–9 и 1–9 соответственно, то есть в нейтральной форме (рис. 1).

Соединения, содержащие аминогруппу (анилин, нафтиламин, *o*-толуидин), количественно экстрагируются из щелочных растворов, то есть также в молекулярной форме.

Неожиданным, однако, оказалось, что некоторые соединения, в частности, катехоламины и аминокислоты, хорошо извлекаются не в молекулярной, а в катионной форме. Так, адреналин и добутамин извлекаются в ионной форме в области pH 1–7, при более высоких значениях pH катехоламины окисляются. Отметим обусловленную различием механизмов экстракции селективность. Так, аминокислоты или катехоламины можно извлекать из кислых сред в катионной форме на фоне ароматических аминов, для экстракции которых нужны более щелочные среды.

Особенно практически важна экстракция аминокислот, например, из растворов их микробиологического производства [21]. Аминокислоты ($2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М) экстрагируются ионной жидкостью в присутствии дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6), причем области максимальной экстракции соответствуют интервалам существования аминокислот в виде катионов (рис. 2). Экстракция количественная (концентрация аминокислот $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М) — при концентрациях ДЦГ18К6 выше 0.05 М. Для аминокислот Trp, Leu, Gly, Ala соотношение аминокислота : ДЦГ18К6

в экстрагирующемся соединении составляет 1:1, для Lys и Arg на одну молекулу лизина или аргинина приходится две молекулы краун-эфира (при pH 2 основная часть этих аминокислот присутствует в растворе в виде двухзарядных катионов).

В экстракционную систему анионы-партнеры специально не вводили, поэтому противоионами катионам аминокислоты в органической фазе служат собственные анионы ионной жидкости — PF_6^- .

Ввиду того, что в отсутствие ДЦГ18К6 экстракция аминокислот незначительна, его роль как комплексообразующего реагента бесспорна. Очевидно, в ионной жидкости, как и в обычном растворителе, осуществляется взаимодействие между протонированной аминогруппой аминокислоты и кислородсодержащим кольцом краун-эфира за счет образования водородных связей. Экстракция описывается обменной реакцией, в результате которой катион комплекса аминокислоты с краун-эфиром переходит в органическую (AmH^+CE), а катион бутилметилимидазолия (BMIm^+) — в водную фазу:

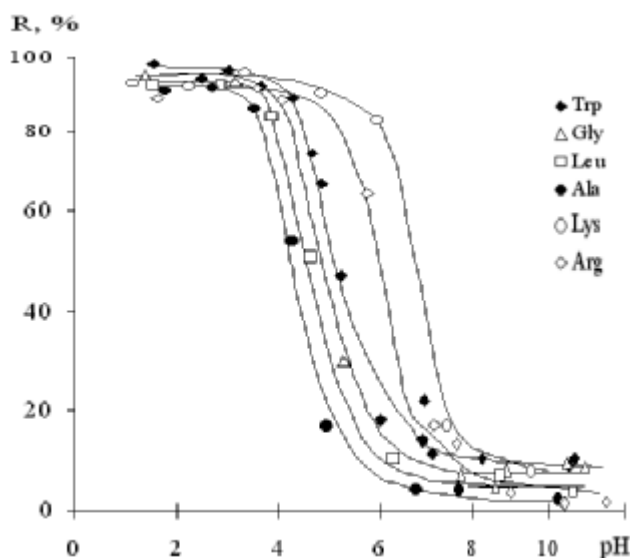
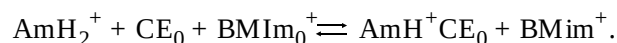


Рис. 2. Зависимость экстракции аминокислот в BMImPF_6 от pH.

Изучение экстракции из солянокислых и азотнокислых растворов показало, что дополнительные анионы водной фазы не влияют на экстракцию. (В случае ион-парной экстракции увеличение концентрации противоиона обычно приводит к росту коэффициентов распределения). Кроме того, спектры поглощения водных фаз до и после экстракции подтверждают переход катиона диалкилимидазолия в водную фазу ($\lambda_{\max} = 300$ нм). Причем увеличение исходной концентрации аминокислоты в водной фазе от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М приводит к пропорциональному возрастанию концентрации катиона диалкилимидазолия в водной фазе после экстракции. Очевидно, что причиной этому является обменная реакция между катионами диалкилимидазолия и аминокислоты. Заметим, что подобная схема экстракции предложена авторами [22] при изучении экстракции стронция в ионную жидкость, содержащую краун-эфир.

Применение ионной жидкости в качестве растворителя для экстракции аминокислот позволило добиться практически количественного их извлечения. Важно, что экстракция количественная даже для глицина и других весьма гидрофильных аминокислот. Гидрофильный глицин количественно экстрагируется в присутствии гидрофобных аминокислот. Например, степени извлечения при экстракции смеси аминокислот Trp, Val и Gly ($5 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{ДЦГ18К6}} = 0.1$ М) составили 99, 94 и 93 % соответственно.

Армстронг с сотрудниками [23] определил коэффициенты распределения аминокислот Phe и Trp в BMImPF_6 в присутствии дибензо-18-краун-6, соответственно 0.41 и 1.71. Значения коэффициентов распределения аминокислот между водой и BMImPF_6 , содержащей ДЦГ18К6, полученные нами: 76, 58, 40, 32, 47 и 32 для Trp, Gly, Leu, Ala, Lys, и Arg соответственно, что на два порядка величины выше, чем полученные с дибензо-18-краун-6 [23].

Изучение мешающего влияния катионов щелочных, щелочно-земельных металлов и аминов показало, что наиболее сильное мешающее влияние на экстракцию аминокислот оказывает бензиламин, гидрофобность которого намного выше, чем любой из аминокислот. Тем не менее, степень извлечения Trp составляет более 73 % в присутствии эквимольного количества бензиламина и уменьшается лишь до 30 % при 100-кратном количестве последнего. Среди катионов металлов

сильнее всего снижает экстракцию калий, который, как известно, образует устойчивые комплексы с ДЦГ18К6. Степени извлечения Trp в присутствии KNO_3 составили 80, 72, 64 и 28 % для соотношения Trp : K^+ , равного 1:1, 1:10, 1:100, 1:1000 соответственно.

Аминокислоты можно количественно реэкстрагировать щелочными водными растворами ($\text{pH} > 9$).

Экстракционную систему на основе ионной жидкости мы с успехом применили для извлечения аминокислот из нативного раствора микробиологического производства с последующим флуориметрическим определением в реэкстракте (табл. 2). Этот метод выгодно отличается от экстракции традиционными растворителями — время достижения равновесия не превышает 15 мин, эффективность извлечения из растворов сложного состава велика, исключается образование эмульсий.

Т а б л и ц а 2

Результаты экстракционного выделения аминокислот из нативного раствора микробиологического производства* в BMImPF_6 и последующего флуориметрического определения в реэкстракте ($V_0:V_{\text{в}}=1$)

Разбавление пробы	Концентрация ДЦГ18К6, М	Найдено (суммарная концентрация аминокислот), М ($P=0.95$)	RSD, %	R, %
1:1000	0.13	0.23 ± 0.03 ($n=3$)	5	97 ± 3
1:100	0.13	0.21 ± 0.02 ($n=4$)	6	94 ± 4
1:10	0.13	0.22 ± 0.04 ($n=3$)	7	95 ± 3
1:1	0.45	0.20 ± 0.02 ($n=3$)	4	85 ± 3

* Паспортные данные по содержанию аминокислот в нативном растворе: 20, 2.5, 1.0, 5.0, 1.5 г/л для Leu, Ala, Ile, Glu, Lys соответственно (суммарная концентрация аминокислот составила 0.233 М).

Для ряда соединений (фенол, *n*-нитрофенол, резоцин, анилин, добутамин, адреналин) нами изучена экстракция другими ИЖ — солями метилированного по С2 аналога бутилметилимидазолия BM_2Im и трифлилимидными (Tf_2N^-) солями. Оказалось, что извлечение почти всегда падает в ряду: $\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N} > \text{BMImTf}_2\text{N} > \text{BMImPF}_6 \approx \text{BM}_2\text{ImPF}_6$ (табл. 3). Учитывая, что трифлилимидные ИЖ заметно менее вязки, чем гексафторфосфатные (и не подвержены гидролизу), их следует признать наиболее перспективными для экстракции.

Т а б л и ц а 3

Степени извлечения (R , %) органических соединений в BMImPF_6 , BMImTf_2N , BM_2ImPF_6 , $\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$ в оптимальных условиях ($V_0 : V_{\text{в}} = 1:3$)

Соединение	BMImPF_6	BMImTf_2N	BM_2ImPF_6	$\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$
Фенол	79	87	82	92
<i>n</i> -Нитрофенол	87	90	86	92
Резорцин	20	42	12	68
Анилин	80	81	80	90
Добутамин	78	94	71	97
Адреналин	11	13	11	15

Электрохимическое поведение ионных жидкостей и экстракционно-вольтамперометрический анализ. Уникальная электропроводность ИЖ позволяет проводить электрохимическое определение экстрагированных соединений *непосредственно в экстракте*, без добавления фонового электролита или реэкстракции.

Мы исследовали вольтамперометрическое поведение разных ионных жидкостей на электродах различной природы (стеклоуглеродный, платиновый и золотой). Области поляризации различных индикаторных электродов в катодной и анодной областях, а также суммарная рабочая область потенциалов (так называемое электрохимическое "окно") этих ионных жидкостей представлены в табл. 4. Область потенциалов разложения BMImTf_2N в анодной области несколько шире по сравнению с BMImPF_6 , что, очевидно, связано с большей устойчивостью аниона $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ к окислению. Как видно из табл. 4, наибольшие значения потенциалов разрядки ионных жидкостей в анодной области наблюдаются при использовании стеклоуглеродного индикаторного электрода в ИЖ.

Изучено анодное окисление фенолов (фенол, 4-нитрофенол, 2,4-динитрофенол) и катехоламинов (добутамин и адреналин) в ИЖ в классическом, циклическом и дифференциально-импульсном режимах. Полученные значения потенциала полуволны (табл. 5) примерно соответствуют $E_{1/2}$ окисления гидроксильных групп фенолов и катехольных фрагментов молекул добутамина и адреналина в водных растворах.

Использование платинового точечного электрода в качестве рабочего и насыщенного хлоридсеребряного в качестве электрода сравнения дало возможность вольтамперометрически определить фенол и 4-нитрофенол при совместном при-

сутствии (потенциалы полуволн этих фенолов различаются: $E_{1/2(\text{фенол})} = 0.90$ В, $E_{1/2(4\text{-нитрофенол})} = 1.15$ В) и разработать гибридный экстракционно-вольтамперометрический метод определения фенолов [24]. На рис. 3 представлена вольтамперограмма смеси фенола и 4-нитрофенола.

Показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов с использованием ИЖ. Предельный ток окисления возрастает с ростом температуры, при использовании ультразвукового излучения для перемешивания растворов, а

также при разбавлении ионной жидкости органическими растворителями с малой вязкостью (ацетон, ацетонитрил). Следует отметить, что свойства экстрактов отличаются от свойств чистой ионной жидкости. При контакте с водой в некоторой степени уменьшается вязкость (от 450 до 397 сПз) за счет растворения малых количеств воды в ионной жидкости, что напрямую влияет на аналитический сигнал. Так, мы наблюдали повышение предельного тока окисления добутамина в ионной жидкости после контакта с водой. Содержание фенолов и катехоламинов после эк-

Т а б л и ц а 4

Области поляризации различных индикаторных электродов (вспомогательный электрод — платина большой поверхности) в ионных жидкостях

Электрод	$E_{\text{разряда фона}}, \text{ В}$		Электрохимическое "окно" *, В
	Анодная область	Катодная область	
BMIm PF ₆			
Платина	1.23	−2.44	3.67
Золото	1.96	−2.58	4.54
Стеклоуглерод	1.98	−2.47	4.45
BMIm Tf ₂ N			
Платина	1.70	−2.42	4.12
Золото	2.20	−2.55	4.75
Стеклоуглерод	2.50	−2.57	5.07
BM ₂ Im PF ₆			
Стеклоуглерод	2.10	−2.25	4.35
BM ₂ Im Tf ₂ N			
Стеклоуглерод	2.03	−2.30	4.33

* Электрохимическое "окно" — область между потенциалами анодного и катодного разложения растворителя (ИЖ).

Т а б л и ц а 5

Определение фенолов и катехоламинов в ионных жидкостях

Соединение	Ионная жидкость	Электрод	$E_{1/2}$, В
Фенол	BMIImPF ₆	Au – Pt-plate	+1.05
	BMIImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	+0.90
4-Нитрофенол	BMIImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	+1.15
	BMIImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	–0.85*
	BMIImTf ₂ N	C _{vitr} – Pt-plate	+0.97
	BMIImTf ₂ N	C _{vitr} – Pt-plate	+0.88
2,4-Динитрофенол	BMIImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	+1.36
	BMIImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	–0.66*
	BMIImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	–0.90*
Добутамин	BMIImPF ₆	C _{vitr} – Pt-plate	+0.53
	BMIImTf ₂ N	C _{vitr} – Pt-plate	+0.11
Адреналин	BMIImTf ₂ N	C _{vitr} – Pt-plate	+0.75

* Катодная область потенциалов.

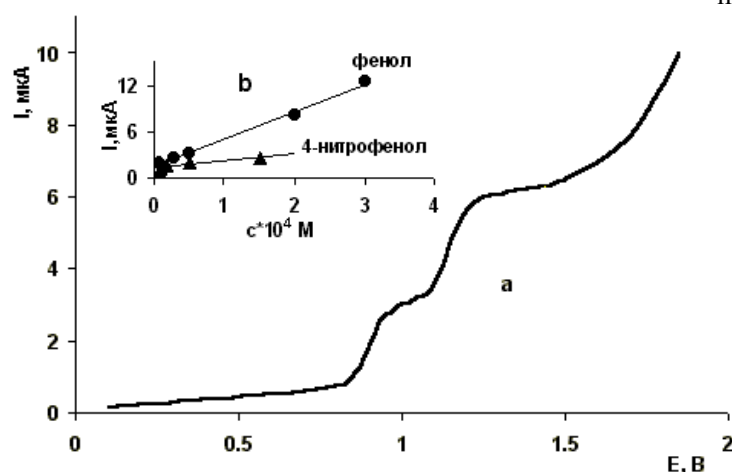


Рис. 3. Вольтамперограмма смеси фенола ($1 \cdot 10^{-4}$ М) и 4-нитрофенола ($1 \cdot 10^{-4}$ М) в BMIImPF₆ после экстракции из водного раствора (Pt – Ag/AgCl электроды, скорость развертки налагаемого потенциала 20 мВ/с) (а). Градуировочный график для определения фенола и 4-нитрофенола в BMIImPF₆ для экстракционно-вольтамперометрического анализа (б).

стракции из водного раствора определяли как из концентрационной зависимости, так и методом добавок. Для экстракционно-вольтамперометрического определения добутамина ($2.0 \cdot 10^{-6}$ — $1.1 \cdot 10^{-4}$ М) в BMIImTf₂N в дифференциально-импульсном режиме предел обнаружения составляет $1.2 \cdot 10^{-6}$ М. Таким образом, показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов с использованием ИЖ, что позволяет выделять и опре-

делять катехоламины непосредственно в фазе электропроводящего экстракта — ионной жидкости [25].

Сравнение экстракционных свойств ионных жидкостей и других растворителей для экстракции. Накопленные данные об экстракции в ИЖ позволили попытаться ответить на вопрос, на какие растворители похожи ионные жидкости? Имеется в виду только сходство по экстракционному поведению (в литературе есть ряд работ, в которых сходство ИЖ с другими растворителями измерялось при помощи сольватохромных и флуоресцентных зондов, регистрирующих полярность или различные аспекты сольватационной способности [26–28]).

В литературе часто упоминается (например, [2]), что по экстрагирующей способности ионные жидкости сходны с *n*-октанолом. Здесь надо сделать две оговорки. Во-первых, речь идет об экстракционной способности только по отношению к нейтральным органическим соединениям; выше неоднократно отмечалось, что специфика ИЖ проявляется в способности к ионообменной экстракции, особенно катионов. Во-вторых, корреляция с октанолом не очень хорошая. Это иллюстрирует рис. 4, на котором представлены литературные [4, 23, 29] и наши данные о коэффициентах распределения нейтральных веществ из воды в BMIImPF₆ в сравнении с данными для октанола [30].

Недавно Абрахам и Роджерс [31], применив множественный регрессионный анализ, определили для ИЖ, в частности, для BMIImPF₆, параметры общего уравнения Абрахама [32] и сравнили их с параметрами обычных экстракционных растворителей. Применив затем методы многомерного статистического анализа (анализ главных компонент, нелинейное шкалирование) определили "расстояние" от ИЖ до семи несмешивающихся с водой растворителей. Оказалось, что ближе всего к BMIImPF₆ находится октанол (к сожалению, ряд важных деталей процедуры анализа сходства в статье не уточняется). В том же году параметры растворителя в уравнении Абрахама для BMIImPF₆ определил Армстронг с сотрудниками [23] (эти авторы, используя метод ГЖХ, исследовали также сольватационные свойства ряда других ИЖ [33–35]). На основе найденных параметров проведено обсуждение сравнительной (прежде всего, в сопоставлении с октанолом)

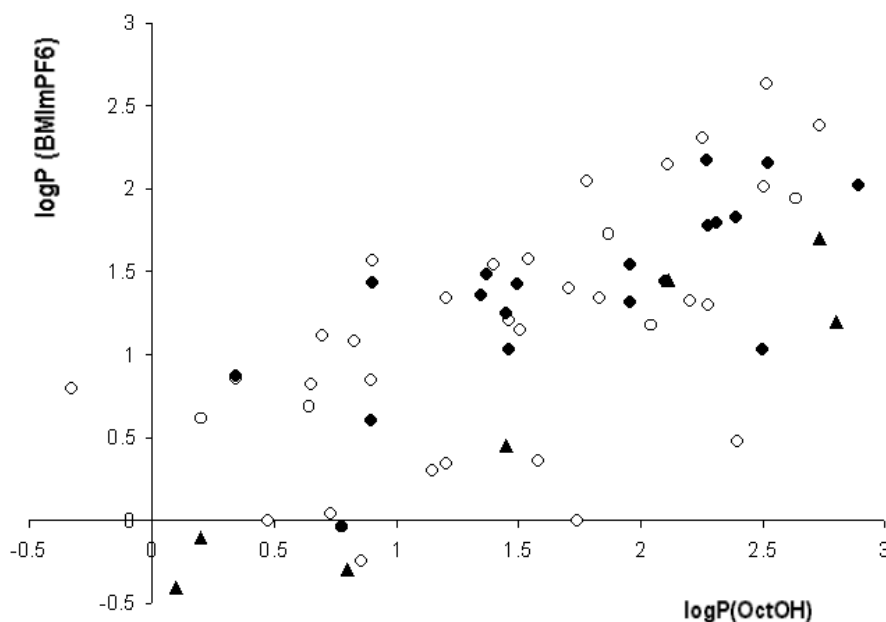


Рис. 4. Корреляция между коэффициентами распределения нейтральных органических соединений между водой и BMImPF₆ (литературные [4, 23, 29] и наши данные показаны разными маркерами) и *n*-октанолом [30].

способности ИЖ к сольватации по различным механизмам.

Однако два опубликованных набора параметров растворителя для BMImPF₆ резко различаются (иногда у коэффициентов не совпадает даже знак). Возможно, дело в разных — и не очень представительных — наборах реперных веществ; возможно также различие в деталях экстракционного эксперимента, использованного для определения коэффициентов распределения. В любом случае, обсуждать значения параметров и сопоставлять их с параметрами других растворителей пока преждевременно. Следовало бы вообще не пытаться извлечь из экстракционных данных параметры растворителя (при подгонке под заданное уравнение погрешность может весьма прихотливо распределяться "по параметрам"), а напрямую сопоставлять коэффициенты распределения. Мы использовали именно такой подход.

Провели анализ литературных [4, 23, 29, 30] и собственных данных о коэффициентах распределения нейтральных органических соединений между водой и BMImPF₆ и 48 другими органическими растворителями. В качестве меры сходства экстракционных свойств каждой пары растворителей использовали коэффициент корреляции Пирсона между значениями $\lg D$ для одних и тех же реперных соединений. Общее число рассмотренных экстрагируемых веществ соста-

вило 4777, использовали 10198 значений $\lg D$. Анализ собственных значений корреляционной матрицы показывает, что минимум два главных компонента ответственны за разнообразие всех рассматриваемых переменных. Расположив растворители в порядке уменьшения коэффициента корреляции с ионной жидкостью, построили ряд сходства с ИЖ. Оказалось, что в начале этого ряда располагаются сложные эфиры с коротким радикалом — этилацетат ($r=0.95$, определено по $N=11$ соединениям), бутилацетат ($r=0.92$, $N=30$) и замещенные ароматические углеводороды (например, *m*-ксилол, $r=0.92$, $N=20$). Замыкают ряд алифатические углеводороды. Интересно, что сходство ИЖ с октанолом достаточно

слабое ($r=0.76$, $N=56$).

Пользуясь этими данными, мы получили следующее корреляционное уравнение, позволяющее оценивать коэффициенты распределения нейтральных соединений в BMImPF₆ по коэффициентам распределения в бутилацетат:

$$\lg D_{\text{BMImPF}_6} = 0.05 + 0.72 \lg D_{\text{бутилацетат}}, \\ n=30, \quad R^2 = 0.84.$$

Используя дополнительно коэффициент распределения в *m*-ксилол (структурно сходный с катионом ионной жидкости), можно получить и более точное предсказание:

$$\lg D_{\text{BMImPF}_6} = 0.135 + 0.62 \lg D_{\text{бутилацетат}} + \\ + 0.11 \lg D_{\text{m-ксилол}}, \\ n=18, \quad R^2 = 0.95.$$

Наглядно сходство экстракционных свойств растворителей иллюстрирует так называемая карта Саммона (non-linear map [37]). Это двумерная картина, точки на которой тем ближе друг к другу, чем ближе свойства отвечающих им растворителей (рис. 5). Ионная жидкость на ней лежит между кластерами сложных эфиров и ароматических углеводородов.

Вывод. Ионные жидкости — высокоэффективные экстракционные растворители, вполне способные заменить традиционные несмеси-

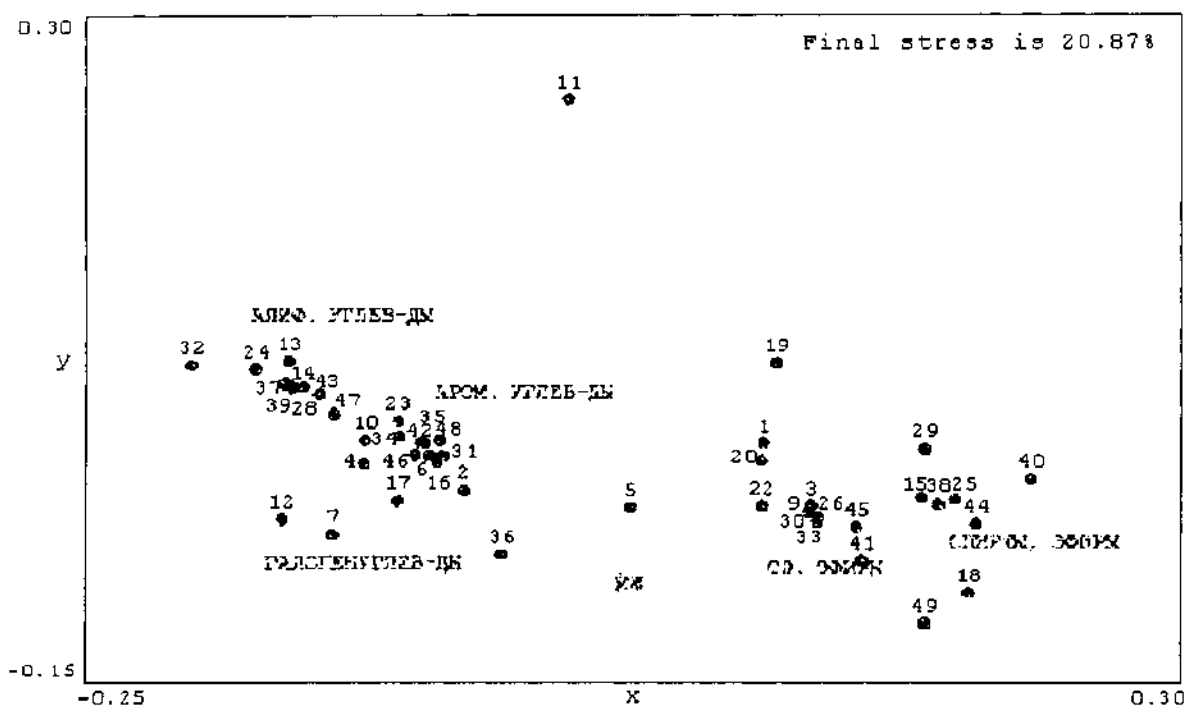


Рис. 5. Карта расположения растворителей по экстракционным свойствам (карта Саммона).
Ионная жидкость BMImPF₆ — растворитель 5.

вающиеся с водой разбавители. По отношению к нейтральным органическим соединениям они ведут себя подобно сложным эфирам и замещенным ароматическим углеводородам. Особенность ИЖ — способность к ионообменной экстракции, особенно катионов. Такая экстракция обычно отличается весьма высокой эффективностью.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работ по ионным жидкостям (грант 05-03-32976).

РЕЗЮМЕ. Вивчено екстракцію фенолів, кислот, амінів і катехоламінів та інших органічних сполук йонними рідинами — гексафторфосфатами 1-бутил-3-метилімідазолію і 1-бутил-2,3-диметилімідазолію (BMImPF₆, BM₂ImPF₆), біс(трифторметил)сульфонілімідами 1-бутил-3-метилімідазолію і 1-бутил-2,3-диметилімідазолію (BMImTf₂N і BM₂ImTf₂N) в залежності від pH, часу контакту фаз, концентрації. Досліджено екстракцію амінокислот BMImPF₆ у присутності краун-ефіру. Визначено місце йонних рідин на "карті" екстракційних розчинників. Досліджено електрохімічну поведінку йонних рідин, показано можливість екстракційно-вольтамперометричного визначення фенолів і катехоламінів з використанням ЙР.

SUMMARY. Extraction of phenols, organic acids, amines and catecholamines, some organic analytical reagents into Room Temperature Ionic Liquids (RTIL) —

1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMImPF₆), 1-butyl-3-methylimidazolium triflylimide (BMImTf₂N), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate (BM₂ImPF₆), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium triflylimide (BM₂ImTf₂N) depending on pH of aqueous phase, concentration and phase contact time was investigated. Amino acids are extracted efficiently from aqueous solution into BMImPF₆ in the presence of dicyclohexano-18-crown-6. Electrochemical "window" these RTILs on vitreous carbon, platinum and gold electrodes was determined. The possibility of extraction — voltammetric determination of phenols and catecholamines using RTILs was shown.

1. *Ionic Liquids in Synthesis* / Ed. by P. Wasserscheid, T. Welton. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
2. Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski P.R. et al. // *Chem. Commun.* -1998. -P. 1765, 1766.
3. Visser A.E., Swatloski R.P., Rogers R.D. // *Green Chemistry*. -2000. -2. -P. 1—4.
4. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W. M. et al. // *Ibid.* -2001. -3. -P. 156—164.
5. Visser A.E., Holbrey J.D., Rogers R.D. // *Chem. Commun.* -2001. -P. 2484, 2485.
6. Fadeev A.G., Meagher M.M. // *Ibid.* -2001. -P. 295, 296.
7. Schafer T., Rodrigues C.M., Afonso C.A.M., Crespo J.G. // *Ibid.* -2001. -P. 1622, 1623.
8. Branco L.C., Crespo J.G., Afonso A.M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2002. -41. -P. 2771—2773.
9. Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M. // *Chem.*

- A. European Journal. -2002. -**8**. -P. 3865—3871.
10. Blanchard L.A., Hancu D., Beckman E.J., Brennecke J.F. // Nature. -1999. -**399**. -P. 28, 29.
11. Blanchard L.A., Brennecke J.F. // Ind. Eng. Chem. Res. -2001. -**40**. -P. 287—292.
12. Reetz M.T., Wiesenhofer W., Francio G., Leitner W. // Chem. Commun. -2002. -P. 992, 993.
13. Selvan M.S., McKinley M.D., Dubois R.H., Atwood J.L. // J. Chem. Eng. Data. -2000. -**45**. -P. 841—845.
14. Bosmann A., Datsevich L., Jess A. et al. // Chem. Commun. -2001. -P. 2494, 2495.
15. Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatoski R.P. et al. // Ibid. -P. 1765, 1766.
16. Bonhote P., Dias A.-P., Armand M. // Inorg. Chem. -1996. -**35**. -P. 1168.
17. Roth M. // Anal. Chem. -1971. -**43**. -P. 880—884.
18. Emerson E.-J. // Org. Chem. -1943. -**4**, № 8. -P. 417—428.
19. Mohler E.F., Jacob L.N. // Anal. Chem. -1957. -**9**, № 29. -P. 1369—1374.
20. Шорманов В.К. // Журн. прикл. химии. -1965. -**6**, № 38. -С. 1327—1329.
21. Smirnova S.V., Torochoeshnikova I.I., Formanovsky A.A., Pletnev I.V. // Anal. Bioanal. Chem. -2004. -**378**. -P. 1369—1375.
22. Dietz M.L., Dzielawa J.A. // Chem. Commun. -2001. -P. 2124, 2125.
23. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W. // Anal. Bioanal. Chem. -2003. -**375**. -P. 191—199.
24. Khachatryan K.S., Smirnova S.V., Torochoeshnikova I.I. et al. // Ibid. -2005. -**381**. -P. 464—470.
25. Шведене Н.В., Немилова М.Ю., Хачатрян К.С. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -2004. -**45**, № 3. -С. 324—332.
26. Fletcher K.A., Storey I., Hendricks A.E. et al. // Green Chem. -2001. -**3**. -P. 210—215.
27. Aki S.N.V.K., Brennecke J.F., Samanta A. // Chem. Commun. -2001. -P. 413, 414.
28. Baker S.N., Baker G.A., Bright F.V. // Green Chem. -2002. -**4**. -P. 165—169.
29. Huddleston J.G., частное сообщение.
30. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. -Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992.
31. Abraham M.H., Zissimos A.M., Huddleston J.G. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. -2003. -**42**. -P. 413—418.
32. Abraham M.H. // Chem. Soc. Rev. -1993. -**22**. -P. 73—83.
33. Armstrong D.W., He L., Liu Y.-S. // Anal. Chem. -1999. -**71**. -P. 3873—3876.
34. Anderson J.L., Ding J., Welton T., Armstrong D.W. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**. -P. 14247—14254.
35. Anderson J.L., Armstrong D.W. // Anal. Chem. -2003. -**75**. -P. 4851—4858.
36. Platts J.A., Butina D., Abraham M.H., Hersey A. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. -1999. -**39**. -P. 835—845.
37. Sammon J.W. // Jr. IEEE Trans. Comp. -1969. -**C18**. -P. 401—409.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Поступила 10.10.2005

В настоящем номере представлены статьи по материалам научной конференции молодых ученых Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, посвященной юбилею академика С.В. Волкова.

УДК 544.526.1

О.М. Коломієць, Л.С. Волковинська, О.В. Голдун, В.М. Огенко, В.І. Григорук

НОВИЙ МЕТОД ОТРИМАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР З ВИКОРИСТАННЯМ ОПТИКИ БЛИЖНЬОГО ПОЛЯ

Розглянуто основні фізико-хімічні уявлення щодо процесів, які пов'язані з феноменом оптичного ближнього поля. Запропоновано новий метод отримання вуглецевих наноструктур шляхом нерезонансної фотодисоціації молекул CCl_4 з газової фази за допомогою оптичного ближнього поля. Показано, що даний метод є контрольованим, ефективним та дозволяє отримувати масиви вуглецевих наноструктур на поверхні оптоволоконного зонда.

Нанотехнології є одним з основних напрямків сучасних досліджень. Область їхнього застосування надзвичайно широка, це хімія, фізика, матеріалознавство та багато інших галузей [1]. Для покращення ефективності створення та застосування нанорозмірних структур та матеріалів на їх основі розробляються новітні методики.

На сьогоднішній день можливість вивчення і формування наноструктур за допомогою оптики ближнього поля викликає найбільший інтерес.

У технічному відношенні ближньопольова оптика містить елементи звичайної оптики і скануючої зондової мікроскопії [2]. Ближньопольова оптика використовує нові або модифіковані відомі ефекти лінійної або нелінійної, класичної чи квантової взаємодії лазерного світла з атомами, молекулами, кластерами і наноструктурами.

Основним елементом ближньопольових приладів є оптичний зонд, що зазвичай являє собою загострене оптичне волокно, поверхня якого покрита шаром металу за винятком вершини конуса. Апертура зонду має розміри близько десятків–сотень нанометрів для відповідної локалізації світла в нанометрових масштабах. Використовуються також і безапертурні нанозонди.

Нещодавно японськими вченими була експериментально встановлена можливість нерезонансної деструкції хімічних зв'язків молекул за допомогою малопотужного оптичного ближнього поля [3]. В якості джерела ближнього поля вони використали волоконний нанозонд, що знаходився в газовому середовищі метал-органічної сполуки і

підсвічувався лазером з квантом енергії, який менший за енергію дисоціації молекул. На відстані десятків нанометрів від зонду знаходилась сапфірова підкладка. Саме на цій підкладці були отримані металічні квантові точки внаслідок деструкції молекул метал-органічної сполуки.

На відміну від експерименту японських вчених, які осаджували наноструктури на підкладці, нами було поставлено завдання виявити осадження наноструктур на самому волоконному зонді. Оскільки поблизу поверхні зонду неоднорідність поля набагато більша, ніж на відстанях близько десятків нанометрів, то ми припустили, що ефективність безпосереднього осадження на джерело оптичного ближнього поля буде набагато вищою і дасть змогу отримувати масиви наноструктур за короткі проміжки часу. В цьому і полягає суттєва відмінність запропонованої нами методики від способу японських вчених, які за один раз отримують одну наноструктуру на підкладці.

Як було зазначено вище, одним з ключових елементів експериментальної схеми є оптоволоконний нанозонд, що є ефективним джерелом ближнього поля, оскільки дозволяє отримати ближнє поле з великим просторовим градієнтом і заданою протяжністю. Існує два основні методи виготовлення нанозондів з оптоволоконна — нагрівання з витягуванням та хімічне травлення.

Метод нагрівання з витягуванням базується на попередньому нагріві маленької ділянки волокна до розм'якшення і подальшого його розтягнення до повного розриву. Нагрівачем слугує CO_2 -лазер [4]. Отримання наноголки потрібної

конфігурації відбувається за допомогою зміни на ступних параметрів — теплової потужності, часу, сили розтягнення. Але цей метод потребує дорогого устаткування і є не дуже зручним, тому в роботі використовували хімічне травлення [5]. В цьому методі волокно спочатку очищується від покриття на декілька міліметрів механічним або хімічним методом і занурюється в посудину з травником. Травник складається з водного розчину кислоти HF, на поверхні якого знаходиться прошарок органічного розчинника, що не реагує з кислотою. Розчинник використовується для технологічних цілей і як захисне середовище від дії парів кислоти. При цьому в області границі розділу двох рідин на поверхні волокна створюється меніск, висота якого змінюється при зміні діаметру волокна в процесі травлення, внаслідок чого і формується відповідний конус. Отримання наноголки потрібної конфігурації відбувається за допомогою зміни наступних параметрів — концентрації кислоти, типу розчинника, температури травлення. Регулюючи ці параметри, можна формувати голки різної форми — довгі з малим кутом звуження і короткі з великим конусним кутом.

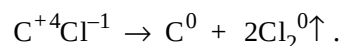
На рис. 1 зображена одна із створених наноголок за допомогою методу хімічного травлення. (Зображення отримане за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-101).



Рис. 1. Оптиковолоконна наноголка, діаметр вістря 150 нм.

Безапертурний нанозонд, виготовлений з стандартного оптичного волокна методом хімічного травлення, в експерименті виступав одночасно і емітентом ближнього оптичного поля і підкладкою для осадження вуглецевих наноструктур. В якості джерела світла використовувався He–Ne лазер з робочою довжиною хвилі $\lambda=633$ нм (енергія кванту 1.96 eV) і потужністю 1 мВт. Було проведено ряд експериментів для підтвердження можливості малопотужної нерезонан-

сної деструкції молекул CCl_4 (енергія дисоціації зв'язку C–Cl дорівнює 3.56 eV) і адсорбції вуглецю на джерело ближнього оптичного поля у вигляді наноструктур. Вибір речовини тетрахлориду вуглецю пояснюється тим, що ця речовина не має резонансних смуг поглинання в робочій області лазера, який ми використовували. До того ж вона зручна в користуванні і з неї отримується атомарно чистий вуглець, при цьому хлор створює летючі з'єднання. Реакція, яка відбувається при розриві зв'язків, має вигляд:



Оскільки CCl_4 не має смуг поглинання в робочій області He–Ne лазера, то фотодисоціація молекул резонансним шляхом неможлива, крім того, густина оптичної потужності менша за 10 кВт/см², що вказує на неможливість багатофотонного поглинання. Тому результати експерименту дозволили з'ясувати, можлива чи неможлива нерезонансна деструкція молекул CCl_4 і відповідне утворення вуглецевих наноструктур на поверхні зонду.

Оптоволоконний нанозонд, що знаходився в парах CCl_4 , підсвічувався лазером протягом різного часу — від 5 до 20 хв. Потім цей зонд виймався і для спостереження результатів експерименту поміщався у растровий електронний мікроскоп. Зображення, отримані на електронному мікроскопі, показали, що на зонді дійсно утворюються масиви наноструктур (рис. 2). Флуоресцентна рентгенівська спектроскопія підтвердила, що це саме вуглецеві наноструктури.

Отже, підтверджена можливість нерезонансної деструкції молекул і винайдено новий ефективний метод отримання наноструктур. Цей метод дозволяє за один раз отримувати масиви наноструктур і, що дуже важливо, є контрольованим. Так, розмір осаджуваних наноструктур мож-

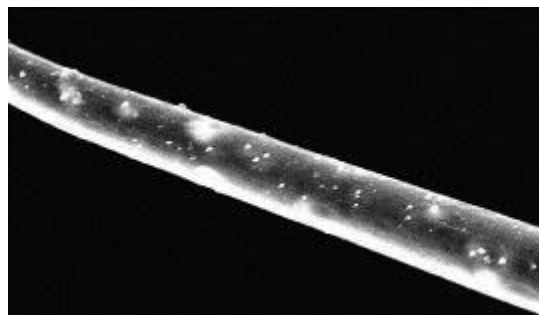


Рис. 2. Масив вуглецевих наноструктур на поверхні наноголки. Час опромінення 5 хв, розмір наноструктур порядку 100 нм.

на змінювати, варіюючи час опромінення і довжину хвилі лазера.

З огляду літературних джерел впливає, що завершеної теорії явища нерезонансної фотодисоціації молекул і досі немає. Нижче викладено наше уявлення стосовно можливого механізму протікання цього процесу.

Ми вважаємо, що внаслідок значної просторової неоднорідності і зміні в часі оптичне ближнє поле наводить в молекулі, яка знаходиться в зоні його дії, змінний в часі дипольний момент. Цей дипольний момент не встигає релаксувати за час зміни поля і таким чином постійно збільшується, доки молекула не руйнується. Тобто, можна сказати, що ближнє оптичне поле збуджує вібраційні коливання молекули, амплітуда яких зростає з часом, поки не досягне критичного значення, при якому відбувається дисоціація молекули.

У даній роботі запропонований новий метод створення масивів вуглецевих наноструктур шляхом фотодисоціації тетрахлориду вуглецю з газової фази за допомогою ближнього оптичного поля. Особливістю даного методу є контрольованість і висока ефективність у порівнянні з існуючими. Оскільки використовується ефект нерезонансної деструкції молекул, то з'являється можливість залучати дуже широкий клас речовин, застосування яких раніше було неможливим для традиційної резонансної методики.

Подальші дослідження будуть спрямовані на проведення експериментів з використанням

різних речовин і вдосконалення методики отримання наноструктур з контрольованими параметрами та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены основные физико-химические представления о процессах, связанных с феноменом оптического ближнего поля. Предложен новый метод получения углеродных наноструктур путем нерезонансной фотодиссоциации молекул CCl_4 из газовой фазы с помощью оптического ближнего поля. Показано, что данный метод является контролируемым, эффективным и позволяет получать массивы углеродных наноструктур на поверхности оптоволоконного зонда.

SUMMARY. The base physicochemical ideas relative to the processes concerned with phenomenon of optical near-field were considered. The new method for the obtaining of carbonic nanostructures by nonresonant photodissociation of CCl_4 molecules from gas phase using optical near-field has been proposed. It was shown that this method controllable, effective and allows to obtain the arrays of carbonic nanostructures on the surface of fiber-optic probe.

1. Алферов Ж.И., Асеев А.Л. и др. // Микросистемная техника. -2003. -№ 8. -С. 3—13.
2. Robert C. Dunn // Chem. Rev. -1999. -99. -P. 2891—2927.
3. Kawazoe T., Yamamoto Y., Ohtsu M. // Appl. Phys. Lett. -2001. -79. -P. 1184—1186.
4. Valaskovic G., Holton M., Morrison G. // Appl. Optics. -1995. -34. -P. 1215—1227.
5. Pat. USA № 4, 469, 554. -Publ. 1983.

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

Надійшла 18.08.2005

УДК 541.182.644:666.18

О.В. Голдун, Л.С. Волковинская, В.М. Огенко

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР ИЗ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ В ОБЛАСТИ ТРЕХФАЗНОГО КОНТАКТА

Исследованы ансамбли кристаллов фуллеренов, образованных при испарении их бензольных растворов на линии трехфазного контакта пар—раствор—твердые подложки (тефлон, стекло, алюминий). Установлено, что морфология и размеры полученных ансамблей зависят от природы подложки и режима испарения растворителя.

Закономерности протекания процессов самоорганизации объектов органической, неорганической, координационной химии в структуры раз-

личной сложности привлекает все возрастающее внимание исследователей [1]. Формирование пространственных ансамблей может привести к

© О.В. Голдун, Л.С. Волковинская, В.М. Огенко, 2006

такой организации твердых тел и даже жидкостей в двух- и трехмерные системы, что они будут обладать качественно иными свойствами [2]. Многочисленные исследования пленок Ленгмюра–Блоджетта, квантовых точек и структур, полученных из дисперсий различных наночастиц методами самоорганизации на межфазных поверхностях [1, 3, 4], показали, что явления самоорганизации могут найти применение для целенаправленного размещения частиц с контролируемым размером в различных системах [5].

Метод самоорганизации является перспективным, в частности, для получения упорядоченных ансамблей фуллеренов и фуллереноподобных кластеров. Так, в работах [6—9] посредством явлений самоорганизации получены фуллереновые пленки и исследованы процессы образования их агрегатов в растворах. Для практического получения фуллеренсодержащих материалов с разнообразным составом и морфологией представляет интерес исследовать процессы самоорганизации фуллеренов на линии трехфазного контакта, где свойства растворов существенно отличаются от таковых в объеме и в поверхностных слоях на границе раздела фаз [10, 11]. Перспективно также использование межмолекулярных взаимодействий растворов фуллеренов с подложкой для управления процессами самоорганизации. Так, подбирая субстраты, различающиеся по удельной поверхностной энергии, по функциональным группам, на которых будут происходить процессы межмолекулярного взаимодействия, а также регулируя скорость удаления растворителя и достижения насыщения отдельными компонентами, можно получить системы, самоупорядочивающиеся по составу и морфологии, представляющие собой точную "запись" истории изменений исходного раствора.

Цель данной работы — исследование образования ансамблей кристаллов на линии трехфазного контакта при испарении растворов фуллеренов C_{60} , C_{70} на подложках с различной удельной поверхностной энергией.

Объектами исследования были бензольные растворы фуллеренов, полученных на установке дугового разряда [12], масс-спектры которых представлены на рис. 1, *а*. В качестве низкоэнергетической подложки использовали тефлон, а в качестве высокоэнергетических — алюминий и стекло. На предварительно обезжиренные поверхности подложек наносили капли раствора фуллеренов. Испарение капель проводили на открытом воздухе при комнатной температуре в течение 2—3

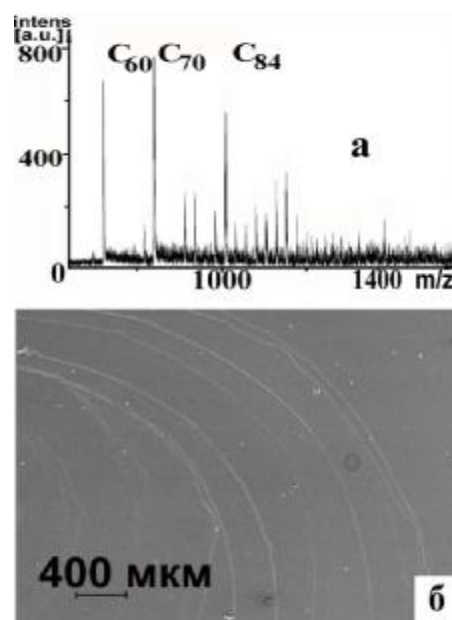


Рис. 1. Масс-спектр исследуемых в растворе фуллеренов (*а*); фрагменты концентрических колец, сформированных фуллеренами на стеклянной подложке (*б*).

мин (режим быстрой сушки) и в парах бензола в течение 60—70 мин (режим медленной сушки).

Полученные структуры исследовали с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и оптической микроскопии. Анализ данных атомной силовой микроскопии и фрактальной размерности (D) производили с помощью программы WSxM 4.0 Develop 4.5.

При испарении в течение 2—3 мин растворителя кристаллизация растворенного вещества из капли на тефлоновой подложке происходит преимущественно в области первоначальной линии трехфазного контакта (рис. 2, *а*). Вещество, образовавшееся по периметру капли, характеризуется наличием непрерывно расположенных крупных кристаллов размером до 80 мкм, имеющих форму пластинок, совпадающую с формой кристаллов фуллерита [13]. В основном пластинки расположены параллельно друг другу и перпендикулярно к поверхности подложки. Кристаллы, расположенные горизонтально, направлены внутрь капли. Небольшое количество осадка образуется внутри границ капли в виде нескольких прерывающихся тонких полос. На рис. 2, *б* видно, что они представлены структурами фрактального типа. При повторном нанесении капли раствора того же объема происходит увеличение размеров кристаллов по периметру без появления новых

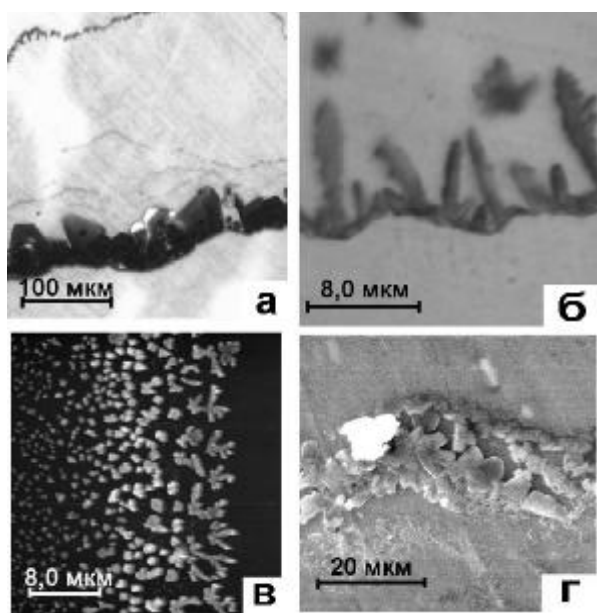


Рис. 2. Микрофотографии осадка, полученного на линии трехфазного контакта в режиме быстрой сушки на подложках из тефлона (оптическая микроскопия) (а, б); стекла (АСМ) (в); алюминия (СЭМ) (г).

кристаллов в площади капли. Увеличение времени испарения до 60 мин приводит лишь к незначительному осаждению углеродных структур в области начального периметра капли, тогда как основное количество вещества аккумулируется в центре.

На стеклянных пластинках в режиме быстрой сушки выделение осадка происходит в виде неравномерно отстоящих друг от друга концентрических колец. Между концентрическими кольцами наблюдаются разрывы, в которых фактически отсутствует вещество или его плотность намного ниже, чем в кольцах. Первое кольцо по размеру совпадает с начальным периметром капли. Кристаллы фуллеренов имеют разнообразную форму и размер и не образуют сплошного покрытия (рис. 2, в). Наиболее типичными являются пластинчатые и звездчатые образования, аналогичные наблюдаемым в работах [9, 13]. Присутствуют также структуры фрактального типа ($D=1.51$). По данным АСМ высота кристаллов не превышает 300–800 нм, тогда как в длину или ширину они могут достигать 8 мкм. В пределах каждого концентрического кольца от внешнего края к внутреннему кристаллы укрупняются. Наблюдаются также одиночные кристаллы фрактального типа, которые направлены в сторону движения линии смачивания. Повторное нанесение

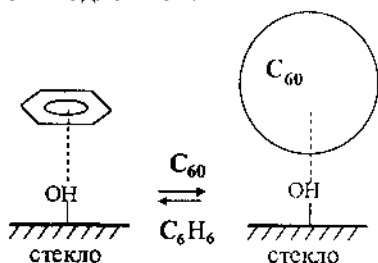
капли на место высохшей приводит не к укрупнению имеющихся кристаллов, а к их растворению и зарождению большого количества новых кристаллов, практически не отличающихся по форме и размерам. При медленной сушке наблюдается островковое распределение осадка по всей площади капли.

Кристаллизация фуллеренов на подложке из алюминия при быстрой сушке также происходит в виде концентрических колец, состоящих из кристаллов размером до 5 мкм. Из рис. 2, б видно, что области кристаллизации характеризуются значительной извилистостью, что вызвано наличием дефектов поверхности и оксидного слоя на подложке. Кристаллы имеют форму пластинок и звезд (образования фрактального типа обнаружены не были). Вне концентрических колец происходит довольно интенсивная хаотичная кристаллизация вещества. Повторное нанесение капли на подложку в прежнее место приводит к разрушению образовавшихся структур и формированию новых, сходных по геометрии и размеру. При медленной сушке кристаллизация фуллеренов происходит по всей площади капли.

Наблюдаемые явления мы объясняем тем, что после нанесения раствора фуллеренов устанавливается достаточно равномерное распределение растворенного вещества в объеме, однако перемещение растворенного вещества под действием капиллярных и поверхностных сил при сушке его существенно изменяет. Поскольку в режиме быстрой сушки диффузионные эффекты можно не принимать во внимание, в зоне испарения происходит накопление растворенного компонента, а после достижения концентрации насыщения — его осаждение. Образование кольцевых структур обусловлено тем, что наименьшая работа образования зародыша новой фазы наблюдается при гетерогенном зародышеобразовании на линии трехфазного контакта [11].

Разнообразие структур, полученных на различных подложках мы объясняем различным взаимодействием жидкости с поверхностью. Так, раствор контактирует с низкоэнергетическим тефлоном (критическое поверхностное натяжение смачивания $18 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [14]) и поверхностью образованного на линии смачивания углеродного осадка, который имеет более высокую удельную поверхностную энергию (для фуллерена $C_{60}=28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [15]) и, соответственно, лучше смачивается. Это приводит к увеличению продолжительности нахождения линии трехфазного контакта в первоначальных пределах. Известно, что работа ге-

терогенного образования критического зародыша новой фазы максимальна при полном несмачивании и минимальна при полном смачивании [14]. Вследствие этого рост кристаллов происходит преимущественно на сформировавшемся фуллерите, что приводит к появлению крупных кристаллов (до 80 мкм). Образование структур фрактального типа в области окончания испарения можно объяснить изменением концентрации раствора и формы капли. Стекло и алюминий, напротив, обладают более высокой удельной поверхностной энергией по сравнению с фуллеритом (коэффициент поверхностного натяжения стекла $130 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [16]), что не способствует длительному нахождению линии смачивания в первоначальных пределах. Наличие в фуллеренах π -электронной системы [17], использование ароматического растворителя бензола приводит к тому, что на поверхности стекла и алюминия возможно образование широкого спектра межмолекулярных взаимодействий за счет гидроксильных групп [18]. Это обеспечивает большое количество центров кристаллизации и приводит к образованию на стекле и алюминии кристаллов меньшего размера, чем на тефлоне (на стекле — до 8 мкм, на алюминии — до 5 мкм). Ниже в масштабе приведена одна из возможных схем взаимодействия бензольного раствора фуллеренов со стеклянной подложкой:



Поскольку краевой угол смачивания раствора отличен от нуля, капля в процессе испарения может принимать форму, далекую от равновесной, которая за счет флуктуаций давления в поверхностном слое жидкости быстро меняется до достижения равновесной. Подобное явление наблюдали при движении мениска жидкости в гофрированном капилляре ("прыжки Хейнса") [19]. В местах задержки линии испарения происходит рост кристаллов, причем она имеет определенную ширину, внутри которой имеются положения, отличающиеся по энергии, что приводит к изменению формы и размера образующихся кристаллов (от 20 Å до 8 мкм). По-видимому, этим

и объясняется направленность структур фрактального типа в сторону центра капли. В условиях медленной сушки за счет диффузии растворенных фуллеренов их концентрация в объеме капли успевает выровняться, что приводит к более равномерному осаждению вещества на поверхности подложки по площади капли.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что за счет изменения природы поверхности подложки и режима испарения растворителя возможно целенаправленное получение разнообразных по морфологии и структуре ансамблей кристаллов фуллеренов (на поверхности алюминия размером до 5 мкм, стекла — до 8 мкм, тефлона — 80 мкм), что важно для их использования при получении конечных композиционных материалов, покрытий, а также применения этих структур как промежуточных в последующих физико-химических превращениях.

РЕЗЮМЕ. Досліджено ансамблі кристалів фулеренів, утворених при випаровуванні їх бензольних розчинів на лінії трьохфазного контакту пара—розчин—тверді підложки (тефлон, скло, алюміній). Встановлено, що морфологія одержаних ансамблів залежить від природи підложки та режиму випаровування розчинника.

SUMMARY. Ensembles of fullerene crystals formed at the steam—solution—solid substrate (teflon, glass, aluminium) three-phase contact line by their benzene solutions evaporation have been investigated. It has been found that the morphology and size of obtained ensembles depend on substrate material and evaporating regime of solvent.

1. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -72, № 8. -С 731—762.
2. Seul M., Andelman D. // Science. -1995. -267. -P. 476—483.
3. Sear R.P., Chung S.-W., Markovich G. et al. // Phys. Rev. E. -1999. -59, № 6. -P. R6255—R6258.
4. Maillard M., Motte L., Ngo A.T., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. B. -2000. -104. -P. 11871—11877.
5. Ролдугин В.И. // Успехи химии. -2004. -73, № 2. -С 123—156.
6. Obeng Y.S., Bard A.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1991. -113. -P. 6279, 6280.
7. Chen K., Caldwell W.B., Mirkin C.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1993. -115. -P. 1193, 1194.
8. Безмелицын В.Н., Елецкий А.В., М.В. Окунь // Успехи физ. наук. -1998. -168, № 11. -С 1195—1220.
9. Bokare A.D., Patnaik A. // J. Phys. Chem. B. -2003. -107. -P. 6079—6086.
10. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1985.
11. Современная теория капиллярности: к 100-летию

- теории капиллярности Гиббса / Под ред. А.И. Русанова, Ф.Ч. Гудрича. -Л.: Химия, 1980.
12. Chujko A.A., Dymentko V.V., Kasumov M.M. et al. // MEE-2002. Proceed. of Conf. -Р. 226.
 13. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. -1990. -**347**. -Р. 354—358.
 14. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. -М.: Химия, 1976.
 15. Perevertailo V.M., Ostrovskaya L.Yu., Matveeva L.A. et al. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. -Минск: УП

Технопринт, 2002. -С. 147—150.

16. Таблицы физических величин. Справочник/ Под ред. И.К. Кикоина. -М.: Атомиздат, 1976.
17. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. -1993. -**62**, № 5. -С. 455—473.
18. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
19. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. -М.: Химия, 1982.

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

Поступила 18.07.2005

УДК 541.4.9:546.742

Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, Н.А. Костромина, В.И. Пехньо

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

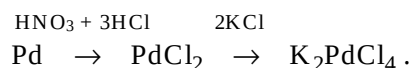
Методами рН-потенциометрии, электронной спектроскопии изучено комплексообразование аквахлоридов палладия ($C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_4L) в водных растворах при различных отношениях Pd к ОЭДФ и рН раствора от 1 до 5. Рассчитаны константы образования комплексов и диаграммы распределения равновесных концентраций комплексов палладия.

Комплексы ОЭДФ с различными металлами интенсивно исследуются, что связано с широким применением их в промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Систематически изучены комплексы 3d- и щелочно-земельных металлов в водных растворах и кристаллах [1—5]. Получены данные о составе, устойчивости и строении большого числа комплексов с депротонированными формами лиганда H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} , L^{4-} . Изучение многообразных форм комплексов, образующихся при координации ОЭДФ с ионами металлов, представляет интерес как для координационной химии, так и для объяснения биологической активности ОЭДФ и ее соединений.

В литературе практически отсутствуют данные о взаимодействии ОЭДФ с платиновыми металлами. В единственной статье по изучению состава и устойчивости комплексов палладия (II) с ОЭДФ [6] не указано исходное состояние палладия (II), что не позволяет сделать вывод о составе внутренней координационной сферы комплексов.

Целью настоящей работы было определение методами спектрофотометрии и рН-потенциометрии состава и устойчивости комплексов палладия с ОЭДФ.

В качестве исходных веществ использовали ОЭДФ (ч.) и K_2PdCl_4 , полученный по схеме [7]:



Содержание палладия в $PdCl_2$ определяли восстановлением хлорида в токе водорода до металлического палладия [8].

Исследования проводили для растворов с постоянной концентрацией K_2PdCl_4 , равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и переменной концентрацией ОЭДФ от $1 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л с добавлением двух и трех эквивалентов КОН по отношению к ОЭДФ.

Также исследовали серии растворов, содержащие K_2PdCl_4 и ОЭДФ в соотношении 1:1, 1:2 и 2:1 ($C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{H_4L} = 5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при добавлении щелочи от 0 до 4 эквивалентов КОН по отношению к ОЭДФ. Фоновый электролит не вводили.

Измерения рН и съемку электронных спектров поглощения растворов проводили через 24 и 48 ч после приготовления. Совпадение данных, полученных через 24 и 48 ч после приготовления растворов, указывает на установление равновесия.

рН растворов снимали на Seven Easy рН-ме-

© Н.В. Царик, А.Н. Козачкова, Н.А. Костромина, В.И. Пехньо, 2006

тре Mettler Toledo при 20 °С. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord-M40 в кварцевой кювете с $l=1$ см. Константы образования комплексов и их равновесные концентрации рассчитывались по программе PSEQUAD [9] по данным электронных спектров поглощения и pH равновесных растворов. Разложение спектров на гауссовы компоненты проводили по стандартной программе Origin 7.

Известно, что палладий (II) в водных растворах в зависимости от концентрации хлорид-ионов существует в виде хлороаквакомплексов состава $\text{PdCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0-4$). Из приведенных в литературе констант образования этих комплексов [10] следует, что при растворении K_2PdCl_4 в равновесии находятся одновременно несколько форм аквахлоридов палладия. В данном случае при общей концентрации палладия (II), равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, равновесные концентрации металлосодержащих ионов составляют: $[\text{PdCl}_4^{2-}]$ — $1.27 \cdot 10^{-3}$, $[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}^-]$ — $3.17 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ — $5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При таких условиях проведения эксперимента необходимо учитывать образование комплексов палладия (II), в состав которых входят как частицы лиганда, так и хлорид-ионы. Расчет констант образования для таких комплексов проводили с учетом наличия в системе комплексных частиц: PdCl_4^{2-} , $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ и всех промежуточных депротонированных форм лиганда по формуле:

$$\beta = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z\text{Cl}_q] / [\text{M}]^x [\text{L}]^y [\text{H}]^z [\text{Cl}]^q.$$

Рассчитанные константы образования комплексов палладия (II) с ОЭДФ приведены ниже (величины ϵ даны для $\nu = 24600 \text{ см}^{-1}$):

Комплекс	$\lg \beta$	ϵ
H_4L	22.2	
H_3L^{2-}	20.5	
H_2L^{3-}	17.8	
HL^{4-}	10.9	
PdHLC_2^{3-}	26.16 (0.03)	135.59
PdLC_2^{4-}	21.97 (0.03)	211.59

На основании данных спектрофотометрии и pH-потенциометрии систем, полученных при титровании растворов с постоянной концентрацией палладия (II) раствором ОЭДФ, содержащим 2 эквивалента КОН (рис. 1), рассчитана константа образования комплекса состава PdHLC_2^{3-} . Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации ОЭДФ наблюдается уменьшение интенсивности полосы с максимумом при 23400 см^{-1}

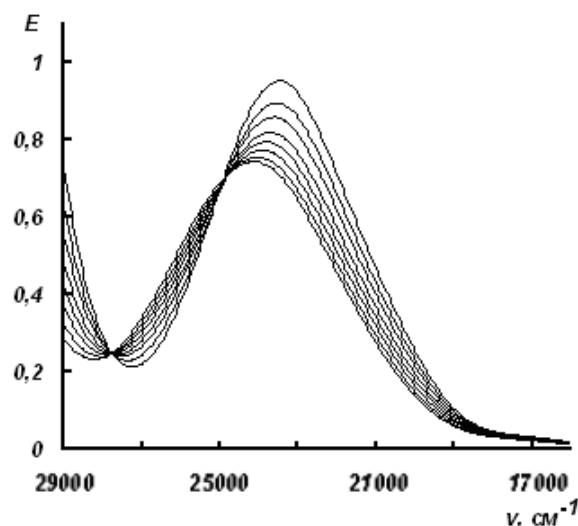


Рис. 1. Электронные спектры поглощения системы K_2PdCl_4 : ОЭДФ с двумя эквивалентами КОН ($C_{\text{Pd(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{H}_4\text{L}} = 1 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

и появление плеча около 25000 см^{-1} . Полосу поглощения с максимумом при 23400 см^{-1} можно отнести к суммарной полосе хлороаквакомплексов палладия (II) ($\lambda_{\text{max}} = 23200 \text{ см}^{-1}$ для $\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}^-$ и $\lambda_{\text{max}} = 23800 \text{ см}^{-1}$ для $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [11]. Увеличение интенсивности в области 25000 см^{-1} соответствует образованию комплекса с ОЭДФ.

При титровании растворов палладия (II) раствором ОЭДФ, содержащим 3 эквивалента КОН, в области pH 3.45—4.45 рассчитана константа образования комплекса состава PdLC_2^{4-} . В электронных спектрах поглощения системы в данном случае наблюдаются изменения, подобные приведенным на рис. 1. Отсутствие полосы поглощения с другим максимумом может свидетельствовать об одинаковом составе хромофора комплексов PdHLC_2^{3-} и PdLC_2^{4-} . Мы предполагаем, что комплекс состава PdLC_2^{4-} образуется при депротонировании некоординированного атома кислорода фосфоновой группы ОЭДФ.

Из констант образования комплексов PdHLC_2^{3-} и PdLC_2^{4-} можно рассчитать константу кислотной диссоциации монопротонированного комплекса:

$$K^H = \beta_{\text{PdHLC}_2^{3-}} / \beta_{\text{PdLC}_2^{4-}},$$

$$\text{p}K = \log \beta_{\text{PdHLC}_2^{3-}} - \log \beta_{\text{PdLC}_2^{4-}} = 4.19.$$

С учетом образования комплексов состава PdHLC_2^{3-} и PdLC_2^{4-} были обработаны спектрофотометрические и pH-потенциометрические (рис. 2) данные систем, содержащих K_2PdCl_4 и ОЭДФ в соотношениях 1:1, 1:2 и 2:1 при добавлении

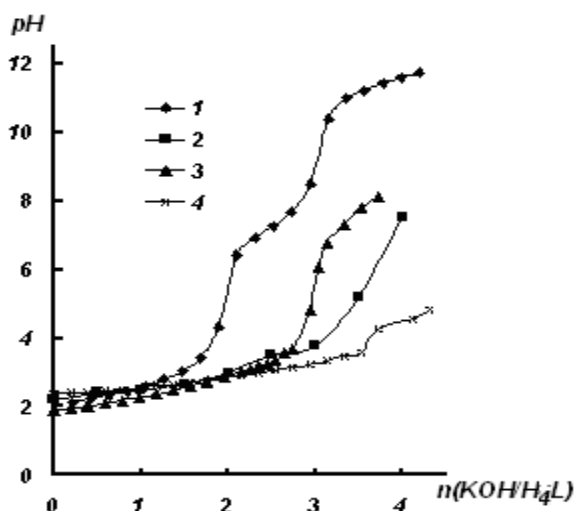


Рис. 2. Кривые рН-потенциметрического титрования ОЭДФ (1) и систем K_2PdCl_4 : ОЭДФ в соотношении, равном 1:1 (2), 1:2 (3), 2:1 (4).

щелочи от 0 до 4 эквивалентов по отношению к лиганду. При соотношениях Pd (II): ОЭДФ, равных 1:1, 2:1 и 1:2, установлено образование комплексов эквимольного состава $PdLHCl_2^{3-}$ и $PdLCl_2^{4-}$.

Полученные значения констант образования были использованы для расчета диаграмм равновесного распределения концентраций комплексов различного состава в зависимости от рН раствора (рис. 3). Из диаграмм распределения следует, что максимальный выход комплекса состава $PdLHCl_2^{3-}$ наблюдается в области рН 3.0—3.7. При увеличении рН растворов от 3.7 до 4.7 происходит отщепление протона и образование ком-

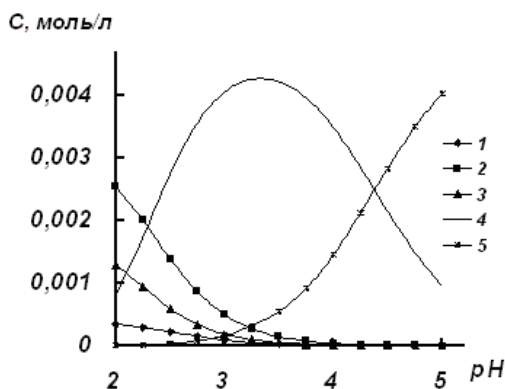


Рис. 3. Диаграмма равновесного распределения концентраций комплексов различного состава в системе K_2PdCl_4 : $H_4L=1:2$: 1 — $PdCl_4^{2-}$; 2 — $PdCl_2(H_2O)_2$; 3 — $PdCl_3H_2O^-$; 4 — $PdLHCl_2^{3-}$; 5 — $PdLCl_2^{4-}$. $C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_4L} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

плекса состава $PdLCl_2^{4-}$ без изменения положения максимума полос поглощения в спектрах, что можно объяснить диссоциацией, не связанной с палладием фосфоновой группы. Сопоставление диаграмм при соотношениях Pd (II): ОЭДФ, равных 1:1 и 1:2, показывает, что с ростом концентрации ОЭДФ увеличивается выход комплекса $PdLHCl_2^{3-}$.

Для проверки полученных на основании расчета по программе PSEQUAD результатов проведено разложение полос (рис. 1) на гауссовы компоненты при условии наличия в системе двух окрашенных частиц — хлороаквакомплексов с суммарной полосой при 23400 см^{-1} и комплекса $PdLHCl_2^{3-}$ с $\lambda_{\max}=24600\text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Ход изменения интенсивностей обеих полос при увеличении концентрации ОЭДФ, полученный при раз-

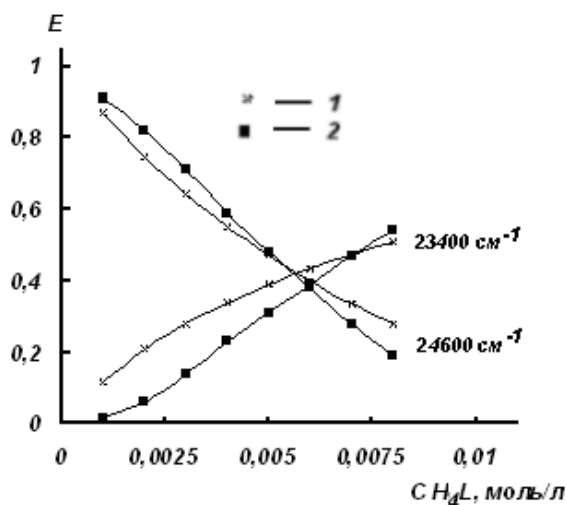


Рис. 4. Оптические плотности, полученные при разложении на гауссовы компоненты (1) и при использовании данных расчета по программе PSEQUAD (2).

ложении полос на гауссовы компоненты, повторяет ход изменения интенсивностей этих же полос, определенный исходя из равновесных концентраций комплексов и молярных коэффициентов поглощения (ϵ), рассчитанных по программе PSEQUAD.

РЕЗЮМЕ. Методами рН-потенціометрії та електронної спектроскопії вивчено комплексоутворення аквахлоридів паладію ($C_{Pd(II)}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) з оксиетилідендіфосфоною кислотою у водних розчинах при різних співвідношеннях Pd до ОЕДФ і рН від 1 до 5. Розраховано константи утворення комплексів і діаграми розподілу рівноважних концентрацій комплексів паладію з ОЕДФ.

SUMMARY. By means of spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of palladium (II) ion with OEDP in aqueous solutions ($C_{\text{Pd(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) at different ratios has been studied. Formation stability constants for the complexes $\text{PdHLC}_2\text{Cl}_2^{3-}$, $\text{PdLC}_2\text{Cl}_2^{4-}$ and concentration distribution of the complexes have been computed.

1. Кабачник М.И., Ластовский Р.П., Медведь Т.Я. и др. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582—585.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988. -С. 544.
3. Амиров В.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 8. -С. 2138—2140.
4. Воронцов И.И., Афонин Е.Г., Антипин М.Ю. // Там же. -2002. -47, № 10. -С. 1591—1595.

5. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Сергиенко В.С. // Там же. -2000. -45, № 4. -С. 592—598.
6. Rizkalla E.N., Zaki M.T.M., Ismail M.I. // Talanta. -1980. -27. -Р. 715—719.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. -М.: Наука, 1964.
8. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
9. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -Р. 291—353.
10. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New York: Plenum Press, 1976. -Vol. 4. -Р. 107.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х ч. -М.: Мир, 1978. -Ч. 2.

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

Поступила 20.07.2005

УДК 546.882/883

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

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МЕТАНІОБАТУ КОБАЛЬТУ

Вивчено процес утворення метаніобату кобальту CoNb_2O_6 зі структурою колумбіту, розглянуто можливі шляхи оптимізації умов твердофазного синтезу. В системі $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$ показано можливість утворення вузької області гомогенності при $0 \leq y \leq 0.1$. Вивчено електрофізичні характеристики матеріалів системи $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ та встановлено, що присутність Nb_2O_5 у матеріалі значно погіршує його діелектричні властивості у НВЧ-діапазоні, в той час як часткова нестача оксиду ніобію приводить до помітного зменшення його діелектричних втрат.

Бінарні сполуки ніобатів із загальною формулою MNb_2O_6 (де М — Mg, Zn, Ni, Co тощо) викликають значний інтерес при розробці нових діелектричних матеріалів з низькими діелектричними втратами ($\text{tg}\delta < 10^{-3}$) у НВЧ-діапазоні [1—3]. Наприклад, матеріали на основі ZnNb_2O_6 та MgNb_2O_6 з діелектричною проникністю ϵ відповідно 25 та 19 у діапазоні НВЧ характеризуються високою електричною добротністю ($Q = 1/\text{tg}\delta$), яка на частоті 10 ГГц складає 8300 та 9400 [2]. Застосування таких матеріалів при розробці сучасної НВЧ-апаратури дозволяє значною мірою підвищити чутливість та селективність каналів зв'язку і тим самим забезпечити високу ефективність та надійність передачі даних. Порівняно з магніт та цинкмісними колумбітами метаніобати кобальту та нікелю характеризуються дещо нижчими величинами електричної добротності ($Q = 4000$ на 10 ГГц), проте відрізняються значно

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

Відомо, що бінарні ніобати типу MNb_2O_6 мають кристалічну структуру колумбіту AB_2O_6 , яка утворена з нескінченних зигзагоподібних ланцюгів кисневих октаедрів, сполучених спільними ребрами [4]. Для цієї структури характерно упорядкування катіонів, що знаходяться в середині кисневих октаедрів у позиціях А і В. Таке впорядкування може призводити до зниження діелектричних втрат у колумбіті, що є характерним для багатьох впорядкованих структур [5]. У невпорядкованому або частково впорядкованому стані окремі позиції (як А, так і В) можуть бути розпо-

© О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус, 2006

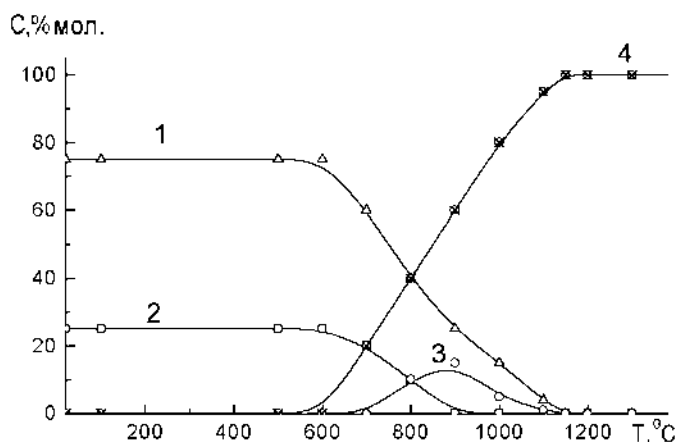
ділені між йонами M^{2+} і Nb^{5+} [4], внаслідок чого виникають внутрішні напруженості кристалічної ґратки і тим самим зростають діелектричні втрати. Можна очікувати, що як розмір йону M^{2+} , так і співвідношення концентрації M та Nb впливатиме на особливості кристалічної структури колумбіту і, як наслідок, — на електрофізичні властивості матеріалу, зокрема на величину діелектричних втрат у НВЧ-діапазоні. Проте в літературі відсутні детальні дані щодо таких досліджень.

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

Тому метою даної роботи було вивчення фазових перетворень при синтезі $CoNb_2O_6$ та дослідження впливу часткової нестехіометрії по кобальту та ніобію на фазовий склад, кристалічну структуру та електрофізичні властивості матеріалів системи $Co_{1-x}Nb_2O_{6-x}$.

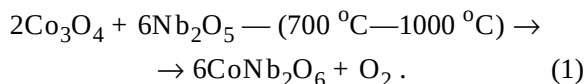
Метаніобат кобальту отримували методом твердофазних реакцій, використовуючи оксиди кобальту та ніобію категорії ос.ч. Відповідні кількості вихідних реагентів змішували з допомогою вібромлину у водному середовищі впродовж 4 год. З висушених порошоків пресували заготовки дискової форми. Термообробку заготовок проводили в інтервалі температур $20\text{--}1400^\circ C$ протягом 4 год. Для синтезу полікристалічних матеріалів шихту, що пройшла попередню термообробку при $1100\text{--}1200^\circ C$, подрібнювали у вібромліні та запресовували у заготовки, які спікали при $1350\text{--}1400^\circ C$. Фазовий склад та кристалографічні параметри зразків після термообробки вивчали за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу, на дифрактометрі ДРОН-ЗУ з CuK_α -випромінюванням. Діелектричні параметри синтезованих матеріалів досліджували на частоті 10 ГГц методом діелектричного резонатору.

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу (РФА) суміші вихідних оксидів $Co_3O_4\text{--}3Nb_2O_5$, утворення ніобату кобальту починається при $700^\circ C$ (рисунок). При цій температурі суміш містить значні кількості вихідних оксидів

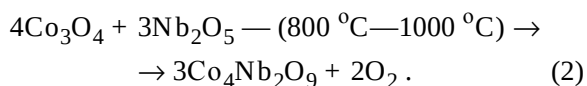


Фазовий склад суміші $Co_3O_4\text{--}3Nb_2O_5$ в залежності від температури термообробки: 1 — Nb_2O_5 ; 2 — Co_3O_4 ; 3 — $Co_4Nb_2O_9$; 4 — $CoNb_2O_6$.

Co_3O_4 та Nb_2O_5 . Присутній у шихті Nb_2O_5 відповідає суміші його високотемпературних форм. При підвищенні температури термообробки до $1000^\circ C$ вміст $CoNb_2O_6$ збільшується, про що свідчить посилення інтенсивності відповідних рентгенівських рефлексів. У той же час інтенсивність рефлексів, які відповідають вихідним оксидам, зменшується. Це вказує на те, що утворення метаніобату кобальту відбувається безпосередньо за рахунок взаємодії оксидів кобальту та ніобію:



Слід відмітити, що при температурах, вищих за $800^\circ C$, взаємодія оксидів кобальту та ніобію приводить до утворення проміжної фази $Co_4Nb_2O_9$ (рисунок, крива 3). Це супроводжується різким зниженням інтенсивності рефлексів Co_3O_4 , які повністю зникають при $900^\circ C$. В той же час аналіз дифрактограм, знятих при $900^\circ C$, вказує на значний вміст (5—10 %) вихідного Nb_2O_5 . Така зміна інтенсивностей рентгенівських рефлексів вказує на те, що в інтервалі температур $800\text{--}1000^\circ C$ процес утворення $Co_4Nb_2O_9$ проходить незалежно від $CoNb_2O_6$ за рахунок взаємодії Co_3O_4 і Nb_2O_5 :

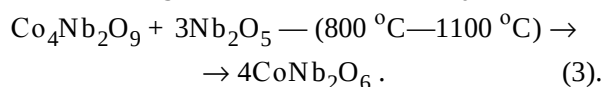


При температурах, вищих за $1000^\circ C$, рефлекси, що відповідають $Co_4Nb_2O_9$, на дифрактограмах повністю зникають, що супроводжується помітним зменшенням вмісту Nb_2O_5 . Це вказує на той факт, що в заданому температурному ін-

Фазовий склад та діелектричні параметри на частоті 10 ГГц полікристалічних матеріалів складу $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$

x	Фазовий склад	ϵ	Q
-0.1	CoNb_2O_6 , $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	16.8	6000
-0.05	CoNb_2O_6	17.5	6500
-0.03	CoNb_2O_6	17.5	7500
0.0	CoNb_2O_6	18.2	4500
0.03	CoNb_2O_6 , Nb_2O_5	18.0	2500
0.05	CoNb_2O_6 , Nb_2O_5	17.8	1500
0.1	CoNb_2O_6 , Nb_2O_5	17.5	500
0.15	CoNb_2O_6 , Nb_2O_5	17.0	100

тервалі $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ повністю реагує з рештою вихідного Nb_2O_5 , утворюючи CoNb_2O_6 :



Виходячи з встановлених реакцій, що відбуваються при утворенні CoNb_2O_6 , можна зробити висновок, що для отримання однофазного колумбіту необхідно прожарювати суміш вихідних реагентів при температурі, вищій за 1000°C , максимально зменшуючи швидкість нагріву в інтервалі $800-1000^\circ\text{C}$ з метою виключення присутності проміжної фази $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ в кінцевому продукті.

Аналіз рентгенівських дифрактограм, знятих на полікристалічних зразках системи $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$, для $x > 0$ вказує на присутність додаткової фази Nb_2O_5 , в той час коли для $-0.05 \leq x \leq 0$ утворюється однофазний колумбіт (таблиця). При збільшенні концентрації кобальту в системі до $-0.05 > x$ на дифрактограмах з'являються рефлекси, які відповідають фазі $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. У випадку від'ємних значень x формулу $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ можна представити у вигляді $(1-x)\text{CoNb}_{2/1-x}\text{O}_{6/1-x}$ або $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$, де $y = -2x/1-x$, що відповідає присутності вакансій в позиціях ніобію та кисню. Тому експериментальні дані, отримані у випадку $0 > x$, вказують на можливість існування вузької області гомогенності в межах $0 \leq y \leq 0.1$ частково вакантної структури колумбіту $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$.

Результати вимірювань діелектричних вла-

стивостей матеріалів системи $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ представлені в таблиці. Отримані дані вказують на те, що у вивченому інтервалі концентрації величина співвідношення Co/Nb практично не впливає на значення діелектричної проникності (ϵ), що змінюється в межах 17—19. В той же час присутність додаткової фази Nb_2O_5 значною мірою зменшує електричну добротність матеріалу (Q), що, вірогідно, пов'язано з частковим відновленням Nb^{2+} до Nb^{4+} . Найвищі значення електричної добротності отримані для складу при $x = -0.03$.

РЕЗЮМЕ. Изучен процесс получения метаниобата кобальта CoNb_2O_6 со структурой колумбита, рассмотрены возможные пути оптимизации условий твердофазного синтеза. В системе $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$ показана возможность образования узкой области гомогенности при $0 \leq y \leq 0.1$. Изучены электрофизические характеристики материалов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ и установлено, что присутствие Nb_2O_5 в материале заметно ухудшает диэлектрические свойства в СВЧ-диапазоне, в то время как частичный недостаток оксида ниобия приводит к заметному уменьшению его диэлектрических потерь.

SUMMARY. The formation of cobalt niobate CoNb_2O_6 with the columbite structure was studied, and the optimization of solid state reaction technique of this compound is discussed. It has been shown a possibility of the formation of narrow homogeneity region at $0 \leq y \leq 0.1$ in the system $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$. Electrophysical properties of the materials $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ have been studied. It has been found that the presence of impurity Nb_2O_5 to a large extent worsens the microwave dielectric properties of a material whereas partial deficiency results noticeably decrease its dielectric loss.

1. Lee H.J., Kim I.T., Hong K.S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1997. -**36**. -P. 1318.
2. Pullar R.C., Breeze J.D., Alford N.McN. // Key Engineering Materials. -2002. -**224-226**. -P. 1—4.
3. Zhang Y.C., Wang J, Yue Zh.X. et al. // Ceramics international. -2004. -**30**. -P. 87—91.
4. Dos Santos C.A., Zawislak L.I., Antonietti V. // J. Phys.: Condens. Matter. -1999. -**11**. -P. 7021—7033.
5. Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**, № 3. -P. 670—676.
6. Ananta S., Brydson R.N., Thomas W. // J. European Ceramic Soc. -1999. -**19**. -P. 355—362.

Д.О. Мишук, О.И. Вьюнов, О.В. Овчар

**ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИЙ НА ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ
И РЕЛАКСОРНЫЕ СВОЙСТВА $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na})\text{Nb}_2\text{O}_6$**

Установлено образование твердых растворов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$); изучена последовательность фазовых превращений при их образовании. Показано, что увеличение концентрации натрия, которое сопровождается уменьшением концентрации вакансий в подрешетке А структуры ТВБ, приводит к уменьшению релаксации диэлектрических свойств.

Материалы системы $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) кристаллизуются в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ), особенность которой — значительная концентрация катионных вакансий и проявление сегнетоэлектрических свойств [1, 2]. Так, треугольные каналы — свободны, а 4- и 5-угольные — являются частично заполненными. В подобных структурах со значительным количеством вакансий часто проявляются так называемые релаксорные свойства, которые заключаются, в частности, в значительном смещении температурного максимума диэлектрической проницаемости (ϵ_{max}) в зависимости от частоты [3]. Материалы, обладающие релаксорными свойствами, часто имеют значительную величину диэлектрической проницаемости (ϵ), высокий пьезокоэффициент, и это обуславливает интерес к ним [4, 5]. Природа релаксорных свойств в настоящее время недостаточно исследована, в частности, имеются данные, что в системе $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ релаксорные свойства зависят от соотношения Sr/Ba, которые распределены в 4- и 5-угольных каналах [6, 7]. Однако влияние вакансий в 4 и 5-угольных каналах на релаксорные свойства не рассматривались, а между тем эти вопросы представляют значительный научный и практический интерес, поскольку их решение дает возможность управлять свойствами материалов со структурой ТВБ на основе системы SBN.

Одним из возможных путей управления концентрацией вакансий в 4- и 5-угольных каналах может быть частичное гетеровалентное замещение ионов Sr и Ba щелочными ионами, например, натрием. В этом случае должно выполняться условие электронейтральности, что предполагает замещение одного иона Sr или Ba двумя ионами Na и таким образом позволит управлять концентрацией вакансий в подрешетке А. Однако в литературе отсутствуют данные как о пределах существования твердых растворов замещения на-

трием бария и стронция, так и о влиянии концентрации вакансий в подрешетке А на электрофизические свойства.

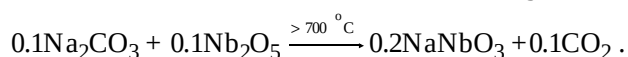
Поэтому целью данной работы было исследование влияния замещения натрия стронция и бария на особенности структуры и релаксорные свойства $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

В качестве исходных реагентов использовали Nb_2O_5 , BaCO_3 , SrCO_3 и Na_2CO_3 квалификации ос.ч. Расчетные количества компонентов взвешивали на весах ВЛП-200 после прокалки при 850 °С (Nb_2O_5), 400 °С (BaCO_3 , SrCO_3) и 200 °С (Na_2CO_3). Смешивание и помол осуществляли в ацетоне в агатовых барабанах с халцедоновыми шарами на вибромельнице GKML-16. Термические эффекты изучали на дериватографе Q-1000. Синтезированные при 1100—1200 °С материалы измельчали в воде, сушили и гомогенизировали. Из высушенных порошков с добавкой пластификатора прессовали заготовки в форме дисков, которые спекали в интервале температур 1300—1350 °С.

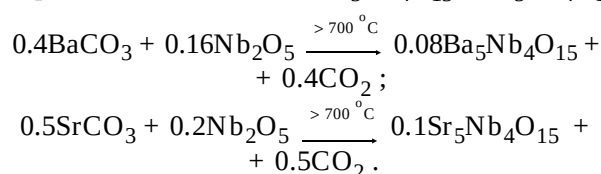
Фазы идентифицировали по дифрактограммам, снятым на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение; 40 кВ, 20 мА). Параметры кристаллической структуры уточняли по методу полнопрофильного анализа Ритвельда. Дифрактограммы снимали в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 150° в пошаговом режиме, с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, с экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовались SiO_2 (стандарт 2 θ) и NIST SRM1976- Al_2O_3 (сертифицированный стандарт интенсивности) [8].

Диэлектрическую проницаемость (ϵ) и диэлектрические потери ($\text{tg}\delta$) керамических образцов на частотах 10^5 – 10^6 Гц измеряли с помощью Q-метра Tesla BM560, а при 10^9 Гц — методом коаксиальных линий. Для измерения использовали образцы в виде цилиндров с диаметром и толщиной по 2 мм. Electroды наносили методом жигания серебряной пасты.

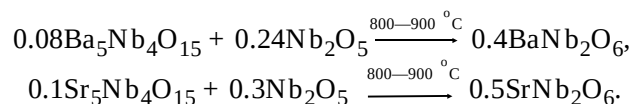
Фазовые превращения, наблюдаемые при синтезе ниобатов стронция–бария–натрия в системе (Sr,Ba,Na)Nb₂O₆ методом твердофазных реакций изучали на примере твердого раствора Sr_{0.5}Ba_{0.4}Na_{0.2}Nb₂O₆. Согласно результатам РФА и термического анализа, при нагреве смеси исходных реагентов выше 600 °С происходит термическое разложение карбоната натрия Na₂CO₃, которое сопровождается образованием метаниобата натрия NaNbO₃. При температуре выше 700 °С Na₂CO₃ взаимодействует с Nb₂O₅, что приводит к образованию фазы NaNbO₃:



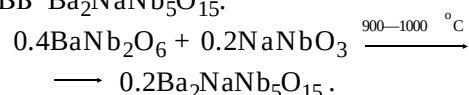
Также при температуре выше 700 °С происходит разложение карбонатов стронция и бария с образованием ниобатов Ba₅Nb₄O₁₅ и Sr₅Nb₄O₁₅:



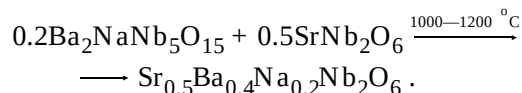
При температуре выше 800 °С ниобаты Ba₅Nb₄O₁₅ и Sr₅Nb₄O₁₅ взаимодействуют с оксидом ниобия, что приводит к образованию метаниобатов BaNb₂O₆ и SrNb₂O₆ соответственно:



При нагреве смеси выше 900 °С ниобат натрия NaNbO₃ взаимодействует с ниобатом бария BaNb₂O₆ с образованием соединения со структурой ТББ Ba₂NaNb₅O₁₅:



При температуре выше 1000 °С в результате взаимодействия соединения Ba₂NaNb₅O₁₅ с ниобатом стронция SrNb₂O₆ образуется твердый раствор Sr_{0.5}Ba_{0.4}Na_{0.2}Nb₂O₆ со структурой ТББ:



Кристаллографические параметры поликристаллических образцов систем Sr_{0.6-x}Ba_{0.4}Na_{2x}Nb₂O₆ и Sr_{0.6}Ba_{0.4-x}Na_{2x}Nb₂O₆

Параметры	Sr _{0.61} Ba _{0.39} Nb ₂ O ₆ *	Sr _{0.6-x} Ba _{0.4} Na _{2x} Nb ₂ O ₆		Sr _{0.6} Ba _{0.4-x} Na _{2x} Nb ₂ O ₆	
2x	0	0.1	0.2	0.1	0.2
Параметры элементарной ячейки (пр.гр. P4bm (100), Z=10)					
a, Å	12.4566(9)	12.4489(2)	12.4417(2)	12.4441(2)	12.4260(2)
c, Å	7.8698(6)	7.8734(2)	7.8786(2)	7.8530(2)	7.8471(2)
V, Å ³	1221.1(2)	1220.18(4)	1219.57(4)	1216.08(4)	1211.64(4)
P _{рент} , г/см ³	5.286(1)	5.262(2)	5.236(2)	5.249(1)	5.202(1)
P _{экср} , г/см ³	5.095	4.99	4.86	4.980	4.840
Заселенности позиций					
четыреугольные каналы (позиция 2a)					
Na	0.00	0.25	0.50	0.250	0.500
Sr ₁	0.71(5)	0.67(1)	0.65(2)	0.59(1)	0.52(1)
пятиугольные каналы (позиция 4c)					
Sr ₂	0.450(16)	0.38(1)	0.30(1)	0.47(1)	0.50(1)
Ba	0.442(20)	0.487	0.487	0.425	0.363
Факторы достоверности					
R _B , %	3.3	9.59	9.90	6.08	7.90
R _p , %	4.5	8.03	9.11	5.82	7.74
Ацентричность Nb ₁ - и Nb ₂ -октаэдров					
Δ[Nb ₁ -O ₄], Å	0.29	0.31	0.31	0.08	0.02
Δ[Nb ₂ -O ₅], Å	0.20	0.25	0.31	0.09	0.08

* Параметры структуры уточнялись только для составов, содержащих натрий, а для состава с x=0 приведены данные из работы [11].

Однофазный $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ образуется при температуре выше 1200°C .

Исследования показали, что твердые растворы $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой ТВБ образуются в широком интервале значений $2x$ с пр. гр. *Pb4m*. При увеличении концентрации натрия ($2x \geq 0.3$) образуется дополнительная фаза Na_3NbO_4 .

Структурные параметры поликристаллических образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ представлены в таблице. В качестве исходных были взяты координаты соответствующих атомов в структуре $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [9]. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ приведены на рис. 1. В исследуемом интервале концентраций натрия объем элементарной ячейки этих твердых растворов изменяется линейно, подчиняясь правилу Вегарда. При этом с увеличением содержания натрия параметр a уменьшается в обеих системах, в то время как параметр c для системы $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ уменьшается, а для системы $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ увеличивается.

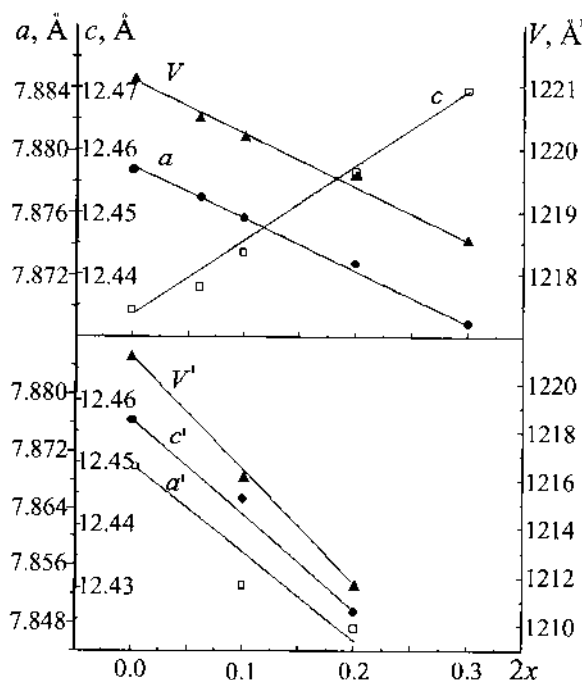
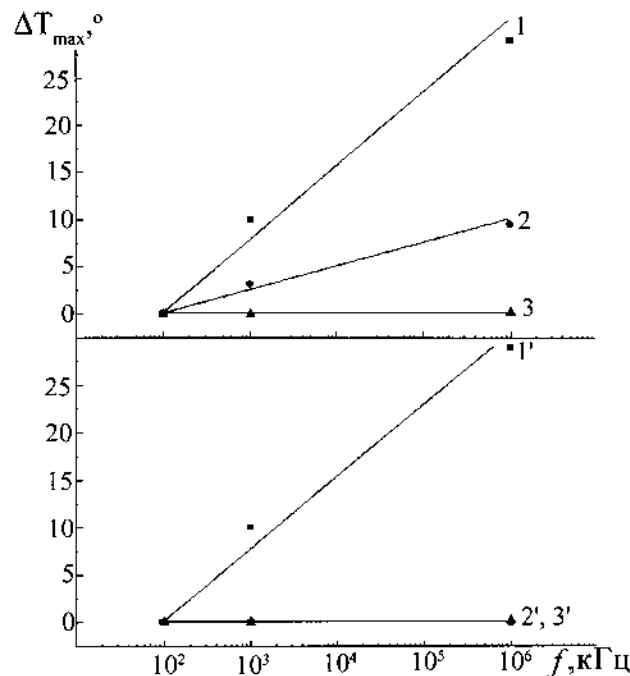


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки в образцах систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (обозначения со штрихом).

Рис. 2. Смещение температуры максимума диэлектрической проницаемости как функция частоты при различном содержании натрия в образцах систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (обозначения со штрихом): 1,1' — $2x=0$; 2,2' — 0.1; 3,3' — 0.2.

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

Диэлектрические характеристики образцов систем $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ϵ , $\text{tg}\delta$) были изучены в частотном диапазоне 10^5 – 10^9 Гц. Для исходного состава $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($2x=0$) характерна значительная релаксация ди-



електрической проницаемости. При этом в исследованном диапазоне частот $\epsilon_{\max}$ смещается на 30 °С. С увеличением концентрации натрия, которое сопровождается уменьшением вакансий в подрешетке А, независимо от того, замещаются ли ионы стронция или бария, смещение $\epsilon_{\max}(T)$ уменьшается (рис. 2). Это позволяет предположить, что на релаксационные свойства в исследованных системах большее влияние оказывает концентрация вакансий, а не соотношение Sr/Ba, как утверждается в работах [6, 7].

РЕЗЮМЕ. Встановлено утворення твердих розчинів зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи (ТВБ) $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ і $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$); вивчена послідовність фазових перетворень при їх утворенні. Показано, що збільшення концентрації натрію, яке супроводжується зменшенням концентрації вакансій в підґратці А структури ТВБ, приводить до зменшення релаксації діелектричних властивостей.

SUMMARY. The formation of solid solutions $\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_{0.4}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4-x}\text{Na}_{2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$) with the structure of tetragonal tungsten bronze (TTB)

have been found; the phase transformations occurring during its synthesis have been studied. It has been shown that the increasing in concentration of sodium which accompanied with decreasing vacancies concentration in A-sublattice of TTB structure leads to reducing the relaxation of dielectric properties.

1. Myoung-Sup KIM, Peng WANG, Joon-Hyung LEE et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -41. № 11B. -Pt 1. -P. 7042—7047.
2. Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р. и др. // Физика тв. тела. -2000. -42, № 9. -С. 1668—1672.
3. Carrio J.G., Mascarenhas Y.P., Yelon W. et al. // Materials Research. -2002. -5, №1. -P. 57—62.
4. Glass A.M. // J. Appl. Phys. -1969. -40. -P. 4699—4716.
5. Xu Y., Li Z., Wang H., Chen H. // Phys. Rev. B. -1989. -40. -P. 11902—11908.
6. Cross L.E. // Ferroelectrics. -1987. -76. -P. 241—267.
7. Oliver J.R., Neurgaonkar R.R., Cross L.E. // J. Appl. Phys. -1988. -64, № 1. -P. 37—47.
8. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-ray Powder Diffraction. National Institute of Standards & Technology. -Gaithersburg, 1991. -P. 4.
9. Woike T., Petuieek V., DuBek M. et al. // Acta Cryst. -2003. -59. -P. 28—35.

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

Поступила 27.07.2005

УДК 546.6'43:716'654'42:54-185

С.О. Солопан, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко, А.Г. Білоус

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТА МАГНІТНИХ ФАЗ

Показано можливість утворення плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретного друку. Проведено порівняльний аналіз електрофізичних властивостей об'ємних матеріалів та плівок, одержаних на різних підкладках (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$). Плівки, що отримані таким методом, за електрофізичними параметрами не поступаються плівкам, одержаним фізичними методами. Експериментально доведено можливість впливу властивостей підкладки на електрофізичні властивості плівки.

Нелінійні сегнетоелектричні та феромагнітні матеріали викликають значний науковий інтерес. Зокрема, сегнетоелектричні матеріали на основі BaTiO_3 проявляють нелінійні, піро- та позисторний ефекти, що дозволяє використовувати їх для виготовлення датчиків температури, елементів комунікації, а також саморегулюючих нагрівачів [1—3]. Феромагнітні матеріали, зокрема, на основі манганітів проявляють ефект гігантського магнітоопору [4, 5], що дозволяє створювати маг-

нітні сенсори, а також системи магнітного запису. Ці типи матеріалів, як правило, на практиці використовуються окремо. Тому значний науковий та практичний інтерес представляє собою створення структур, в яких одночасно проявлялися б як сегнетоелектричні (нелінійні), так і феромагнітні властивості, що в перспективі дозволило би створити нові типи пристроїв.

Потрібно зазначити, що в феромагнітних матеріалах магнітні та електрофізичні властивості

© С.О. Солопан, О.І. В'юнов, Л.Л. Коваленко, А.Г. Білоус, 2006

чутливі до режимів синтезу, мікроструктурних особливостей, а також до того, в якому вигляді знаходяться ці матеріали — об'ємному чи плівковому [6, 7]. Це ускладнює синтез цих матеріалів [8]. Крім того, в плівках манганітів по відношенню до об'ємних зразків електрофізичні властивості проявляються сильніше [9].

Тому мета нашої роботи — з'ясувати можливості створення композиційних структур на основі сегнетоелектричних та феромагнітних фаз, в яких можна чекати взаємовпливу вказаних властивостей.

Зразки складу $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ отримували за твердофазною методикою з використанням BaCO_3 кваліфікації х.ч., TiO_2 ос.ч., ZrO_2 х.ч. та свіжоосаджений SnO_2 кваліфікації ч.д.а. в якості вихідних компонентів. Стехіометричні суміші вихідних компонентів змішували та гомогенізували. Шихту синтезували при 1370 К впродовж 1 год з повторенням гомогенізаційного помелу. Потім додавали водний розчин полівінілового спирту та пресували таблетки, які прожарювали впродовж 1 год при температурі 1630 К.

Синтез $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ проводили за твердофазною методикою з використанням La_2O_3 , SrCO_3 та Mn_2O_3 кваліфікації ос.ч. при 1420 К впродовж 6 год. Таблетки спікали при температурі 1630 К впродовж 2 год. Спечені зразки по-

дрібнювали та проводили ультразвукове диспергування для отримання мікродисперсного порошку з використанням установки УЗДН-2Т. Для отримання гомогенного колоїдного розчину для нанесення плівок використовували отриманий порошок та етиленгліколь як розчинник. Плівки наносили на підкладки з Al_2O_3 (полікору) та $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ і виконували термообробку в атмосфері повітря.

Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10\text{—}150^\circ$ з кроком зйомки 0.02° та експозицією 10 с. Структурні параметри уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвальда. Електроопір плівок вимірювали чотиризондовим методом в інтервалі 78—350 К. Срібні контакти наносили хімічним методом. Магнітоопір (MR) вимірювали в магнітних полях до 1200 кА/м та розраховували, використовуючи співвідношення $MR = (R_0 - R_H)/R_0 \cdot 100\%$, де R_0 — електроопір у нульовому магнітному полі; R_H — електроопір у магнітному полі з напруженістю H . Для визначення діелектричних властивостей використовували вимірювач добротності ВМ-560.

Аналіз рентгенівських дифрактограм показав, що отримані методом твердофазних реакцій матеріали складу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, які використовувалися для одержання плівок, є однофаз-

ними і відносяться до ромбодричної сингонії з просторовою групою $R\bar{3}c$. Потрібно зазначити, що матеріали складів $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ і Al_2O_3 , що використовувалися як підкладки для отримання плівок манганіту, є однофазними і характеризуються відповідно тетрагональною перовскітною структурою, просторова група $P4mm$, з параметрами елементарної комірки $a=4.0304(2)$ Å, $c=4.0368(3)$ Å, $V=65.576(6)$ Å³ і гексагональною структурою, просторова група $R\bar{3}c$; $a=4.758(2)$ Å, $c=12.99(3)$ Å, $V=254.81(6)$ Å³.

У таблиці приведені структурні параметри $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, уточнені методом повнопрофільного аналізу. Як видно, структурні параметри отриманого нами манганіту узгоджуються з літературними даними [10].

Аналіз рентенограм плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладках

Кристалографічні та електрофізичні параметри об'ємних матеріалів та плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, отриманих методом трафаретного друку з використанням різних підкладок

Параметри	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ , <i>R</i> $\bar{3}c$			BaTi _{0.85} Zr _{0.11} - Sn _{0.04} O ₃ , <i>P4mm</i>
	Об'ємні зразки	Плівки на підкладці		
		Al ₂ O ₃	BaTi _{0.85} Zr _{0.11} Sn _{0.04} O ₃	
Параметри елементарної комірки				
<i>a</i> , Å	5.502(4)	5.5223(6)	5.5209(5)	4.0304(2)
<i>c</i> , Å	13.349(6)	13.372(1)	3.367(1)	4.0368(3)
<i>V</i> , Å ³	350.0(4)	353.16(7)	352.86(6)	65.576(6)
Фактори ймовірності				
χ ²	2.92	4.90	2.16	3.30
<i>R</i> _B , %	6.52	7.43	7.93	3.68
<i>R</i> _{<i>p</i>} , %	6.17	6.67	7.48	2.02
Електрофізичні властивості				
<i>T</i> _{max} , K	273 / 285*	251 / 248	333 / 351	—
<i>R</i> _{max} , Ω	1465 / 1312	878 / 735	11.8 / 10.5	—
<i>T</i> _{max} , K	273 / 277	250 / 249	328 / 331	—
<i>MR</i> _{max} , %	10.4 / 11	13 / 14.2	15.9 / 16.4	—

* У чисельнику $H=0$, у знаменнику $H=1200$ кА/м.

полікору Al_2O_3 та $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ показав наявність різної переважної просторової орієнтації плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$. Так, для системи на полікоровій підкладці орієнтація відбувається в напрямку [001], що приводить до посилення рефлексів від площин (001). В той же час плівка $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ орієнтується в напрямку [110], що приводить до посилення рефлексів від площин (110). Відповідно до значень параметрів текстури, плівка $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесена на полікор, має пластинчасту форму ($G=0.109(3)$), а нанесена на $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ — голчасту ($G=1.075(2)$). Ці дані узгоджуються з даними робіт [11, 12].

У плівці $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, отриманій на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, відбувається зменшення параметрів елементарної комірки в порівнянні з плівкою, одержаною на підкладці полікору. Це можна пояснити, по-перше, спіканням зразку, яке приводить до його кристалізації і зменшення параметрів елементарної комірки; по-друге, кристалізацією зерен у напрямку орієнтації площин підкладки.

На рис. 1 представлена залежність опору об'ємних та плівкових матеріалів складу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (криві 1–3) від температури. Для плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, отриманій на підкладці полікору, спостерігається зменшення температури точки Кюрі, яка є важливою для застосування магнітних матеріалів у практиці. В той же час для плівки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, одержаної на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, відбувається збільшення

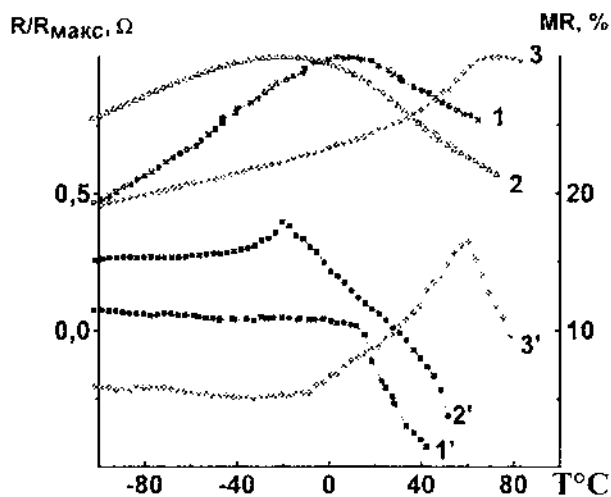


Рис. 1. Електроопір (1–3) та магнітоопір (1'–3') об'ємного матеріалу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (1,1'); плівки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на підкладці Al_2O_3 (2,2') і на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ (3,3').

температури фазового переходу до області кімнатних температур. Даний ефект можна пояснити зміною співвідношення $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$, що пов'язане з формою зерен, яка, в свою чергу, залежить від поверхні підкладки. Так, в роботі [5] встановлено, що співвідношення $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$, пов'язане в першу чергу з температурою спікання зразків, впливає на положення точки Кюрі, від якої залежить положення максимуму на кривій $R(T)$. Зміна співвідношення $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ може також відбуватися за рахунок дифузії кисню по границях зерен. Згідно з роботою [13], спікання часток між собою впливає на електроопір плівок, що пов'язано з структурною та магнітною розупорядкованістю, а також з відхиленням хімічного складу від номінального по границях зерен.

На рис. 1 показані залежності магнітоопору об'ємних та плівкових матеріалів складу $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (криві 1'–3') від температури ($MR-T$). Характер залежності магнітоопору від температури для плівки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, отриманої на підкладці $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, подібний до залежності, що спостерігається в монокристалах, а саме: при температурі Кюрі спостерігається максимум магнітоопору, обумовлений феромагнітним переходом [13, 14]. В той же час для плівки, одержаної на підкладці полікору, він практично відсутній, що є характерним для полікристалічних зразків.

На рис. 2 показана діелектрична проникність та тангенс кута діелектричних втрат для системи $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ від температури при різних

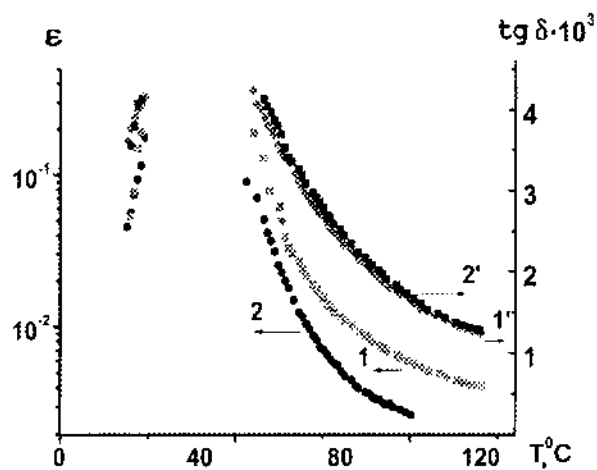


Рис. 2. Діелектрична проникність (1,2) та тангенс кута діелектричних втрат (1',2') об'ємного матеріалу $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ при напруженості електричного поля $2.3 \cdot 10^6$ (1,1'); $1.2 \cdot 10^6$ Гц (2,2').

значеннях частоти електричного поля. Максимальне значення діелектричної проникності спостерігається при температурі близько 40 °С, що узгоджується з літературними даними [15].

Таким чином, в роботі показана можливість створення сегнетоелектричних-ферромагнітних композицій на основі $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ і $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$. В цьому випадку електрофізичні властивості плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесених на підкладку $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, не поступаються плівкам, отриманим фізичними методами (магнетронне напылення). Визначено, що нелінійні властивості, а також магнітні властивості цих матеріалів знаходяться в області кімнатних температур, що має важливе значення для практичного використання.

РЕЗЮМЕ. Показана возможность получения пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретной печати. Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств объемных материалов и пленок, образованных на разных подложках (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$). Эти пленки по электрофизическим параметрам не уступают пленкам, полученным физическими методами. Экспериментально доказана возможность влияния свойств подложки на электрофизические свойства пленки.

SUMMARY. It has been shown the possibility to obtain the $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ film using screen printing. Comparative analyses of electrophysical properties of bulk materials and films printed on various substrates (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$) has been carried out. It has been shown that electrophysical parameters of films obtained

using screen printing compares well with films obtained using physical methods. It has been demonstrated that it is possible to affect on the electrophysical properties of film due to properties of substrate.

1. Nogami-G., Maruyama-H., Hongo-K. // J. Electrochem. Soc. -1993. -**140**. -P. 2370—2373.
2. Fu S.L., Ho I.C., Chen L.S. // J. Matter. Sci. -1990. -**25**. -P. 4042—4046.
3. Chiou B.S., Lin S.T., Duh J.G. // Ibid. -1988. -**23**. -P. 3889—3893.
4. Nagai T., Yamazaki A., Uehara M. et al. // J. Mat. Sci. Lett. -2000. -№ 19. -P. 31.
5. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Пашкова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
6. Wang X.L., Dou S.X., Liu H.K. et al. // Appl. Phys. Lett. -**73**, № 3. -P. 396—398.
7. Huang Y-H., Xu Z-G., Yan C-H. // Solid State Commun. -2000. -**114**. -P. 43—47.
8. Ghosh B., Brar L.K., Jain H. // J. Phys. D: Appl. Phys. -2004. -**37**. -P. 1548—1553.
9. Товстолиткін О.І., Погорілий А.М., Леженко І.В. та ін. // Металлофізика и новейшие технологии. -2003. -**25**, № 2. -С. 147—157.
10. Petrov A.N., Voronin V.I., Norby T., Kofstad P. // J. Solid State Chem. -1999. -**143**. -P. 52—57.
11. Rodriguez-Carvajal J. An introduction to the program FullProf 2000, Cedex, France. -2001. -P. 54, 55.
12. Погорельй А.Н., Леженко И.В., Товстолыткин А.И. и др. // Тез. IV междунаrod. укр.-рус. сем. "Нанофизика и наноэлектроника". -2003. -С. 23, 24.
13. Gross R.A., Buchner B., Freitag B.H. et al. // J. Magn. Mat. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.
14. Hwang H., Cneong S., Ong N., Batlogg B. // Phys. Rev. Lett. -1996. -**77**, № 10. -P. 2041—2044.
15. Фрицберг В.Я. // Изв. АН СССР. Сер. физ.-1970. -**34**, № 12. -С. 2626—2634.

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

Надійшла 20.07.2005

УДК 546.831/665:541.18.053

К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус ВПЛИВ МІДІ НА СТУПІНЬ СТАБІЛІЗАЦІЇ Y—ZrO_2

Методом рентгенофазового аналізу досліджено вплив міді на ступінь стабілізації оксиду цирконію, стабілізованого ітрієм (Y—ZrO_2). Показано, що мідь є стабілізатором кубічної кристалічної структури Y—ZrO_2 .

В останні роки ведеться активний пошук нових комплексних стабілізаторів оксиду цирконію, які б усунули або зменшили дестабілізацію даного матеріалу в часі, знизили його температуру спі-

кання, а також підвищили його кисневу провідність. Оксид міді є перспективною добавкою для зменшення температури спікання ZrO_2 і отримання матеріалу з високою щільністю та низьким

© К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус, 2006

водопоглинанням [1], підвищення кисневої провідності [2] та використання в комплексній системі (CuO—ZrO_2) в якості каталізатору [3]. Також система CuO—ZrO_2 має унікальні суперпластичні властивості, що дозволяє використовувати її як пластичний, тріщиностійкий, хімічностійкий матеріал [4]. Питання впливу оксиду міді на ступінь стабілізації оксиду цирконію не досить добре висвітлені в літературі. Дослідження процесу стабілізації оксиду цирконію було проведено тільки в інтервалі температур 500—600 °C [3]. Також існують розбіжності щодо границі розчинності CuO у кристалічній структурі Y—ZrO_2 [3, 5].

Тому метою даної роботи було дослідження залежності впливу оксиду міді на стабілізацію Y—ZrO_2 в широкому інтервалі температур при різних концентраціях оксиду ітрію.

Досліджували зразки, що відповідають складу часткової $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (а) та повної $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (б) стабілізації ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 1.0$) після термообробки при різних температурах в інтервалі від 600 до 1350 °C.

В якості вихідних солей використовували 2М водні розчини ZrOCl_2 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ та $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$. Осадження проводили концентрованим водним розчином аміаку. Від маточного розчину осад відмивали дистильованою водою до відсутності у промивних водах іонів Cl^- та NO_3^- . Вихідний порошок гомогенізували з відповідною кількістю $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН 4-07 ($\text{CuK}\alpha$ - випромінювання, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограми отримували в інтервалі кутів $2\theta = 10\text{—}150^\circ$ в дискретному режимі з кроком $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ і експозицією в кожній точці 10 с. Як зовнішній стандарт використовували Al_2O_3 [6]. Для рентгенівського аналізу використовували базу даних PDF-2.

Відомо, що оксид цирконію існує у вигляді наступних модифікацій: низькотемпературних — кубічної (с), тетрагональної (t), моноклінної (m) і високотемпературних — тетрагональної та кубічної, які можуть бути розглянуті як похідні структурного типу CaF_2 [7].

Перші дві модифікації є метастабільними і достатньо легко переходять в стабільний моноклінний оксид цирконію.

Результати рентенофазових досліджень відпалених ($T = 600\text{—}1350^\circ\text{C}$) зразків, що відповідають складу часткової $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (а) та повної $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (б) стабілізації, представлені на рис. 1. Для обох систем залежності концентрації моноклінної фази (Cm) від температури мають подібний характер. В інтервалі температур 600—800 °C відбувається повна (Cm=0) стабілізація кубічної кристалічної структури оксиду цирконію (с- ZrO_2). При підвищенні температури від 800 до 1100 °C Cm стрімко збільшується, що відповідає дестабілізації кубічної структури, проходить через максимум і починає спадати при $T = 1100^\circ\text{C}$. Повна стабілізація с- ZrO_2 для зразків (а) відбувається при температурі 1300 °C для складу при $x = 0.005$ (рис. 1, а, крива 2). Потрібно відмітити, що для базового складу цієї серії, що не містить оксид міді, повної стабілізації с- ZrO_2 при високих температурах ми не спостерігали (див. рис. 1, а, криві 1 та 2). З приведених результатів можна зробити висновок, що для складів, при яких реалізується часткова стабілізація Y—ZrO_2 , практичне значення можуть мати композиції Y—ZrO_2 , що містять CuO до 1 % (кількість Cm не перевищує ~20 %). Повна стабілізація с- ZrO_2 для зразків (б) відбувається при температурах $\geq 1350^\circ\text{C}$ для всіх досліджуваних складів ($x = 0.005\text{—}0.05$). Отримані залежності вказують, що в процесі термообробки відбуваються складні фізико-

(б) стабілізації, представлені на рис. 1. Для обох систем залежності концентрації моноклінної фази (Cm) від температури мають подібний характер. В інтервалі температур 600—800 °C відбувається повна (Cm=0) стабілізація кубічної кристалічної структури оксиду цирконію (с- ZrO_2). При підвищенні температури від 800 до 1100 °C Cm стрімко збільшується, що відповідає дестабілізації кубічної структури, проходить через максимум і починає спадати при $T = 1100^\circ\text{C}$. Повна стабілізація с- ZrO_2 для зразків (а) відбувається при температурі 1300 °C для складу при $x = 0.005$ (рис. 1, а, крива 2). Потрібно відмітити, що для базового складу цієї серії, що не містить оксид міді, повної стабілізації с- ZrO_2 при високих температурах ми не спостерігали (див. рис. 1, а, криві 1 та 2). З приведених результатів можна зробити висновок, що для складів, при яких реалізується часткова стабілізація Y—ZrO_2 , практичне значення можуть мати композиції Y—ZrO_2 , що містять CuO до 1 % (кількість Cm не перевищує ~20 %). Повна стабілізація с- ZrO_2 для зразків (б) відбувається при температурах $\geq 1350^\circ\text{C}$ для всіх досліджуваних складів ($x = 0.005\text{—}0.05$). Отримані залежності вказують, що в процесі термообробки відбуваються складні фізико-

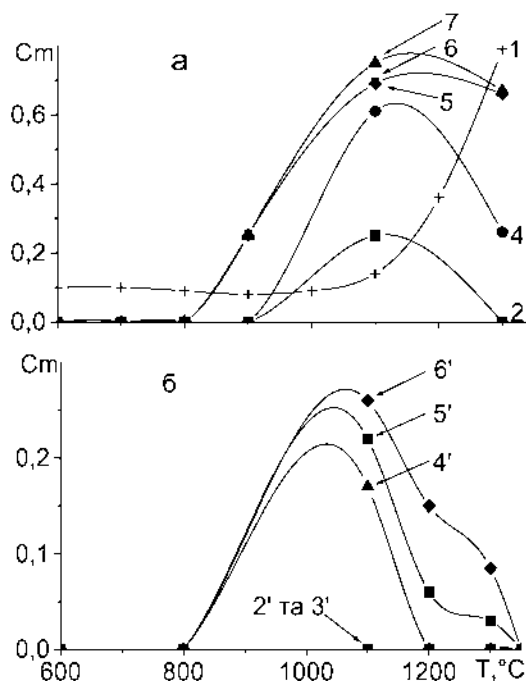


Рис. 1. Залежність концентрації моноклінної фази (Cm) від температури зразків $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (а) та $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (б): $x = 0$ (1); 0.005 (2, 2'); 0.0075 (3'); 0.01 (4, 4'); 0.03 (5, 5'); 0.05 (6, 6'); 0.1 (7).

хімічні процеси, які спричиняють дестабілізацію в температурному інтервалі 800—1100 °С і стабілізацію кубічної кристалічної структури оксиду цирконію в інтервалі температур 1100—1350 °С.

Перетворення $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ при температурі 1100 °С, очевидно, викликане зменшенням кількості Y_2O_3 в структурі Y—ZrO_2 у зв'язку з взаємодією розплавленого Cu_2O з Y_2O_3 ($T=1059$ °С) і утворенням легкоплавкої фази $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [8]. Крім того, протікання хімічних реакцій призводить до виникнення напружень у кристалічній ґратці [9], що також може бути однією з причин, що викликають дестабілізацію кубічної кристалічної структури ZrO_2 . Автори [3] вказують на те, що йони Cu^{2+} при концентрації міді до 2 % заміщують йони Zr^{4+} в кубічній структурі Y—ZrO_2 , а решта йонів Cu^{2+} може входити в кристалічну ґратку в міжвузля. Це також не протирічить нашим результатам. Очевидно, що йони Cu^+ більшого розміру в порівнянні з Cu^{2+} ($R_{\text{Cu}^+}^{\text{к.ч.б}} = 0.93$ Å, $R_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{к.ч.б}} = 0.73$ Å), находячись в міжвузлях, створюють сильні напруження в кристалічній ґратці, що викликає перетворення $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ в інтервалі температур 800—1100 °С (рис. 1). На основі сказаного вище можна зробити висновок, що оксид двовалентної міді може сприяти стабілізації Y—ZrO_2 , а одновалентної — дестабілізації. Так, максимальна кількість Sm утворюється при $T=1030$ °С. Саме при цій температурі завершується перехід оксиду двохвалентної міді в одновалентну. Очевидно, що подальша стабілізація Y—ZrO_2 (1100—1350 °С) відбувається за рахунок переходу $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Це підтверджує температурні залежності параметрів кубічної кристалічної структури від концентрації міді, представлені на рис. 2.

Зміна параметра a для приведених складів в інтервалі температур 800—1350 °С, що характеризується максимумом при температурі 1100 °С, пов'язана з переходами $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ та $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ в інтервалах 800—1100 °С і 1100—1350 °С відповідно.

Тобто ступінь окиснення йону міді в даній системі є не завжди стійкою величиною, що викликано близькими енергетичними характеристиками підрівнів, на яких розміщуються ns та $(n-1)d$ -електрони [10].

Таким чином, показано, що стабілізація оксиду цирконію в системі Y—ZrO_2 при додаванні

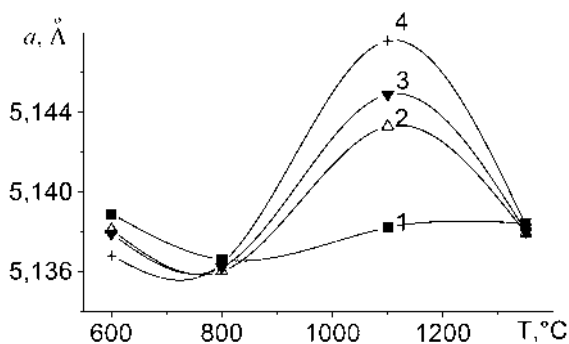


Рис. 2. Залежність параметрів кристалічної ґратки від температури для системи $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2-0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$, $x=0$ (1); 0.0075 (2); 0.01 (3); 0.03 (4).

міді залежить від напружень у кристалічній ґратці та ступеня окиснення йонів міді.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенофазового аналізу досліджено вплив міді на ступінь стабілізації оксида цирконія, стабілізованого іттриєм (Y—ZrO_2). Показано, що медь являється стабілізатором кубічної кристалічної структури Y—ZrO_2 .

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

1. Янагуда Х. Тонкая химическая керамика. -М.: Металлургия. 1986.
2. Sakka Y. // J. Amer. Ceram. Soc. -2001. -**84**, № 9. -P. 2129—2131.
3. Dongare M.K., Dongare A.M., Tare V.B. // Solid State Ionics. -2002. -№ 152, 153. -P. 455—462.
4. Hwang C.J. // J. Amer. Ceram. Soc. -1990. -№. 73. -P. 1626—1632.
5. Котляр А.Г. // Неорган. материалы. -1970. -**7**, № 3. -С. 532—536.
6. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
7. Воронков А.А., Шумяцкая И.Г., Патенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. -М.: Наука, 1978. -С. 41—53.
8. Seidensticker J.R. // J. Amer. Ceram. Soc. -1996. -**79**, -№ 2. -P. 401—406.
9. Вест А. Химия твердого тела. -М.: Мир, 1988.
10. Мартыненко Л.И., Спицын В.И. Неорганическая химия. -М. Изд. Моск. ун-та, 1994.

Д.А. Дурилин, О.В. Овчар, А.Г. Белоус

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОВ МАГНИЯ**

Изучено влияние частичного замещения магния кобальтом на микроструктуру и электрофизические свойства материалов на основе титанатов магния MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 . Показано, что присутствие дополнительных фаз ухудшает диэлектрические свойства исследованных материалов. Наиболее высокие значения электрической добротности были получены в термостабильных композиционных диэлектриках на основе твердых растворов $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$.

При разработке фильтрующих и генерирующих узлов для современных средств связи требуются материалы с низкими диэлектрическими потерями в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне и высокой электрической добротностью ($Q=1/\text{tg}\delta$). Использование высокодобротных диэлектриков в качестве пассивных компонентов СВЧ — диэлектрических резонаторов, диэлектрических подложек, волноводов и антенн — позволяет значительно улучшить характеристики аппаратуры связи [1, 2], в частности, повысить ее чувствительность и избирательность.

В настоящее время известны композиционные диэлектрические материалы, полученные на основе соединений системы $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ [3–6]. В этой системе образуются два соединения, характеризующиеся низкими диэлектрическими потерями в СВЧ диапазоне — метатитанат магния (MgTiO_3) и ортитанат магния (Mg_2TiO_4). На частоте 10^{10} Гц величина электрической добротности для поликристаллических MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 составляет около 20000 ($\text{tg}\delta=5\cdot 10^{-5}$) [3, 7], что определяет возможность использования этих соединений при разработке современных СВЧ-компонентов. В то же время для компенсации высоких значений температурного коэффициента диэлектрической проницаемости ($TK\epsilon=80-100\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), характерных для MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 , в состав материала вводят добавки $\text{Sr}(\text{Ca})\text{TiO}_3$, для которых $TK\epsilon \sim -2-4\cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ [4–6]. Следует отметить, что созданные таким образом композиционные материалы отличаются более низкими величинами добротности ($Q=3000-5000$ на частоте 10^{10} Гц), что связано с влиянием низкодобротной кристаллической фазы $\text{Sr}(\text{Ca})\text{TiO}_3$, а также присутствием в композите примеси MgTi_2O_5 [3–5]. При частичном замещении магния кобальтом в системе $(1-x)\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3-x\text{CaTiO}_3$ авторами работы [4] были получены поликристаллические матери-

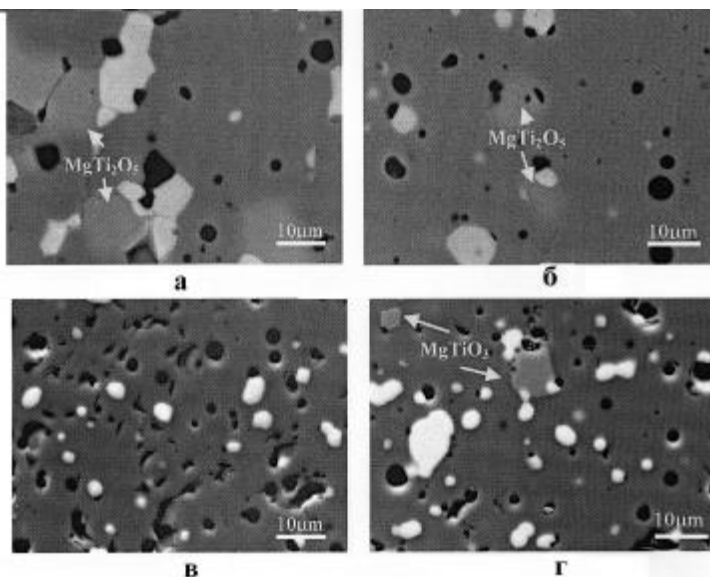
алы с величиной $Q=7000-8000$ на частоте 10^{10} Гц. Недавно нами было установлено положительное влияние добавок кобальта на диэлектрические характеристики композиционных материалов на основе Mg_2TiO_4 [6, 7]. Однако причины увеличения добротности композитов на основе MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 , наблюдаемого при замещении магния кобальтом, пока исследованы недостаточно.

Поэтому целью данной работы было исследование влияния частичного замещения магния кобальтом на фазовый состав, микроструктуру и диэлектрические свойства композиционных материалов систем $0.93[(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3]-0.07\text{CaTiO}_3$, $0.93[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4]-0.07\text{CaTiO}_3$.

Исследованные в работе материалы получали методом твердофазного синтеза, используя в качестве исходных реагентов MgO (ч.д.а.), TiO_2 (ос.ч.), CaCO_3 (ч.д.а.), CoCO_3 (ч.д.а.). Материалы синтезировали в два этапа. Вначале получали бинарные соединения MgTiO_3 , CoTiO_3 , Mg_2TiO_4 , Co_2TiO_4 и CaTiO_3 . Для этого осуществляли гомогенизирующий помол смесей исходных компонентов в шаровой мельнице в бидистиллированной воде. Термообработку проводили в алундовых тиглях в интервале температур $900-1200^\circ\text{C}$ на воздухе. На втором этапе, для получения композиционных СВЧ-диэлектриков, проводили гомогенизирующие помолы стехиометрических соотношений предварительно синтезированных бинарных соединений указанным выше способом. Высушенную при $100-150^\circ\text{C}$ шихту прессовали в заготовки диаметром 8–10 мм и толщиной 3–4 мм и затем спекали в интервале температур $1300-1400^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Фазовый состав синтезированных соединений и материалов на их основе исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение). Микроструктуру поликристаллических образцов изучали с помощью скани-

рующего электронного микроскопа JEOL JXA 840A, Tracor Series II, оборудованного детектором EDS. Измерения диэлектрических СВЧ-характеристик проводили на частоте 10^{10} Гц методом диэлектрического резонатора.

Согласно результатам РФА смесей $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3$ и $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ после предварительной термообработки в интервале температур 1300—1400 °C во всем диапазоне изученных концентраций кобальта ($0 \leq x \leq 0.02$) образуются твердые растворы со структурой ильменита ($\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$) и обратной шпинели ($\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$). Эти данные подтверждаются результатами исследования микроструктуры поликристаллических образцов данных систем. С увеличением концентрации кобальта, независимо от типа кристаллической структуры, объем элементарной ячейки изменяется незначительно. При этом диэлектрическая проницаемость (ϵ) поликристаллических материалов составов $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3$ и $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$ также изменяется слабо в зависимости от концентрации кобальта (таблица). Так, величина ϵ для твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ изменяется в пределах 15—16, а для $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ составляет 13—14. Величина температурного коэффициента $TK\epsilon$ незначительно возрастает с увеличением степени замещения в обеих исследованных системах. В то же время увеличение концентрации кобальта приводит к



Микрофотографии шлифов поликристаллических материалов систем $0.93\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$ (а, б) и $0.93\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4-0.07\text{CaTiO}_3$ (в, г) для $x=0.01$ (а, в), $x=0.05$ (б, г). Состав микровключений светлой фазы соответствует CaTiO_3 . $\times 2500$.

линейному снижению величины электрической добротности Q (таблица).

При добавлении 7 % мол. CaTiO_3 к системе состава $(1-x)\text{MgTiO}_3-x\text{CoTiO}_3$ образуются многофазные композиционные материалы, которые содержат матричную фазу $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$, перовскит CaTiO_3 , а также включения дополнительной фазы состава MgTi_2O_5 (рисунок, а). Увеличение концентрации кобальта в системе приводит только к незначительному уменьшению содержания

Результаты исследования микроструктуры и диэлектрических свойств поликристаллических материалов на основе титанатов магния MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 на частоте 10^{10} Гц

Состав	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Фазовый состав	ϵ	$TK\epsilon, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Q
MgTiO_3 *	1500	MgTiO_3	16	+80	18000
$\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3$	1450	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$	15.5	+80	12000
$\text{Mg}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_3$	1450	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$	15.8	+85	10000
$0.93\text{Mg}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{TiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$	1350	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5$	21.5	+5	7200
$0.93\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_3-0.07\text{CaTiO}_3$	1350	$\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3, \text{CaTiO}_3, \text{MgTi}_2\text{O}_5$	21.0	+2	7800
Mg_2TiO_4	1450	Mg_2TiO_4	14.2	+90	16000
$\text{Mg}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_4$	1420	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$	13.5	+95	9000
$\text{Mg}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_4$	1420	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$	13.0	+98	6000
$0.93\text{Mg}_{1.99}\text{Co}_{0.01}\text{TiO}_4-0.07\text{CaTiO}_3$	1380	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$	19.2	+2	9500
$0.93\text{Mg}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{TiO}_4-0.07\text{CaTiO}_3$	1380	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3$	18.6	-1	10000
$0.93\text{Mg}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{TiO}_4-0.07\text{CaTiO}_3$	1380	$\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4, \text{CaTiO}_3, \text{MgTiO}_3$	18.2	-5	7500

* Данные работы [4].

фазы MgTi_2O_5 (рисунок, б). Увеличение степени замещения в системе не приводит к заметному изменению диэлектрических свойств синтезированных материалов (таблица). Наиболее высокие значения электрической добротности на частоте 10^{10} Гц ($Q=7800$) были получены для термостабильных материалов при $x=0.05$, что согласуется с имеющимися литературными данными [4].

В поликристаллических материалах системы $(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4-x\text{Co}_2\text{TiO}_4$, в состав которых было добавлено 7 % мол. CaTiO_3 , присутствие MgTi_2O_5 не наблюдается. При низких концентрациях кобальта ($0 \leq x \leq 0.02$) композиты содержат только матричную фазу $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ и микровключения CaTiO_3 (рисунок, в). При увеличении содержания кобальта в системе ($x > 0.02$) наблюдается образование дополнительной фазы MgTiO_3 , содержание которой увеличивается с ростом степени замещения (рисунок, г). Появление MgTiO_3 связано с образованием фаз переменного состава типа $\text{Mg}_{2+2\delta}\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_4$ при термическом разложении Mg_2TiO_4 [8]. При этом рост концентрации MgTiO_3 приводит к заметному снижению величины электрической добротности (таблица), что, вероятно, связано со снижением удельной плотности многофазного материала. Наиболее высокие значения электрической добротности на частоте 10^{10} Гц ($Q=10000$) и, одновременно, термостабильность электрофизических свойств, были получены для материалов при $x=0.02$ (таблица).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что увеличение концентрации кобальта в однофазных материалах на основе систем $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$ и $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ приводит к снижению величины электрической добротности в диапазоне СВЧ. В то же время в многофазных материалах на основе твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{TiO}_3$, $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ и CaTiO_3 высокие значения электрической добротности, полученные при малых концентрациях кобальта ($0 \leq x \leq 0.02$), связаны с уменьшением содержания дополнительных фаз. По-

этому наиболее высокие СВЧ-характеристики ($Q=10000$ на частоте 10^{10} Гц) были получены в композиционных материалах на основе Mg_2TiO_4 , содержащих только две кристаллические фазы — шпинель $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$ и перовскит CaTiO_3 .

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив часткового заміщення магнію кобальтом на мікроструктуру та електрофізичні властивості матеріалів на основі титанатів магнію MgTiO_3 та Mg_2TiO_4 . Показано, що наявність додаткових фаз погіршує діелектричні властивості досліджених матеріалів. Найбільш високі значення електричної добротності були отримані в термостабільних композиційних діелектриках на основі твердих розчинів $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$.

SUMMARY. The effect of partial cobalt substitution for magnesium in the materials based on magnesium titanates MgTiO_3 and Mg_2TiO_4 on their microstructure and electrophysical properties was studied. It has been shown that the presence of impurity phases worsens the dielectric properties of developed materials. The highest values of quality factor were obtained in the temperature stable composite dielectrics based on the solid solutions $\text{Mg}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{TiO}_4$.

1. Fiedziuszko S.J., Hunter I.C., Itoh T. et al. // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. -2002. -**MTT-50**. -P. 706—720.
2. Belous A.G. // J. Europ. Ceram. Soc. -2001. -**21**. -P. 2717—2722.
3. Sohn J.-H., Inaguma Y., Yoon S.-O. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -1994. -**33**, № 9B. -P. 5466—5470.
4. Cheng-Liang Huang, Chung-Long Pan, Jui-Feng Hsu. // Mater. Res. Bulletin. -2002. -**37**. -P. 2483—2490.
5. Овчар О.В., Вьюнов О.И., Дурилин Д.А. и др. // Неорг. материалы. -2004. -**40**, № 10. -С. 1270—1275.
6. Заявка на выдачу пат. України на винахід, № 2005 014 52 / Білоус А.Г., Овчар О.В., Дурилін Д.О., та ін.
7. Belous A.G., Ovchar O.V., Durilin D.A. et al. // Proc. IX ECERS Conf. and Exhibition, 19—23 June 2005, Portoros (Slovenia). -P. 157.
8. Petrova M.A., Mikirticheva G.A., Novikova A.S., Popova V.F. // J. Mater. Res. -1997. -**12**, № 10. -P. 1105—1110.

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

Поступила 16.05.2005

Д.В. Былина, Т.А. Мирная

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И МЕЗОМОРФИЗМ ЛАУРАТА ЛАНТАНА (III) И СИСТЕМ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Методами дифференциального термического анализа, поляризационной политермической микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния и ИК-спектроскопии изучены мезоморфные свойства и термические превращения лаурата лантана и систем на его основе.

Алканоаты металлов являются типичными представителями ионных металлomezоенов, образующих термотропные и лиотропные жидкие кристаллы (ЖК), изотропные и мезоморфные стекла. Способность образовывать ионные жидкие кристаллы, как показано в работе [1], определяется так называемым правилом ионной мезогенности, то есть соотношением размера и заряда катиона металла и длиной алифатической цепи алканоат-аниона [1]. Это правило было выведено на основании анализа мезоморфного поведения алканоатов одно- и двухвалентных металлов. Применение его к алканоатам трехвалентных редкоземельных металлов также указывает на возможность формирования ими термотропных мезофаз. Подтверждение данного прогноза было получено Биннемансом с сотрудниками в работах [2–5], где исследовались термические свойства гомологических рядов алканоатов лантана, неодима, празеодима и церия, а также ряда додеканоатов РЗ-металлов.

Цель настоящей работы — изучить мезоморфные свойства лаурата лантана и его бинарных смесей с лауратами одно- (Li, Na, K, Tl), двух- (Co, Cd, Zn) и трехвалентных металлов (Nd).

Лаураты лантана (III) и неодима (III), лития, натрия и таллия (I), а также кадмия (II), свинца (II), цинка (II) и кобальта (II) синтезировали по ранее описанным методикам [3–8]. ИК-спектры всех синтезированных солей свидетельствуют об отсутствии в их структурах воды и кислоты.

Температуры фазовых равновесий изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА, аналогично [9]. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния получены на установке АМУР ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр). ИК-спектры снимали на приборе Specord, используя стандартную методику запрессовывания в таблетку с KBr.

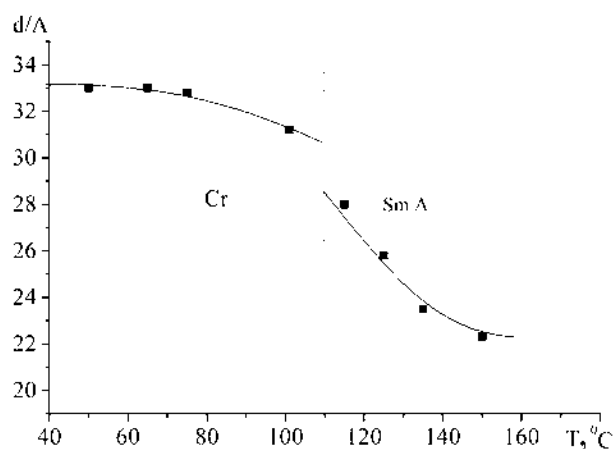
Температуры фазовых переходов синтезированных лауратов лантана, неодима, лития, натрия, таллия, свинца, кадмия и цинка находятся

в хорошем соответствии с литературными данными [2–8]. Термические данные для лаурата кобальта в литературе отсутствуют. По нашим данным, он плавится с образованием мезофазы при 67 °С. Все синтезированные соли образуют смектическую А мезофазу, за исключением немезогенных лауратов лития и цинка. Лаураты РЗ-металлов, а также кадмия, цинка и кобальта обладают склонностью к переохлаждению и стеклованию.

Дифрактограммы лаурата лантана, полученные в неупорядоченной смектической мезофазе, свидетельствуют о сохранении слоистой структуры, имеющейся в исходной кристаллической фазе. Ликвидация дальнего порядка при плавлении приводит к исчезновению пиков на больших углах ($2\theta \approx 21^\circ$, $d = 4.2 \text{ \AA}$). Таким образом, бислоистая структура является наиболее энергетически выгодной упаковкой для лаурата лантана. Кроме того, присутствие пиков в малоугловой области $2\theta \approx 1.5^\circ$ свидетельствует об одномерном упорядочении внутри слоев. Кривая зависимости толщины бислоев (d) от температуры указывает на резкое уменьшение параметра d при фазовом переходе из кристалла в мезофазу (рисунок). При температурах выше температуры просветления на дифрактограмме остается единичный слабый широкий пик, характерный для изотропной жидкости.

Таким образом, высокотемпературной дифрактографией в малоугловой области установлена преемственность структур кристаллической решетки и ЖК-фазы лаурата лантана, причем с ростом температуры происходит уменьшение толщины бислоев, образованных алканоат-анионами, как в кристалле, так и в мезофазе, за счет потери алкильными цепями анионов их *транс*-конформации (рисунок).

ИК-спектры кристаллического лаурата лантана были записаны в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} . Симметричные и асимметричные валентные колебания метильной и метиленовой групп соответствуют полосам поглощения в



Зависимость толщины бислоя d от температуры в $\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_3$.

области $3000\text{—}2800\text{ см}^{-1}$. Полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ расщеплена на две компоненты, соответствующие симметричным ($1410\text{—}1420\text{ см}^{-1}$) и асимметричным ($1520\text{—}1540\text{ см}^{-1}$) колебаниям. Величина расщепления полос $\Delta\nu = \nu_{\text{асим}} - \nu_{\text{сим}}$, как известно [1], отражает характер взаимодействия катиона металла с карбоксильной группой. Для лаурата лантана $\Delta\nu$ составляет $\approx 137\text{ см}^{-1}$. Такое значение соответствует преимущественно ионному типу связи лантан—кислород.

Были изучены фазовые равновесия бинарных смесей лаурата лантана с лауратами неко-

торых одно-, двух- и трехвалентных металлов с целью получения низкоплавких стеклюющихся жидкокристаллических композиций. В таблице приведены характеристики фазовых диаграмм изученных бинарных систем. Во всех случаях наблюдается образование ЖК-раствора (непрерывного или граничного), имеющего конформально-коническую текстуру, характерную для смектика А.

Изучение фазового поведения бинарных систем позволяет сделать следующие выводы. Жидкокристаллические фазы мезогенных лауратов двухвалентных металлов имеют неограниченную растворимость в жидкокристаллической фазе лаурата лантана. Немезогенный лаурат цинка растворяется в мезофазе лаурата лантана ограниченно. Кроме того, имеет место образование граничных или непрерывных твердых растворов в системах лаурата лантана с лауратами тех двухвалентных металлов, которые имеют полностью заполненную d -электронную оболочку (Pb, Cd, Zn). Установлено сходство топологии фазовых диаграмм лаурата лантана с лауратами свинца и неодима, что, видимо, вызвано близкими значениями ионных радиусов лантана ($r_{\text{La}^{3+}} = 1.04\text{ Å}$), свинца ($r_{\text{Pb}^{2+}} = 1.29\text{ Å}$) и неодима ($r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.163\text{ Å}$). Бинарные смеси в системах лаурата лантана с лауратами двухвалентных металлов образуют мезоморфные стекла в широком интервале концентраций.

Характеристики фазовых диаграмм бинарных систем $x\text{La} + (100-x)\text{M} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Tl(I)}, \text{Pb(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Co(II)}$ и Nd(III)

Система	Область существования мезофазы x , % мол.	Область стеклообразования x , % мол.	Инвариантные точки, T °C при x , % мол.
$\text{La} + \text{Li} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$25 < x \leq 100$	$20 < x \leq 100$	Эвтектики: 104, $x=52$; 102, $x=80$ Дистектика: 118, $x=66$ Перитектика: 110, $x=45$
$\text{La} + \text{Na} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$10 < x \leq 100$	Эвтектики: 116, $x=26$; 96, $x=60$ Дистектика: 128, $x=40$
$\text{La} + \text{Tl} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$10 < x \leq 100$	Эвтектика: 88, $x=73$; 95, $x=65$ Дистектика: 118, $x=50$
$\text{La} + \text{Pb} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$20 < x \leq 100$	Непрерывные твердые растворы с минимумом при 75, $x=40$
$\text{La} + \text{Cd} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$10 < x \leq 100$	Эвтектика: 85, $x=45$
$\text{La} + \text{Zn} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$35 < x \leq 100$	$50 < x \leq 100$	Эвтектика: 75, $x=70$
$\text{La} + \text{Co} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$0 \leq x \leq 100$	Эвтектика: 61, $x=6$ Перитектика: 67, $x=16$
$\text{La} + \text{Nd} \mid \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	$0 \leq x \leq 100$	$0 \leq x \leq 100$	Непрерывные твердые рвстворы

РЕЗЮМЕ. Методами диференціального термічного аналізу, політермічної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та малокутового рентгенівського розсіювання досліджено мезоморфні властивості, термічні перетворення лаурату лантану і бінарні системи на його основі.

SUMMARY. Liquid crystall properties and thermal behavior of lanthanum laurate and its binary systems have been studied by methods differential thermal analysis, polythermal microscopy, low-angle X-ray scattering and IR-spectroscopy.

1. *Mirnaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids. NATO Science Series II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D.Rogers et al. -Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. *Binnemans K., Heinrich B., Guillon D., Bruce D.* //

- Liquid Crystals. -1999. -26, № 11. -P. 1717—1733.
3. *Binnemans K., Jongen L., Bromant C. et al.* // Inorg. Chem. -2000. -39. № 26. - P. 5938—5945.
4. *Jongen L., Binnemans K., Hinz D., Meyer G.* // Liquid Crystals. -2001. -28, № 6. -P. 819—825.
5. *Jongen L., Binnemans K., Hinz D., Meyer G.* // Materials Science and Engineering. -2001. -18C. -P. 199—204.
6. *Labban A.K., Lopez de la Fuente F.L., Cheda J.A.R. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. -1989. -21. -P. 375—384.
7. *Sanesi M., Cingolani A., Tonelli P.L., Franzosini P.* // Thermodynamic and Transport Properties of Organic Salts. IUPAC Chemical Data Series № 28 / Eds. Franzosini P., Sanesi M. -Oxford: Pergamon Press, 1980. -P. 29.
8. *Konkoly-Thege I., Ruff I., Adeosun S.O., Sime S.J.* // Thermochim. Acta. -1978. -24, № 1. -P. 89—96.
9. *Былина Д.В., Мирная Т.А., Волков С.В.* // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 5. -С. 837.

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

Поступила 17.06.2005

УДК 546.831.654

Р.М. Савчук, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ NaF—ZrF₄—М (М — Zr, Na)

Методами диференціально-термічного (ДТ), рентгенофазового (РФ), ІЧ-спектроскопічного, хімічного і термо-динамічного аналізів досліджено взаємодію розплавленої суміші фторидів натрію та цирконію з цирконієм і свинцево-натрієвими сплавами. В результаті взаємодії розплавленої суміші фторидів натрію та цирконію з металами утворюються сполуки цирконію нижчих ступенів окиснення, що обумовлює зміну фізико-хімічних властивостей розплаву-розчинника. Показано, що на відміну від цирконію натрій підвищує температуру плавлення NaF(51)—ZrF₄(49) (% мол.) від 515—525 до 710—730 °С.

Тетрафториди цирконію та гафнію мають близькі діаграми стану з фторидами лужних металів, але дослідження фазових рівноваг у системах NaF—MF₄ (де М — Zr, Hf) ускладнюється летючістю та термогідролізом тетрафторидів, що, напевно, і викликає розходження результатів досліджень взаємодії фторидів натрію та цирконію (гафнію) [1].

Закономірності хімічних перетворень у системі NaF—ZrF₄ останнім часом вивчають все з більшою зацікавленістю. Дана суміш знайшла використання в ядерних технологіях — суміш фторидів натрію та цирконію входить до складу паливно-сольової композиції ядерних реакторів [3]; в металургії — одержання металічного цирконію [4]; у таких галузях промисловості, як волоконна оптика — фторцирконатне скло є ма-

теріалом, що характеризується широким діапазоном прозорості [2], та у ряді інших.

Переробка відпрацьованого ядерного палива передбачає етап фторування, внаслідок чого переважну кількість продуктів будуть складати тетрафторид (оболонка тепловіділяючих елементів виготовлена із сплаву на основі цирконію) та фториди *d*-, *f*-елементів. Якщо до утвореної суміші додати фторид натрію у мольному співвідношенні NaF : ZrF₄ = 1:1, то ми одержимо розплав, який цілком відповідатиме критеріям відбору для створення паливної композиції ядерних реакторів [5]. Тобто в кінцевому результаті трансмутації радіоактивних відходів ми одержимо суміш, що буде складатися з продуктів поділу актиноїдів — фториди РЗЕ, інертні гази, *sp*-метали тощо, які по-різному впливають на конструк-

© Р.М. Савчук, Н.М. Компаніченко, А.О. Омельчук, 2006

ційні матеріали реактора і на протікання ядерних та хімічних перетворень у паливній композиції. Тому для ефективної роботи такого пристрою необхідно періодично очищати сольову суміш і одним із найбільш перспективних методів її регенерації є відновлення останніх металлами-відновниками. Опираючись на сказане вище, цікаво було б дослідити вплив металів на хімічну поведінку розплаву-розчинника NaF—ZrF₄, оскільки, окрім фторидів, у даній суміші будуть знаходитись вільні метали.

Раніше [6] було показано, що взаємодія в системі ZrF₄—Zr супроводжується утворенням сполук цирконію нижчих ступенів окиснення, причому взаємодія між складовими компонентами досліджуваних зразків відбувається в інтервалі температур 440—560 °С. У даному повідомленні приведені результати досліджень взаємодії суміші NaF—ZrF₄ з цирконієм та натрієм.

Дослідження виконані методами диференціально-термічного (ДТА), рентгенофазового (РФА) та хімічного аналізів, а також ІЧ-спектроскопії. ДТА реакційних сумішей здійснювали у скловуглецевих, нікелевих або у корундових тиглях в атмосфері інертного газу (аргону). Швидкість нагрівання зразків становила 5—10 град/хв. В якості еталону використовували оксид алюмінію. Термограм записували від платина-платинородієвих термопар на потенціометрах КСП-4 і ПДА-1, які працювали синхронно, або на дериватографі Derivatograph Q-1500D. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-УМ з CuK_α-випроміненням методом порошку. Склад вихідних продуктів та одержаних після зневоднення і фторування встановлювали за результатами хімічного аналізу [7, 8]. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі Specord M-80 у вигляді таблеток з бромідом калію.

Для дослідження використовували сублімований тетрафторид цирконію моноклінної син-

гонії, що був отриманий зневодненням та одночасним фторуванням ZrF₄·xH₂O, де 1.0≤x≤2.0, фторидом амонію [6] з параметрами кристалічної комірки: a=9.56 Å, b=9.92 Å, c=7.77 Å, β=91.75, які задовільно узгоджуються з літературними даними [9]. Приготований з NaF (х.ч.) та ZrF₄ розплав складу (% мол.) NaF(51)—ZrF₄(49) має температуру плавлення 520 ± 5 °С, що підтверджується результатами ДТА. З метою зменшення активності натрію використовували свинцево-натрієвий сплав (концентрація натрію — 9 та 18 % мас.), який був синтезований електрохімічним методом [10]. Вміст металу-відновника у свинцевому сплаві контролювали хімічним аналізом.

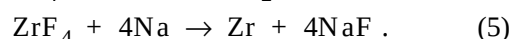
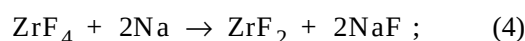
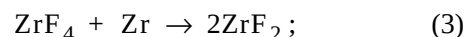
Можливість перебігу реакцій обміну між розплавленою сумішшю NaF—ZrF₄ і металами-відновниками оцінювали за допомогою наближеного методу розрахунку вільної енергії Гіббса (ΔG) за формулами:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T); \quad (1)$$

$$\Delta G(T) = -RT\ln K_p, \quad (2)$$

де ΔG(T) — зміна вільної енергії Гіббса; ΔH(T), ΔS(T) — зміна ентальпії та ентропії; T — температура, °С; R — універсальна газова стала та K_p — константа рівноваги реакції обміну.

Результати раніше [6] виконаних розрахунків між ZrF₄ і Zr показали, що взаємодія в досліджуваній системі має протікати за такими схемами рівнянь:



Виконані за рівняннями (1), (2) розрахунки дають підстави вважати, що на відміну від натрію ймовірність протікання взаємодії між цирконієм та його тетрафторидом за схемою реакції (3) висока лише при температурах ≥ 450—500 °С

Т а б л и ц я 1

Термодинамічна характеристика взаємодії в системі ZrF₄—М (М — Zr, Na)

t, °С	... → 2ZrF ₂ (3)		... → ZrF ₂ + 2NaF (4)		... → Zr + 4NaF (5)	
	ΔG, кДж	K _p	ΔG, кДж	K _p	ΔG, кДж	K _p
300	14.69	5.26 E-02	-176.68	2.40 E+15	-335.61	1.65 E+29
400	8.76	2.22 E-01	-171.90	6.72 E+12	-325.29	1.87 E+24
500	2.79	6.58 E-01	-167.12	8.15 E+10	-314.92	3.64 E+20
600	-3.45	1.59 E+00	-162.35	2.64 E+09	-304.55	4.73 E+17
700	-10.11	3.38 E+00	-157.62	1.71 E+08	-294.21	2.33 E+15

Т а б л и ц я 2

Порівняльна характеристика експериментальних даних взаємодії в системі $\text{NaF—ZrF}_4\text{—M}$ ($\text{M} - \text{Zr, Na}$)

Метал-відновник	$t, ^\circ\text{C}$	Сполука	Параметри кристалічної ґратки, Å		
			a	b	c
Цирконій	440–460	Na_2ZrF_6	Не ідентифіковані		
		$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$	13.64	„	9.57
		ZrF_4	9.55	9.92	7.77
		ZrF_2	4.11	4.92	6.52
Натрій	70–100	$\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$	13.60	„	9.54
		$\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$	Не ідентифіковані		
		ZrF_4	9.57	9.90	7.76
		ZrF_2	4.09	4.91	6.56

у порівнянні з натрієм, який може відновлювати вже при температурі близькій до 300°C (табл. 1).

Дійсно, відновлення фториду цирконію (IV) цирконієм розпочинається в інтервалі температур, при яких складові компоненти реакційної суміші перебувають в твердому стані. На термограмах зразків системи $\text{NaF—ZrF}_4\text{—Zr}$ реєструються термoeфекти взаємодії між ZrF_4 та Zr ($440\text{—}520^\circ\text{C}$) та ендоефект плавлення фторидної суміші (% мол.) $\text{NaF(51)—ZrF}_4(49)$ ($510 \pm 5^\circ\text{C}$) [6]. Рентгенофазовим аналізом у продуктах реакції зафіксовано металічну фазу цирконію, який не вступив у взаємодію, сполуки фторцирконатів натрію складу Na_2ZrF_6 , $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, а також ZrF_2 , з параметрами кристалічної комірки: $a=4.11\text{ Å}$ (4.09 Å); $b=4.92\text{ Å}$ (4.91 Å); $c=6.52\text{ Å}$ (6.56 Å) [9] (табл. 2).

Характер взаємодії між свинцево-натрієвими сплавами та розплавленою сумішшю (% мол.) $\text{NaF(51)—ZrF}_4(49)$ відрізняється від розглянутого вище. В результаті виконаних досліджень встановлено, що відновлення тетрафториду цирконію натрієм також розпочинається в інтервалі температур, за яких складові компоненти досліджуваних систем перебувають у твердому стані. Але, на відміну від цирконію, взаємодія розпочинається при значно нижчих температурах (табл. 2). Методом ДТА для зразків при співвідношенні (мол.) (NaF—ZrF_4): Na від 1:1 до 3:1 в інтервалі температур $70\text{—}500^\circ\text{C}$ спостерігалось відновлення натрієм тетрафториду цирконію суміші NaF—ZrF_4 до нижчих ступенів окиснення. Завдяки відновленню частини ZrF_4 натрієм евтектична суміш збагачується фторидом натрію. Температура плавлення розплаву-розчинника під-

вищується до 710°C , що відповідає плавленню суміші складу (% мол.) $\approx\text{ZrF}_4(30\text{—}32)\text{—NaF}(68\text{—}70)$. Вказана температура реєструється і на кривих охолодження зразків системи $\text{NaF—ZrF}_4\text{—Na}$.

ІЧ-спектроскопією, рентгенофазовим, а також хімічним методами аналізу в продуктах взаємодії були ідентифіковані металічний цирконій, сполуки складу $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, ZrF_4 , ZrF_{2-x} ($0 \leq x \leq 1$) (табл. 2).

За результатами досліджень, свинець не приймає участі в реакціях обміну, що також підтверджується термодинамічними розрахунками. Зміна ізобарного потенціалу (ΔG) взаємодії між ZrF_4 та Pb свідчить про низьку ймовірність утворення фториду свинцю в умовах експерименту, оскільки має позитивне значення в широкому інтервалі температур ($\Delta G \approx 270\text{—}250\text{ кДж/моль}$).

В ході досліджень встановлено, що натрій, на відміну від цирконію, у сплаві зі свинцем, при концентрації металу-відновника до 18 % мас. зміщує температуру плавлення суміші (% мол.) $\text{NaF(51)—ZrF}_4(49)$ з $515\text{—}525^\circ\text{C}$ у більш високий інтервал температур ($710\text{—}730^\circ\text{C}$). Це явище пояснюється збільшенням концентрації фториду натрію і утворенням сполук складу $5\text{NaF} \cdot 2\text{ZrF}_4$, які мають значно вищу температуру плавлення, ніж основна фаза $7\text{NaF} \cdot 6\text{ZrF}_4$.

Отже, для ефективної роботи підкритичного реактора необхідно періодично корегувати вміст тетрафториду цирконію у реакційній суміші NaF—ZrF_4 , який внаслідок взаємодії з металами утворює сполуки нижчих ступенів окиснення і, таким чином, змінює склад легкоплавкої суміші на більш високотемпературну.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие расплавленной смеси фторидов натрия и циркония с цирконием и свинцево-натриевыми сплавами методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), ИК-спектроскопического, химического и термодинамического анализов. В результате взаимодействия расплавленной смеси фторидов циркония и натрия с металлами образуются соединения циркония низших степеней окисления, что приводит к изменению физико-химических свойств расплава-растворителя. Показано, что в отличие от циркония натрий повышает температуру плавления $\text{NaF(51)—ZrF}_4(49)$ (% мол.) от $515\text{—}525$ до $710\text{—}730^\circ\text{C}$.

SUMMARY. The results of the investigations of the interaction of a molten zirconium tetrafluoride – sodium fluoride mixture with zirconium and lead-sodium alloys

are presented. Researcher were carried out using differential thermal (DTA), X-ray phase (XPA), IR-spectroscopy and chemical analysis. The thermodynamic analysis of interaction is carried out. As a result of the interaction of a molten zirconium fluoride-sodium fluoride mixture with metals the compounds of zirconium of the lowest oxidation states are formed, that a results in change of physical and chemical properties of melt-solvent. It is shown, that as against zirconium, sodium rises melting point NaF(51)—ZrF₄(49) (% mol.) from 515—525 up to 710—730 °C.

1. Ратникова И.Д., Косоруков А.А., Корнев Ю.М., Новоселова А.В. // Журн. неорганич. химии. -1975. -№ 5. -С. 1389—1392.
2. Бабицына А.А., Емельянова Т.А. // Там же. -1993. -38, № 9. -С. 1587—1589.
3. Bowman C.D. // Proceed. of the III Int. Conf. Of Accelerator-Driven Transmutation Technologies,

Praha, June 7—11, 1999. -P. 1—20.

4. Катъишев С.Ф., Десятник В.Н., Теслюк Л.М. // Электрохимия. -2003. -39, № 6. -С. 766—769.
5. Блинкин В.Л., Новиков В.М. Жидкосольевые ядерные реакторы. -М.; Атомиздат, 1978.
6. Савчук Р.М., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 26—29.
7. Peters M.A., Ladd D.M. // J. Anal. Chem. -1971. -18, № 18. -P. 655—664.
8. Ионоселективные электроды // Под ред. Р. Дарста. -М: Мир. -1972.
9. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committce on Powder Diffraction Standards. American Society for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
10. Савчук Р.М., Нагорний П.Г., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 10. -С. 69—73.

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

Поступила 20.07.2005

УДК 544.2+544.726+543.42

Т.В. Яценко, С.Л. Василюк

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Cu (II) С ОКСИГИДРАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Исследованы оксигидратные сорбенты на основе титана и циркония. Изучены их сорбционные характеристики и проанализированы электронные спектры поглощения ионообменных материалов, содержащих медь.

Неорганические материалы на основе оксидов многовалентных металлов обладают высокой термической стабильностью, устойчивостью к агрессивным средам и ионизирующему излучению, проявляют сорбционные свойства. Поэтому весьма перспективно применение оксидов алюминия, циркония, титана и олова в качестве сорбентов, ионообменников, материалов для хроматографии и изготовления мембран [1—3].

В данной работе изучены свойства оксигидратных материалов на основе диоксидов титана и циркония, синтезированных различными методами. Известно, что гидратированные оксиды поливалентных металлов обладают амфотерными свойствами [2], то есть, способны поглощать катионы или анионы в зависимости от кислотности среды. У гидратированного диоксида циркония наиболее выражена анионообменная способность в ряду оксидов элементов IV группы, что позволяет использовать его в качестве неоргани-

ческого анионита. Однако следует отметить, что механизм сорбции для данных ионообменных материалов практически не исследован. В данной работе были исследованы сорбционные свойства ионообменных материалов по отношению к ионам меди, представляющим модель любого из гидратообразующих многозарядных катионов, таких, как цинк, кадмий, свинец и т.п.

Для исследований сорбционных свойств ионообменных материалов (ИОМ) были выбраны ионы меди, представляющие модель любого из гидратообразующих многозарядных катионов, таких, как цинк, кадмий, свинец. Механизм сорбции изучался с применением спектрофотометрического анализа ИОМ.

В работе использовали сантимолярные растворы хлорида и сульфата меди с различными значениями pH (2—5). Сорбционную емкость оценивали по убыли катионов Cu (II) из исходных растворов заданной концентрации после устано-

Свойства неорганических оксидных материалов

ИОМ	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	ТНЗ	$\text{pH}_{\text{макс}}/\text{pH}_{\text{мин}}$	$A_{\text{макс}}/A_{\text{мин}} \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	Метод синтеза
$\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	224.7	3.68	4.63/2.07	2.34/1.21	Окислительно-восстановительная реакция $\text{TiCl}_4 + \text{KMnO}_4$
$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	61.1	6.78	4.68/2.15	7.21/6.06	Взаимодействие $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZrO_2 -1)	—	6.50	4.73/1.78	2.42/0.75	Осаждение аммиаком
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZrO_2 -2)	62.5	6.62	4.63/2.08	1.87/0.42	Добавление ZrOCl_2 в нагретую смесь мочевины и уротропина
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ZrO_2 -3)	—	5.33	4.6/1.68	2.03/0.24	Взаимодействие $\text{ZrOCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$

вления сорбционного равновесия. Концентрации ионов меди в растворах определяли при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-mini 1240, точки нулевого заряда (ТНЗ) материалов — потенциометрическим титрованием. Были получены электронные спектры поглощения ИОМ в виде тонкого слоя толщиной 1 мм.

Данные, характеризующие основные свойства выбранных ИОМ, представлены в таблице.

На основании сорбционных данных и значений pH растворов, до и после сорбции, были рассчитаны возможные формы меди в растворе и материальный баланс по сорбционной емкости. Концентрации форм меди в растворах рассчитаны с использованием программы для расчета химического равновесия в водных системах CHEAQS P2005.1.

В изученном диапазоне концентраций и pH, наиболее вероятно существование таких форм меди (ряд по убыванию содержания в растворе), как: $\text{Cu}^{2+} > \text{CuCl}^+ > \text{Cu}(\text{OH})^+ > \text{Cu}_2(\text{OH})^{3+} > \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$.

На основании математического баланса было найдено: $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 -2 и ZrO_2 -3 проявляют в основном катионообменные свойства, сорбент ZrO_2 -1, по данным материального баланса, — амфолитные свойства.

Исходя из анализа значений pH медьсодержащих растворов до и после сорбции, можно сделать предположение о виде сорбции на исследованных материалах. Так, для $\text{TiO}_2 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ характерна ионообменная сорбция ионов меди из хлоридных растворов; для ZrO_2 -1 и ZrO_2 -3 — смешанная физическая и ионообменная сорбция из хлоридных растворов; для $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и ZrO_2 -2 (хлоридные растворы) и ZrO_2 -1, ZrO_2 -3 (сульфатные растворы) — физическая сорбция ионов меди.

Для изучения механизма сорбции ионов меди на ИОМ были сняты электронные спектры

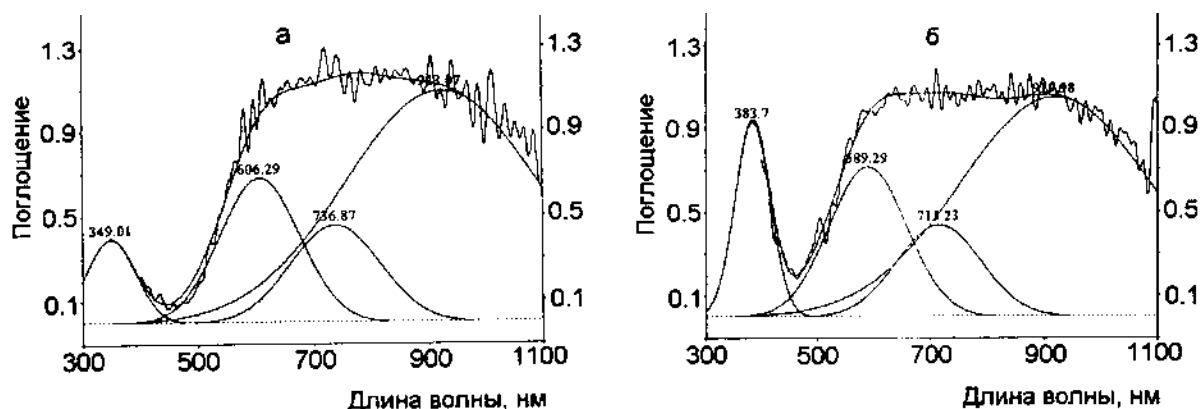
медьсодержащих растворов и ИОМ, содержащих сорбированные ионы меди.

При сравнении спектров растворов и ИОМ обнаруживается сдвиг полос, характеризующих Cu (II). Для твердых образцов полосы сдвигаются в УФ-область. Данная зависимость наблюдается как для хлоридных растворов меди, так и для сульфатных. Результаты свидетельствуют о взаимодействии ионов меди с поверхностью сорбентов. Анализ спектров сорбентов, содержащих ионы меди, подтверждает наличие в них поглощения меди в виде комплексных соединений.

На рисунке, в качестве примера, приведены спектры ZrO_2 -1, насыщенного из хлоридного (а) и сульфатного (б) растворов. Видно, что полученные спектры состоят из 3—4 полос около 900, 700, 600, 350 нм. Согласно [4], полосы в диапазоне от 550 до 1100 нм характеризуют шестикординированные комплексы меди. При этом в зависимости от структуры этих комплексов они могут быть охарактеризованы двумя или тремя полосами.

Однако, как видно из спектров, поглощение ионов меди сопровождается появлением дополнительной полосы, в диапазоне от 300—500 нм; она может принадлежать комплексу меди с координацией четыре. В соответствии с литературными данными [4], комплекс четырехкоординированной меди может характеризоваться одной полосой, расположенной в синей области.

Следует отметить, что при подкислении исходных растворов полосы шестикординированной меди сдвигаются в сторону ближней ИК-области, что указывает на изменение структуры комплексов при изменении кислотности сорбционной среды. Также было обнаружено, что при увеличении кислотности растворов, из которых проводилась сорбция, полоса, относящаяся к четырехкоординированной меди, уменьшается, а при pH ниже 2 может вообще исчезать из спектра. При анализе спектров было обнаружено, что появле-



Спектры поглощения ионов Cu (II) сорбентом ZrO₂-1, насыщенным из растворов 0.01 M CuCl₂ (а) и 0.01 M CuSO₄ (б).

ние полосы четырехкоординированной меди более вероятно в том случае, когда хромофором выступает SO₄²⁻ (рисунок). Аналогичные данные получены и для других ИОМ.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о достаточно сложном механизме взаимодействия ионов Cu (II) с поверхностью оксигидратных сорбентов. По-видимому, механизм включает комплексообразование с поверхностью, которая может выступать как моно- или бидентатный лиганд (ОН⁻-группы). Однако пока можно сделать только предварительные выводы о формах сорбированных комплексов меди и координации меди в них.

РЕЗЮМЕ. Досліджено ряд оксигідратних сорбентів на основі титану і цирконію. Вивчені їх сорбційні ха-

рактеристики та проаналізовані електронні спектри поглинання йонообмінних матеріалів, що містять мідь.

SUMMARY. Series of oxyhydrated sorbents based on titanium and zirconium were investigated. Sorption characteristics are investigated and electronic absorption spectra of ion-exchange materials containing copper are analyzed.

1. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: Мир, 1984.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. -М.: Мир, 1966.
3. Bhava R.R. Inorganic membranes. Synthesis, characteristics and applications. -New-York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
4. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М. Мир, 1987.

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

Поступила 02.08.2005

УДК 544.723.21

О.В. Вяткина

АДСОРБЦИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФЕНОЛОВ НА МОНТМОРИЛЛОНИТАХ В ВОДНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Исследована адсорбция и каталитические превращения фенолов в водных средах в присутствии монтмориллонита. Показано, что наряду с необратимой адсорбцией как исходных фенолов, так и продуктов их окисления адсорбция промежуточных продуктов окисления усиливает каталитические эффекты, связанные с присутствием в природной воде ионов металлов переменной валентности в результате их активации на поверхности монтмориллонита. Объединение этих процессов увеличивает степень окисления фенолов в гетерогенных системах относительно гомогенных.

© О.В. Вяткина, 2006

Современные природные воды содержат достаточно высокие концентрации фенолов различного происхождения, для которых характерна химическая активность. Продукты естественной деградации, в частности, хлорфенолы, обладают значительно более высокой токсичностью относительно исходных соединений [1, 2]. Кроме того, известно, что в реакциях трансформации фенолов в природной воде большую роль играют адсорбционно-десорбционные процессы на границе грунт—вода [3] и превращения с участием H_2O_2 естественного происхождения. Однако вопрос взаимовлияния гетерогенных реакций на гомогенные процессы окисления фенолов в водных средах до настоящего времени остается открытым. Именно решению этого вопроса посвящена настоящая работа.

Поставленную задачу решали, рассчитывая кинетические параметры адсорбции и деградации фенолов в модельных системах, имитирующих природные водоемы.

Кинетика окисления фенола исследовалась в трех модельных системах.

Первая гомогенная некаталитическая модельная система состояла из H_2O — H_2O_2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $C_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 50$ мг/л (5.3×10^{-4} М).

В качестве катализатора во вторую гомогенную систему аналогичного состава вводили ионы трехвалентного железа; $C(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ М.

В качестве гетерогенного компонента третьей системы использовали бентонит (диаметр фракции 1—3 мм), $C_{\text{Be}} = 10$ г/л. В данных условиях концентрация ионов Fe^{3+} в растворе над бентонитом соизмерима с их содержанием в гомогенно-каталитической системе [4].

В исследуемых окислительных системах каждые сутки определяли концентрации промежуточных продуктов окисления фенола: пирокатехина, резорцина и гидрохинона. Эксперимент проводили в течение 14 сут, то есть до полного окисления всех двухатомных фенолов. Затем в системах, не содержащих двухатомных фенолов, определяли остаточную концентрацию фенола. Определение концентраций фенола и продуктов его окисления — пирокатехина, резорцина и гидрохинона — в исследуемых окислительных и адсорбционных системах проводили фотокolorиметрически в кварцевых кюветах длиной 20 мм. Фенол — при $\text{pH } 10.00 \pm 0.2$ ($\lambda = 440$ нм), гидрохинон — $\text{pH } 5$ — 8 ($\lambda = 520$ нм), ($\epsilon_{\text{отн}}$ 3.6 %), пирокатехин — $\text{pH } 5$ — 7 ($\lambda = 540$ нм), ($\epsilon_{\text{отн}}$ 1.2 %), резорцин — $\text{pH } 5$ — 7 ($\lambda = 480$ нм) ($\epsilon_{\text{отн}}$ 2.7 %) [5].

В качестве тестового метода качественного определения двухатомных фенолов в окислительных системах использовали тонкослойную хроматографию (ТСХ) [6]. Ошибка метода лежит в пределах 10 %. Экспериментально подобран оптимальный состав растворителя для более полного разделения фенолов (бензол : бензин : этилацетат : уксусная кислота = 6.5:3.8:2.6:1 соответственно).

Разделение проводили с использованием стандартных пластин Silyfol. Проявитель — смесь равных количеств 15 %-го раствора FeCl_3 и 1 %-го раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Для исследования адсорбции одно- и двухатомных фенолов использован щелочно-земельный бентонит, относящийся к группе монтмориллонита следующего минерального состава: монтмориллонит 80—85 %, каолинит 10—15 %, примеси (слюды, карбонаты, кварц, гидроксиды) 5—10 % [7, 8].

Адсорбцию и десорбцию фенолов на бентоните изучали в статическом режиме при температуре 25 ± 1 °С, в интервале концентраций фенолов 0.5—15 мг/л. Навески бентонита массой 1 г выдерживали с 0.05 л растворов соответствующих фенолов. Измерения равновесных концентраций фенолов проводили через каждые 24 ч в течение 10 сут. После этого адсорбент отфильтровывали, подсушивали на фильтре и измельчали до начальных размеров ($d = 1$ —3 мм). Полученный материал помещали в исходные колбы, содержащие 0.05 л дистиллированной воды. Концентрации десорбированных фенолов определяли через 1, 5 и 14 сут.

Использование трех модельных систем позволило установить вклад различных процессов в окислительно-деструктивные превращения фенолов в водных средах. При этом отмечены значительные отличия как в кинетических параметрах, так и в компонентном составе указанных моделей. В гомогенной каталитической системе наблюдается значительное изменение цвета раствора относительно исходного, в то время как в не каталитической и гетерогенной системах подобного эффекта не происходит (рис. 1). При этом обращает на себя внимание максимум на кинетической кривой 2, который совпадает по времени с максимумом накопления $\text{OH}^\bullet$ радикалов в кислой среде [9—12]. А наличие данных радикалов и значения pH , в которых происходит реакция окисления, дает основание предположить появление олигомеров фенолов, образующихся в результате поликонденсации, полиме-

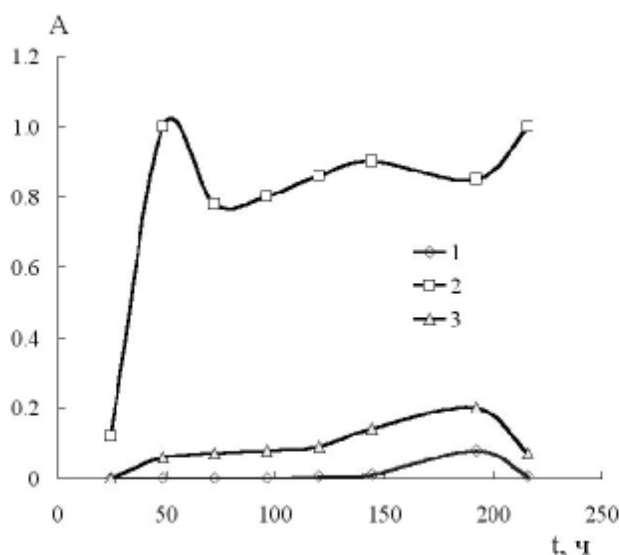


Рис. 1. Кинетика изменения оптической плотности в модельных системах: 1 — $C_6H_5OH-H_2O_2-H_2O$ (pH 4–4.5); 2 — $C_6H_5OH-H_2O_2-H_2O-Fe^{3+}$ (pH 3.8–4.5); 3 — $C_6H_5OH-H_2O_2-H_2O$ –бентонит (pH 6.8–7.3).

ризации феноксильных радикалов, а также комплексных соединений фенолов с ионами железа, что значительно осложняет их дальнейшее аналитическое определение и окисление [13, 14]. Кроме того, в подобных реакциях возможно образование низкомолекулярных продуктов окисления, что и было доказано экспериментально. В гомогенной системе без катализатора образуется резорцин и пирокатехин, в гомогенной системе с катализатором обнаружено присутствие гидрохинона.

При изучении кинетики образования низкомолекулярных продуктов окисления фенола в гомогенной системе без катализатора было установлено, что максимальная концентрация этих веществ достигается за 108 ч. И при этом количество образующегося резорцина в 2 раза меньше, чем пирокатехина. В гомогенной каталитической системе время максимального накопления определяемых продуктов окисления сокращается до 72 ч. Каталитический эффект в этой реакции связан с появлением промежуточного продукта — гидрохинона, упрощающего дальнейшее окисление пирокатехина, что отражается на кинетических кривых.

Введение гетерогенной составляющей (монтмориллонита) приводит к значительному уменьшению исходной концентрации фенолов, что было связано с параллельным протеканием адсорбционно-десорбционных процессов. При этом адсорбция фенолов на бентоните носит предельный

характер и равна: 0.31 мг/г для гидрохинона, 0.11 мг/г для фенола, 0.15 мг/г для резорцина и 0.23 мг/г для пирокатехина. То есть, адсорбция гидрохинона на монтмориллоните максимальна.

При изучении адсорбции в первые сутки эксперимента (рис. 2) был обнаружен факт волнообразного характера изотерм адсорбции фенолов до выхода на насыщение, что может быть связано либо со ступенчатым заполнением межпакетного пространства бентонита адсорбированными молекулами вследствие набухания, либо с реакциями конденсации на поверхности [15, 16]. При этом предельная адсорбция соответствует наибольшей площади поверхности максимально диспергированного монтмориллонита и носит необратимый характер, так как в результате исследования десорбции фенолов на монтмориллоните в воде не было обнаружено фенола и продуктов его окислительной деструкции. И для гетерогенной системы кинетика окисления носит несколько иной характер.

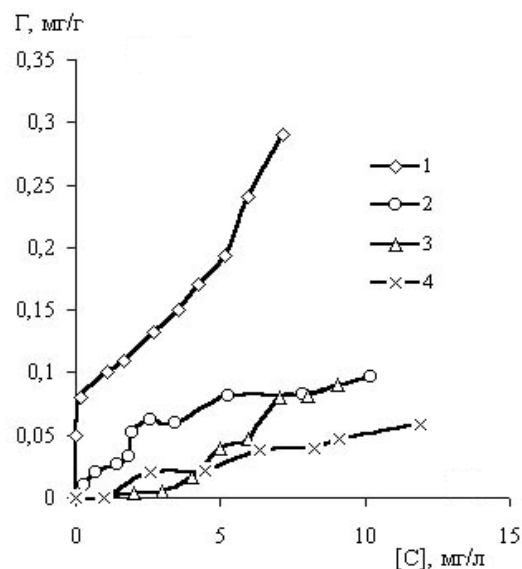


Рис. 2. Изотермы адсорбции фенолов на монтмориллоните ($d=1-3$ мм, $t=1$ сут): 1 — гидрохинон, 2 — фенол, 3 — пирокатехин, 4 — резорцин.

На рис. 3 представлены кинетические кривые окисления фенолов в присутствии монтмориллонита. Обращает на себя внимание тот факт, что время максимального накопления продуктов окисления фенола в гетерогенной системе практически аналогично времени в гомогенной каталитической системе, что, по-видимому, связано с наличием обменных катионов Fe^{3+} в структуре монтмориллонита, катализирующих процесс распада H_2O_2 , а также появлением промежуточного

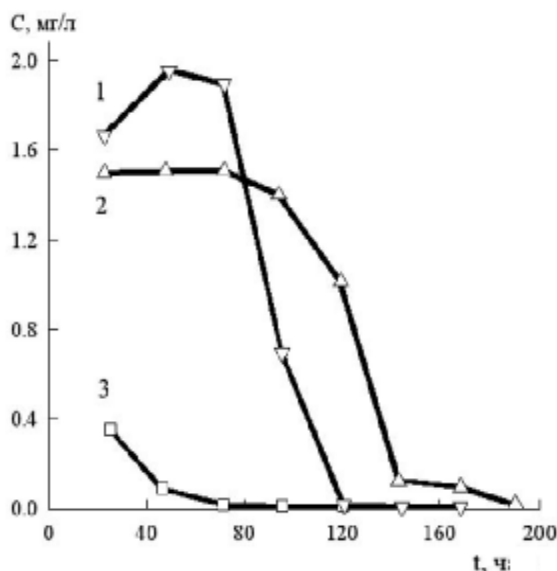


Рис. 3. Кинетика окисления фенолов в модельной системе, содержащей бентонит ($C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 50 \text{ мг/л}$, $m_{\text{бентонита}} = 5 \text{ г}$, $d = 1\text{—}3 \text{ мм}$): 1 — резорцин; 2 — пирокатехин; 3 — гидрохинон.

продукта гидрохинона, максимально сорбирующегося на монтмориллоните. Именно адсорбция гидрохинона наряду с наличием обменных катионов Fe^{3+} значительно повышает степень конверсии фенолов в водных средах. Кроме того, экспериментально доказано, что время окисления пирокатехина максимально, что должно учитываться при измерении скорости адсорбции в гетерогенной системе, то есть реакция окисления пирокатехина будет лимитировать адсорбционные процессы.

По результатам исследований оценена степень конверсии фенолов, она составила: гомогенная некаталитическая система — 12 %; гомогенная каталитическая система — 32 %, гетерогенная система — 55 %.

Таким образом, наряду с наличием необратимой адсорбции как исходных фенолов, так и продуктов их окисления адсорбционные процессы промежуточных продуктов окисления усиливают каталитические эффекты, связанные с наличием в природной воде ионов металлов переменной валентности в результате их активации на поверхности монтмориллонита. Объединение этих процессов увеличивает степень окисления фенолов в гетерогенных системах относительно гомогенных.

Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь

РЕЗЮМЕ. Досліджено адсорбцію і каталітичні перетворення фенолів у водних середовищах у присутності монтмориллоніту. Показано, що поряд з наявністю необоротної адсорбції як вихідних фенолів, так і продуктів їх окиснення адсорбція проміжних продуктів окиснення підсилює каталітичні ефекти, зв'язані з наявністю в природній воді йонів металів перемінної валентності в результаті їх активації на поверхні монтмориллоніту. Об'єднання цих процесів збільшує ступінь окиснення фенолів у гетерогенних системах відносно гомогенних.

SUMMARY. Adsorption and catalytic transformations of phenols in aqueous media at presence of montmorillonite were investigated. It is shown, that alongside with presence of irreversible adsorption of both initial phenols, and products of their oxidation, the adsorption of intermediate products of oxidation reinforces the catalytic effects connected to the presence of metal ions of variable valence in natural water as the result of their activation on the montmorillonite surface. The integration of these processes increases oxidation state of phenols in heterogeneous systems concerning homogeneous.

1. Богдановский Г.А. Химическая экология. -М.: МГУ, 1994.
2. Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Banos M. A. et al. // Appl. Catalysts B: Environmental. -2004. -47. -P. 219—256.
3. Pu F., Phil R., Zhenxi L., Guangguo Y. // Org. Geochem. -1990. -16 (1-3). -P. 427—435.
4. Вяткина О.В., Перишина Е.Д. // Ученые записки Таврического национ. ун-та им. В.И. Вернадского. -2002. -15 (54), № 1. -С. 81—85.
5. Лурье Ю.Ю., Рыбников А.И. Химический анализ производственных сточных вод. -М.: Химия, 1974.
6. Кабардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии. -М: Химия, 1978.
7. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. -М.: Недра, 1989. -С. 239—252.
8. Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. -М.: Наука, 1977.
9. Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И. // Журн. физ. химии. -1984. -58. -№ 9. -С. 2358—2360.
10. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 3. -С. 219—246.
11. Маляренко В.В., Кожанов В.А. // Там же. -2001. -23, № 3. -С. 312—318.
12. Lee Ch., Yoon J. // Chemosphere. -2004. -56. -P. 923—934.
13. Общая органическая химия. Кислородсодержащие соединения / Под ред. Дж.Ф. Стоддарта. -М.: Химия, 1982. -Т. 2.
14. Прайор У., Мид Д., Борг Д. и др. / Свободные радикалы в биологии / Под ред. У. Прайор. -М.: Мир, 1979. -Т. 2.
15. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
16. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Химия и технол. воды. -2002. -24, № 5. -С. 481—490.

Поступила 10.06.2005

УДК 544.122:544.6:546.98

Н.В. Чорненька, В.Н. Никитенко

СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *транс*- И *цис*-ДИГЛИЦИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) *

Синтезированы и идентифицированы *цис*- и *транс*-диглицинатные комплексы палладия (II). Исследована кинетика *транс*-*цис*-изомеризации диглицинатных комплексов палладия (II). Рассчитана константа скорости реакции перехода *транс*-изомера PdGl_2 в *цис*-изомерную структуру. Определены спектральные характеристики и электрохимические параметры *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия (II).

Комплексные соединения Pd (II) широко используются на практике, в частности, в неорганических и органических синтезах, в аналитической химии, электрохимии, биологии и ме-дицине. Электрохимические свойства изомеров комплексов металлов, как правило, различны. Появление новых свойств у изомеров позволяет расширить сферу (области) их применения. Поэтому исследование электрохимических свойств изомеров и кинетики их превращения является весьма актуальной задачей координационной химии и электрохимии.

В качестве объекта исследования выбраны аминокетатные (глицинатные) комплексы Pd (II), которые представляют не только научный, но и практический интерес [1, 2].

Цель работы — синтез, идентификация *цис*- и *транс*-диглицинатных комплексов палладия (II), изучение кинетики реакции перехода *транс*-изомера PdGl_2 в *цис*-изомерную структуру и сравнение электрохимических свойств изомеров.

Ранее [1, 2] нами установлено, что Pd (II) образует с глицином (HGl) в зависимости от соотношения основных компонентов ($C_{\text{Pd}^{2+}}/C_{\text{Gl}^-}$) и pH раствора протонированные и непротонированные комплексы состава $[\text{Pd}(\text{HGl})_n\text{Gl}_{4-n}]^{n-2}$ и $[\text{PdGl}_n]^{2-n}$, где $1 \leq n \leq 4$. На основании равновесий, протекающих в глицинатном электролите, и их констант [1, 2] нами рассчитано распределение ионных форм Pd (II) в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора [1, 2] и получены данные об условиях образования, областях существования всего спектра глицинат-

ных комплексов Pd (II). Установлено, что основными формами существования ионов палладия в объеме кислого глицинатного электролита (pH 3.4), не содержащего избытка свободного лиганда, являются комплексы PdGl^+ и PdGl_2 , между которыми существует подвижное химическое равновесие, а лиганда — ионы Gl^- и протонированная форма HGl, в нейтральных и щелочных электролитах — PdGl_2 и ионы Gl^- соответственно, а при избытке лиганда комплекс PdGl_4^{2-} , его протонированные формы $[\text{Pd}(\text{HGl})_n\text{Gl}_{4-n}]^{n-2}$, где $1 \leq n \leq 4$, и ионы Gl^- соответственно. Соотношение основных форм существования ионов металла и лиганда внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из глицинатного электролита.

Диглицинатный комплекс Pd (II) впервые синтезирован из комплексной соли $\text{K}_2[\text{PdCl}]_4$ [3]. В диглицинатных комплексах Pd (II) лиганд является бидентатным заместителем и координируется к атому металла через атомы азота и кислорода, образуя плоскостную хелатную структуру (dsp^2) [4] с устойчивыми пятичленными циклами. Следовательно, комплексным соединениям с координационным числом четыре должна быть свойственна геометрическая изомерия. В зависимости от координации атомов азота и кислорода к центральному атому существуют два геометрических изомера диглицинатного комплекса — *цис*- PdGl_2 и *транс*- PdGl_2 . Дальнейшие исследования показали, что *транс*-изомер PdGl_2 в водном растворе неустойчив и самопроизвольно переходит в более устойчивую *цис*-изомерную структуру [5].

* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект № 03.07/117.

Нами разработана методика синтеза *цис*- и *транс*-диглицинатных комплексов Pd (II), исходя из хлорида Pd (II). Особенностью предложенной методики является возможность избежать гидролиза хлорида Pd (II). В зависимости от условий синтеза можно получить *цис*- и *транс*-изомерные формы диглицинатного комплекса Pd (II).

Транс- и *цис*-диглицинатные комплексы Pd (II) синтезировали из глицина квалификации ч.д.а. и хлорида Pd (II) марки ч., который предварительно очищали перекристаллизацией. Исследуемые растворы готовили на бидистиллированной воде непосредственно перед проведением экспериментов. Состав исследуемых электролитов, моль·л⁻¹: *цис*-PdGl₂ — 5·10⁻³, NaClO₄ — 1.0, pH 5.8; *транс*-PdGl₂ — 5·10⁻³, NaClO₄ — 1.0, pH 5.8. ИК-спектры твердых образцов *цис*- и *транс*-изомеров PdGl₂ снимали на приборе SPECORD-80M. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на ДРОН-2УМ с CuK_α-излучением. Электронные спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов синтезированных *цис*- и *транс*-изомеров PdGl₂ снимали на SPECORD UV VIS в кювете толщиной 1 см. Изменение равновесного потенциала палладиевого электрода *E* во времени измеряли компенсационным методом с помощью высокоомного потенциометра постоянного тока Р 363-З. Кинетические параметры электровосстановления Pd (II) из *цис*- и *транс*-диглицинатных комплексов определяли из стационарных *E*_j-кривых, снятых на потенциостате П-5827М с помощью двухкоординатного потенциометра Н307/1.

Синтез транс-диглицинатного комплекса палладия (II). Навеску 5.5 г глицина растворяют в 30 мл бидистиллированной воды и охлаждают до 18 °С. Затем в раствор глицина добавляют небольшими порциями навеску 3 г хлорида Pd (II), тщательно перемешивают и оставляют до выделения осадка, поддерживая температуру раствора не выше 18 °С. Через несколько часов появляются желтые кристаллы. Спустя шесть дней образовавшийся осадок отделяют от раствора, промывают холодной бидистиллированной водой, этанолом и сушат при 40 °С. Высушенные пластинчатые кристаллы *транс*-PdGl₂ — блестящие, бледно-желтого цвета.

Синтез цис-диглицинатного комплекса палладия (II). Водный раствор глицина и хлорида Pd (II), содержащий такие же количества исходных компонентов, как для получения *транс*-PdGl₂, нагревают на водяной бане при 70 °С в течение 30 мин. Выпавшие после охлаждения раствора до 0 °С желтые игольчатые кристаллы про-

мывают холодной бидистиллированной водой, этанолом и сушат при 40 °С. Высушенные игольчатые кристаллы *цис*-PdGl₂ ярко-желтого цвета без характерного блеска.

Синтезированные кристаллы PdGl₂ давали качественную для *цис*- и *транс*-изомеров реакцию Курнакова с тиокарбамидом [4]. При добавлении холодного насыщенного раствора тиокарбамида к водному раствору *цис*-PdGl₂ последний приобретает интенсивный красный цвет, а спустя несколько минут образуется хорошо отделяемый красно-черный осадок. В результате реакции комплекса *транс*-PdGl₂ с холодным насыщенным раствором тиокарбамида раствор окрашивается в желтый цвет, а затем выпадает осадок ярко-желтого цвета. Следовательно, пластинчатые кристаллы PdGl₂ имеют *транс*-, а игольчатые кристаллы — *цис*-изомерную структуру, что согласуется с литературными данными [3, 4] и однозначно свидетельствует о принадлежности синтезированных комплексов к *цис*- и *транс*-изомерным формам PdGl₂.

Идентификацию синтезированных *цис*- и *транс*-изомеров PdGl₂ проводили, сравнивая ИК-спектры и электронные спектры поглощения водных растворов с данными по спектрам соответствующих изомеров, приведенными в литературе [5]. ИК-спектры твердых образцов *цис*- и *транс*-изомеров PdGl₂, снятые в области от 4000 до 250 см⁻¹, характеризуются полосами поглощения, см⁻¹, приведенными в табл. 1.

Известно [6], что в ИК-спектре *цис*-изомера комплексного соединения больше полос, чем в спектре *транс*-изомера. В низкочастотной области спектра *цис*-изомера PdGl₂ наблюдаются по две частоты колебаний ν (Pd–N) и ν (Pd–O), тогда как у *транс*-изомера — только по одной частоте каждого из этих колебаний. Авторы работы [7] показали, что частоты валентных колебаний Pd–N лежат в интервале 528—436 см⁻¹, что согласуется с полученными нами результатами.

ИК-спектры синтезированных *цис*- и *транс*-PdGl₂ хорошо совпадают с литературными данными [5], что свидетельствует об их различной структуре.

Для идентификации синтезированных *цис*- и *транс*-изомеров PdGl₂ использовали также рентгенофазовый анализ (РФА). На дифрактограмме *цис*-PdGl₂ имеется большее количество полос по сравнению с дифрактограммой *транс*-PdGl₂, что свидетельствует о несимметричном расположении лигандов в *цис*-PdGl₂. Меньшее количество полос на дифрактограмме *транс*-PdGl₂

Т а б л и ц а 1

Сравнительные спектральные характеристики и электрохимические параметры *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия (II)

Характеристики	<i>транс</i> -PdGl ₂	<i>цис</i> -PdGl ₂
Внешний вид	Пластинчатые кристаллы бледно-желтого цвета	Игольчатые кристаллы ярко-желтого цвета
Реакция Курнакова (с тиокарбамидом)	<i>транс</i> -PdGl ₂ + 2Thio → [PdGl ₂ Thio ₂] Кристаллы ярко-желтого цвета	<i>цис</i> -PdGl ₂ + 4Thio → [PdThio ₄] ²⁺ + 2GI ⁻ Кристаллы красно-черного цвета
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Вид симметрии	Планикисальный D _{2h} (3L ₂ 3PC)	Планиальный C _{2v} (L ₂ 2P)
Тип молекул	Ромбо-дипирамидальный	Пирамидальный
ИК-спектры (λ _{мах} , см ⁻¹)	3240; 3120; 2940; 2820; 2590; 2420; 2350; 2130; 1660; 1645; 1632; 1610; 1442; 1410; 1375; 1322; 1290; 1220; 1172; 1130; 1028; 962; 915; 780; 730; 610; 550; 490; 420; 360	3260; 3220; 3150; 2980; 2950; 2350; 1640; 1602; 1420; 1375; 1328; 1235; 1200; 1170; 1035; 960; 910; 790; 730; 610; 590; 540; 510; 410; 380; 350
ЭСР (λ _{мах} , нм; ε)	328 (ε=188)	326 (ε=220)
Константа скорости изомеризации k, с ⁻¹	1.27·10 ⁻⁴ ; 1.22·10 ⁻⁴ *	—
Период полураспада t _{1/2} , мин	87; 95 *	—
Коэффициент диффузии D, см ² с ⁻¹	1.34·10 ⁻⁶	1.87·10 ⁻⁶
Формальный стандартный потенциал E' ₀ , В	+0.263	+0.229
Равновесный потенциал E**, В	+0.196	+0.162
Начальное торможение η _s , В	0.125–0.175	0.140–0.150
b _к , В	0.278	0.385
Коэффициент переноса α'	0.21	0.15
Ток обмена j ₀ , А·см ⁻²	2.29·10 ⁻⁶	2.19·10 ⁻⁶

* Значения определены потенциометрическим методом; ** значения определены для начальной концентрации потенциалопределяющих ионов *транс*- и *цис*-PdGl₂, равной 5·10⁻³ моль·л⁻¹.

означает, что лиганды в данном комплексе расположены симметрично.

Электронные спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов синтезированных *транс*- и *цис*-изомеров PdGl₂ характеризуются следующими максимумами и молярными коэффициентами поглощения, нм: 328 (ε=188) и 326 (ε=220) соответственно, что согласуется с литературными данными [5]. Весьма интересным является тот факт, что водный раствор *транс*-диглицинатного комплекса Pd (II) неустойчив и со временем самопроизвольно переходит в более устойчивую *цис*-изомерную форму, хотя в большинстве случаев для комплексов других металлов более характерен обратный переход.

Кинетика реакции перехода *транс*-изомера PdGl₂ в *цис*-изомерную структуру исследована потенциометрическим и спектрофотометрическим методами [8]. Суть предложенного потенциометрического метода изучения *транс*-*цис*-изомери-

зации комплексов заключается в исследовании изменения равновесного потенциала палладиевого электрода во времени. Нами установлено, что равновесные потенциалы палладиевых электродов в свежеприготовленных водных растворах *цис*- и *транс*-изомеров PdGl₂ различны и со временем значение равновесного потенциала водного раствора *транс*-изомера переходит в значение равновесного потенциала, соответствующего *цис*-диглицинатному комплексу Pd (II). Взаимосвязь между потенциалом палладиевого электрода E и концентрацией потенциалопределяющих ионов *транс*-PdGl₂ можно выразить уравнением для равновесного потенциала:

$$E = E'_0 + RT/nF \cdot \ln[C_{\text{транс-PdGl}_2}], \quad (1)$$

где C_{транс-PdGl₂} — концентрация *транс*-диглицинатных комплексов палладия (II); E'₀ — формальный стандартный потенциал палладиевого электрода в исследуемом растворе, свя-

занный со стандартным потенциалом E_0 уравнением:

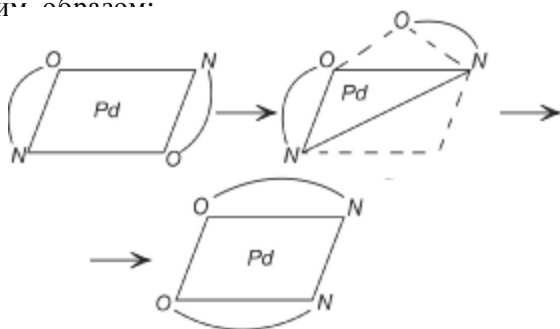
$$E'_0 = E_0 - RT/nF \cdot \ln(K_2 \cdot [G\Gamma]^2), \quad (2)$$

где E_0 — стандартный потенциал палладиевого электрода в растворе, содержащем гидратированные ионы Pd (II); K_2 — константа устойчивости комплекса $PdGl_2$; $[G\Gamma]$ — равновесная концентрация лиганда; остальные обозначения общепринятые.

Реакция перехода *транс*- $PdGl_2$ в *цис*- $PdGl_2$ описывается уравнением первого порядка [8]. Из зависимости $E=f(t)$ рассчитаны константа скорости реакции перехода *транс*-изомера $PdGl_2$ в *цис*-изомерную структуру ($k=1.23 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) и период полураспада *транс*-изомера $PdGl_2$ ($t_{1/2}=95$ мин), что хорошо согласуется со спектрофотометрическими данными ($k=1.27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $t_{1/2}=87$ мин).

Потенциометрический метод прост в применении, позволяет получать достаточно надежные результаты. Его преимуществом является то, что в отличие от спектрофотометрического метода он может быть применен для исследования *транс*-*цис*-изомеризации неокрашенных водных растворов комплексов металлов.

Учитывая, что комплексам палладия (II) присуща плоскостная структура (dsp^2) [4], а глицин является бидентатным лигандом, способным к образованию с Pd (II) устойчивых пятичленных циклов, строение *цис*- и *транс*-изомеров $PdGl_2$ и вероятный механизм превращения *транс*- $PdGl_2$ в *цис*- $PdGl_2$ можно представить следующим образом:



то есть по схеме бимолекулярной реакции замещения типа S_{N2} , путем повышения координационного числа промежуточного состояния комплекса на единицу.

Электровосстановление *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов Pd (II) из электролита, не содержащего избытка свободного лиганда, в широком интервале pH (3.4—9.5) исследовано нами в работах [8, 9].

На стационарных поляризационных кривых,

Т а б л и ц а 2

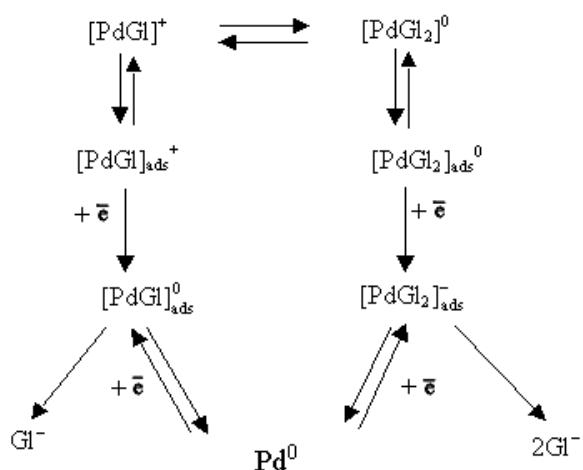
Кинетические параметры электрохимического восстановления палладия (II) из глицинатного электролита ($C_{Pd^{2+}}/C_{HGl} = 1:2$)

pH	$j_0 \cdot 10^7$ А·см ⁻²	α'	η_s , В	E_0 , В	$D_i \cdot 10^6$ см ² ·с ⁻¹
3.4	0.21	0.44	0.040	0.310	4.00
5.8	0.19	0.52	0.065	0.240	4.70
7.2	0.18	0.53	0.050	0.234	4.70
9.5	0.19	0.62	0.050	0.164	5.12

снятых в глицинатном электролите, независимо от условий эксперимента (pH раствора, *транс*- или *цис*-изомер $PdGl_2$) наблюдается одна ступень предельного тока. Поскольку *транс*-диглицинатный комплекс Pd (II) неустойчив и со временем самопроизвольно переходит в *цис*-диглицинатный комплекс $PdGl_2$, нами приведены кинетические параметры электрохимического восстановления Pd (II) из *цис*- $PdGl_2$, определенные из стационарных поляризационных кривых, построенных в координатах $\Delta E - \lg[(j - j_d)/(j_d - j)]$ (табл. 2).

Анализ нестационарных поляризационных кривых, построенных в координатах $j_p - v^{1/2}$, где j_p — предельный ток пика, А·см⁻²; v — скорость развертки потенциала, В·с⁻¹, позволил установить, что предельный ток восстановления Pd (II) из глицинатного электролита имеет диффузионную природу.

Порядок электрохимической реакции по ионам водорода при электровосстановлении палладия (II) из глицинатного электролита, не содержащего избытка лиганда, определенный по уравнению Феттера, равен нулю. Механизм этого процесса можно представить следующей схемой:



Следовательно, электрохимически активной формой ионов, принимающих непосредственное участие в реакции перехода при восстановлении палладия (II) из глицинатного электролита, не содержащего избытка лиганда, являются глицинатные комплексы состава PdGl^+ и PdGl_2 . Поскольку комплексные ионы PdGl^+ и PdGl_2 преобладают в объеме и прикатодном слое глицинатного электролита, то, следовательно, электродный процесс в данном случае не осложнен кинетическими явлениями в объеме электролита. Скорость электродного процесса наряду с реакцией перехода лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода, что согласуется с данными [10].

Отсутствие предшествующих химических реакций отщепления внутрисферных лигандов при электрохимическом восстановлении хелатных диглицинатных комплексов Pd (II) обусловлено, по мнению авторов работы [10], их инертностью.

В результате проведенных исследований показано, что *транс*-диглицинатный комплекс палладия (II) неустойчив в водном растворе и со временем самопроизвольно переходит в более устойчивую *цис*-изомерную структуру. Реакция перехода *транс*-изомера PdGl_2 в *цис*- PdGl_2 описывается уравнением первого порядка. Рассчитаны константа скорости реакции изомеризации и период полураспада *транс*-изомера PdGl_2 . Определены спектральные характеристики и электрохимические параметры *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия (II). Различие в спектральном и электрохимическом поведении *цис*- и *транс*-диглицинатных комплексов палладия (II) обусловлено, по-видимому, принадлежностью комплексов к различным видам симметрии. *Цис*- и *транс*-диглицинатные комплексы палладия (II) принадлежат к одной полиморфной модификации данного вещества ромбической сингонии и относятся к планальному C_{2v} (L_22P) и планаксиальному D_{2h} ($3L_23PC$) видам симметрии соответственно, то есть к ромбо-пирамидальному и ромбо-дипирамидальному типам молекул [11, 12], что, вероятно, сказывается на ориентации ионов и прохождении сквозь двойной электрический слой и, следовательно, на кинетических параметрах электровосстановления *транс*- и *цис*-диглицинатных комплексов палладия (II).

При разработке технологии нанесения функ-

циональных палладиевых покрытий из глицинатного электролита с практической точки зрения более перспективными являются устойчивые *цис*-диглицинатные комплексы PdGl_2 , а для использования, например, в медицине предпочтение, по-видимому, следует отдать *транс*-изомерной форме PdGl_2 .

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та ідентифіковано *цис*- і *транс*-дигліцинатні комплекси паладію (II). Досліджено кінетику *транс-цис*-ізомеризації дигліцинатних комплексів паладію (II). Розраховано константу швидкості реакції переходу *транс*-ізомеру PdGl_2 у *цис*-ізомерну структуру. Визначено спектральні характеристики й електрохімічні параметри *транс*- і *цис*-дигліцинатних комплексів паладію (II). Запропоновано механізм відновлення паладію (II) із гліцинатного електроліту, що не містить надлишку вільного ліганду.

SUMMARY. *Cis*- and *trans*-diglycinate complexes of palladium (II) have been synthesized and identified. The kinetics of *trans-cis*-isomerization of palladium (II) diglycinate complexes has been studied. The rate constant of the reaction of the change of PdGl_2 *trans*-isomer into *cis*-isomeric structure has been calculated. Spectral characteristics and electrochemical parameters of *trans*- and *cis*-diglycinate complexes of palladium (II) have been determined.

1. Чоренька Н.В., Никитенко В.Н., Кублановский В.С. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 9. -С. 39—41.
2. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Там же. -2005. -71, № 7. -С. 55—58.
3. Pinkard F.W., Sharratt E., Wardlaw W., Cox E.G. // J. Chem. Soc. -1934. -Р. 1012—1016.
4. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. -Л.: Химия, 1971.
5. Coe J.S., Lyons J.R. // J. Chem. Soc. (A). -1971. -Р. 829—833.
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991. -С. 259—271.
7. During J.R., Layton R., Sink D.W., Mitchell B.R. // Spectrochim. Acta. -1965. -21, № 8. -Р. 1367—1378.
8. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 141—147.
9. Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Чоренька Н.В. // Физ.-хим. механика материалов. -2002. -№ 3. -С. 497—502.
10. Кравцов В.И. // Электрохимия. -2004. -40, № 3. -С. 1497—1502.
11. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. -М.: Изд-во Московского ун-та, 1960.
12. Драго Р. Физические методы в неорганической химии. -М.: Мир, 1967.

Е.А. Генкина, Э.В. Панов, А.В. Смаглий, Т.С. Глушак

СОСТАВ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА, ДОПИРОВАННОГО СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

Обсуждается влияние типа прекурсора на эффективность допирования и выход при синтезе нанокристаллического диоксида олова в нитратном расплаве. Показано, что квантоворазмерные эффекты, характерные для кристаллитов с $d < 10$ нм, обеспечивают высокие скорости, а оптимальные температуры и допирующие добавки — селективность газовых Red-Ox-реакций с участием кетонов и спиртов на синтезированных в расплавах фазах $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$).

Широкозонный полупроводник SnO_2 (n -типа) широко применяется в чувствительных элементах газовых сенсоров адсорбционно-кондуктометрического типа — наиболее простых и эффективных [1]. Причина такой востребованности материала на основе SnO_2 заключается в высоких коррозионной стойкости и адсорбционной активности SnO_2 в условиях протекания на нем газовых реакций, участия в них электронов зоны проводимости SnO_2 . Последние обуславливают сильную зависимость поверхностной проводимости (G) SnO_2 от количества адсорбированных на поверхности молекул газа. Эффект сильной зависимости G от кинетики и механизма процесса адсорбции формирует отклик газового сенсора. Первый шаг в оптимизации этого отклика — использование в чувствительных элементах нанокристаллов диоксида олова, то есть реализация размерного эффекта в полупроводниках [2], придающего материалу каталитическую активность. Второй — допирование нанокристаллов в процессе их роста с целью получения однородного нанодисперсного сложного оксида, селективного к конкретной реакции. Оба эти приема можно совместить при синтезе нанодисперсных SnO_2 в ионных расплавах [3].

Цель настоящей работы — оценить эффект изменения электропроводности нанокристаллических фаз в системах Sn—Sb—O и Sn—Bi—O в зависимости от условий синтеза при адсорбции на них воздуха и его смесей с некоторыми кетонами и спиртами.

Для оптимизации процесса синтеза и функциональных свойств порошков SnO_2 выполнен синтез с различными прекурсорами (хлоридами, нитратами, гидроксидами), для характеристики целевого продукта — химический и рентгенофазовый анализ (РФА, ДРОН-ЗМ), электронная микроскопия (JEM 100 CX II). Электропроводность пленок $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$) измеряли

зондовым методом при постоянном токе с помощью оригинальной установки. Эти пленки осаждали из полимерной суспензии на диэлектрические подложки по методике [3], толщина пленок $\delta \leq 100$ мкм. После нанесения омических контактов образцы помещали в камеру, подключенную к установке для поддержания заданных газовой среды и температуры, и при заданном постоянном напряжении на образце измеряли ток I (мкА), проходящий через него в диапазоне температур 20—300 °С. При этом вычисленное сопротивление образцов составляло 10^4 — 10^6 Ом (для разных составов и температур) при размере пленки 1×2.5 см. В качестве среды синтеза (и окислителя) использовали расплав KNO_3 при 450—500 °С, в качестве прекурсоров — хлориды, нитраты, гидроксиды олова, сурьмы, висмута.

Испытаны две схемы синтеза: с прекурсорами $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) и с прекурсорами $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (2), которые вводили в расплав KNO_3 . Согласно дериватограммам, характер взаимодействия этих прекурсоров с расплавом KNO_3 и между собой существенно различается. Помимо дегидратации, взаимодействие хлоридов с KNO_3 наблюдается еще до его плавления. Выход нанодисперсной фазы сложного оксида $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ низок ($< 10\%$), остальное — простые крупнодисперсные оксиды олова, висмута, сурьмы. Это происходит потому, что образование оксида олова и его доокисление до SnO_2 завершается уже при 250—280 °С, в то время как соединения сурьмы и особенно висмута еще термически устойчивы. В случае нитрата висмута на первой стадии взаимодействия (280—300 °С) из него удаляется гидратная вода, гидролиз соли не наблюдается. Разложение $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ начинается в интервале температур 300—350 °С, то есть после образования SnO_2 , а продукт реакции (BiONO_3) устойчив в расплаве KNO_3 до 500 °С. Поэтому выход целевого продукта — на-

нодисперсного $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ — низок. Напротив, взаимодействие прекурсоров гидроксидов Sb и Bi с хлоридом олова наблюдается уже при температуре его разложения с образованием нанодисперсных фаз со средним размером частиц 3 ($\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$) и 9 нм ($\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$) (по данным электронной микроскопии и уширению рефлексов рентгеновской дифракции). При этом в пределах концентраций Sb, Bi 1—5 % ат., по данным РФА, образуются твердые растворы Sb и Bi в SnO_2 .

Далее представляет интерес обсудить электрические свойства пленок SnO_2 , синтезированных по схеме (2). Для всех образцов характерен полупроводниковый тип проводимости: их электропроводность, определенная по методике [3] в атмосфере сухого воздуха в интервале 20—400 °C, монотонно увеличивается с ростом температуры. Характерно, что обратный ход (охлаждение) графиков $G(T)$ имеет воспроизводимый гистерезис. Это может означать десорбцию воды, которая освобождает центры адсорбции, зани-

маемые затем кислородом в форме O^{2-} ; при этом увеличивается G .

Механизм влияния газовых Red-Ox-реакций на электрофизические свойства допированного SnO_2 понятен из рис. 1, а. При обычных условиях в атмосфере воздуха на поверхности пленки SnO_2 образуется слой адсорбированного кислорода. Вначале происходит физическая адсорбция O_2 , переходящая в хемосорбцию, которая приводит к захвату электронов проводимости из приповерхностного слоя пленки SnO_2 по схеме: $0.5\text{O}_{2\text{газ}} \leftrightarrow \text{O}_{\text{адс}}$ и, далее, $\text{O}_{\text{адс}} + \lambda e^- \leftrightarrow \text{O}^{\lambda-}$, $\text{O}_{\text{адс}} + 2e^- \leftrightarrow \text{O}_{\text{адс}}^{2-}$.

Присутствие на поверхности SnO_2 хемосорбированного кислорода доказано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [1]: на спектрах РФС, помимо энергии связи электронов $E_{\text{св}}(01s) = 530.6$ эВ (SnO_2), есть пик $E_{\text{св}}(01s) = 532.6$ эВ ($\text{O}_{\text{адс}}$), соответствующий хемосорбированному кислороду. В результате хемосорбции O_2 и оттока электронов из зоны проводимости SnO_2 вблизи поверхности полупроводника образуется обедненный по носителям тока слой, протяженность (L) которого зависит от концентрации легирующей добавки (методики синтеза SnO_2) и количества адсорбированного кислорода (оно также влияет на концентрацию носителей и на величину поверхностного барьера V_s). Изменение обеих величин (L , V_s) при хемосорбции O_2 приводит к изменению поверхностной проводимости G SnO_2 , то есть к уменьшению G при замене вакуума (V) воздухом (A) (рис. 1, а). Важно, что хемосорбированный O_2 обладает большей реакционной способностью в Red-Ox-реакциях, чем кислород кристаллической решетки. Поэтому присутствие на поверхности n - SnO_2 следов других газов может также изменять электрофизические свойства полупроводника и, в итоге, величину G . Газы-восстановители (например, CO, этанол) делокализуют электроны с $\text{O}_{\text{адс}}^{2-}$ снижают концентрацию поверхностного кислорода и увеличивают G материала n -типа. Газы-окислители (например, CO_2 , ацетон) приводят к обратному эффекту.

Эти же данные (рис. 1, а) свидетельствуют о высокой скорости процессов адсорбции-десорбции кислорода: за 10 с амплитуда сигнала изменяется на 2/3 величины.

Исследование электрофизических свойств полученных пленок показало высокую чувствительность пленок с Sb к кетоновой, а пленок с Bi — к спиртовой группе (рис. 1, б, рис. 2), то есть селективность материалов в реакциях с кетона-

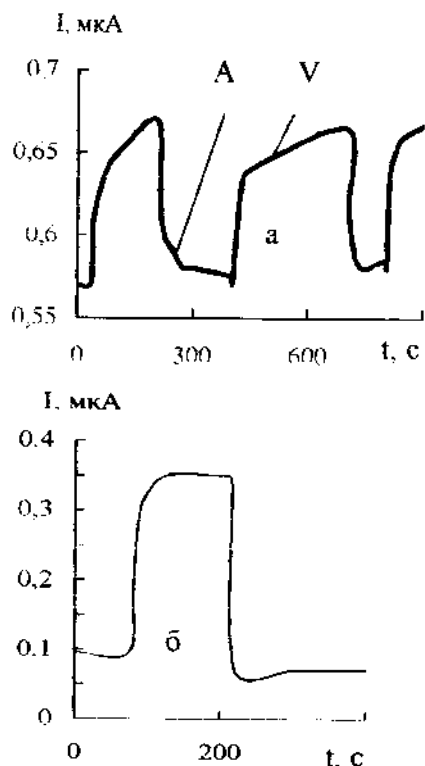


Рис. 1. Процесс релаксации тока: а — в образце нелегированного диоксида олова при изменении атмосферы воздуха на вакуум (10^{-2} мм.рт.ст., 20 °C; б — в образце $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_2$ при изменении атмосферы воздуха на атмосферу смеси паров этанола с воздухом (избыточное давление паров этанола — 0.15 атм; $T = 254.3$ °C).

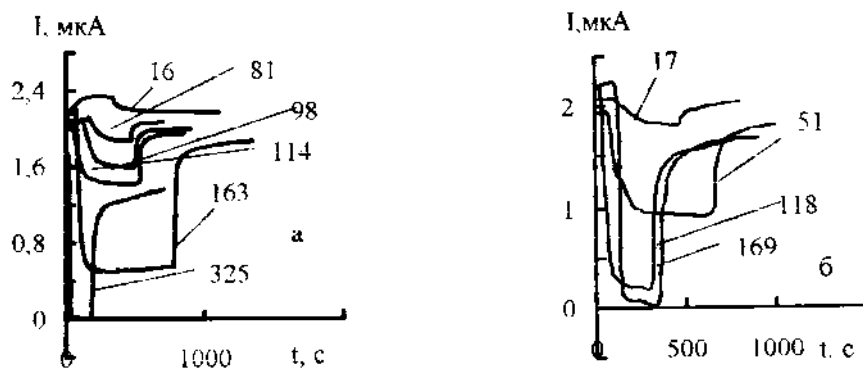


Рис. 2. Процесс релаксации тока в образце $\text{Sn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_2$ при изменении атмосферы воздуха на атмосферу паров ацетона (а) и метилэтилкетона (б). Цифры у кривых — концентрации паров в мкг/см^3 , $T=21^\circ\text{C}$.

ми и спиртами. При циклической смене состава газовой фазы быстро и обратимо изменяются значения G : при разбавлении воздуха парами кетон-ов они монотонно уменьшаются, при разбавлении парами спиртов — возрастают.

РЕЗЮМЕ. Обговорюється вплив типу прекурсору на ефективність допущання та вихід при синтезі нанокристалічного діоксиду стануму у нітратному розплаві. Показано, що квантоворозмірні ефекти, характерні для кристалітів з $d < 10$ нм, забезпечують високі швидкості, а оптимальні температури та допуючі добавки — селективність газових Red-Ox-реакцій за участю кетонів та спиртів на синтезованих у розплавах фазах $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$).

SUMMARY. The influence of the precursor type on the effectiveness of doping and nanocrystalline tin dioxide synthesize yield in the nit- rate melt is discussed. It has been showed that quantumdimensional effects, which are typical for crystallites, that have diameter 10 nm, provide high speeds, and optimum temperatures and doping addings provide the selectivity of gas Red-Ox-reactions with participation of ketones and alcohols on the phases $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$), which have been synthesized in melts.

1. Гаськов А.М., Румянцев М.Н. // Неорг. материалы. -2000. -36, № 3. -С. 369—378.
2. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. -1998. -67, № 2. -С. 125—139.
3. Генкина Е.А., Малеванный С.М., Панов Э.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.

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

Поступила 07.06.2005

УДК 541.138+541.135.3

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

ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ В ВИДЕ ПОКРЫТИЙ ИЛИ ПОРОШКОВ МАКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ

Исследовано электрохимическое поведение Pt в низкотемпературных расплавах на основе карбамида и ацетамида. Показано, что при электролизе карбамид-хлоридного расплава металл осаждается в виде гальванопокрытия макроструктуры. Электролиз расплавов на основе ацетамида позволяет получить платиновую чернь в виде мельчайших наноразмерных частичек либо в объеме расплава, либо на катоде в виде покрытия.

Металлы платиновой группы характеризуются рядом ценнейших свойств — высокой коррозионной стойкостью, жаропрочностью, ката-

литической активностью и др., и потому широко используются как при проведении научных исследований, так и в промышленности. Для умень-

© С.А. Кочетова, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова, С.В. Волков, 2006

шения расхода драгоценных металлов и повышения экономических показателей технологических процессов вместо металлов платиновой группы и их сплавов используют на различных металлических подложках гальванические покрытия из них, которые сохраняют химические, физические, физико-химические свойства чистых металлов, а в ряде случаев превосходят их. Например, каталитическая активность платины и палладия высокой степени дисперсности (платиновой и палладиевой черни) намного выше, чем у компактного металла, поэтому платиновая и палладиевая чернь являются активными катализаторами многих химических реакций, в том числе используемых в промышленных масштабах. Таким образом, разработка способов осаждения гальванических покрытий и порошков платины макро- и наноструктуры является актуальной задачей.

Ранее при исследовании электрохимического поведения платины в низкотемпературных ион-органических расплавах на основе карбамида, нами было установлено, что платина электрохимически нерастворима и не пассивируется в расплавленном карбамиде и расплаве карбамид— NH_4Cl . Электрохимическое растворение платины происходит только при введении в расплав карбамид— NH_4Cl комплексных солей Pt (II) либо Pt (IV). При химическом растворении солей K_2PtCl_4 и K_2PtCl_6 в карбамид-хлоридном расплаве образуются комплексы типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$. При анодном растворении платины состав комплексов изменяется на аммиачно-хлоридные, восстановление которых происходит до металла. Электрохимическое восстановление комплексных соединений Pt (IV) происходит обратимо в две стадии до металлической платины через образование ионов Pt (II); комплексные соединения Pt (II) восстанавливаются до металла в одну стадию. На медной и титановой подложках получены гальванические покрытия платиной толщиной 5—7 мкм. Осаждение платинового покрытия при рабочих температурах порядка 120 °С, что ниже температуры рекристаллизации Pt (440 °С), позволило получить мелкокристаллическое, плотное, равномерное по толщине платиновое покрытие с хорошей адгезией к основе.

Цель настоящей работы — изучение электрохимического поведения платины в низкотемпературных расплавах на основе ацетамида и определение возможности ее электрохимического осаждения в виде мелкодисперсного гальванопокрытия либо порошка.

Для исследования использовали электрохимические методы (электролиз, цикловольтамперометрия с помощью потенциостата ПИ-50-1.1) и спектроскопические методы (электронная спектроскопия поглощения и ИК-спектроскопия). Эксперименты проводили в диапазоне температур 80—100 °С. В электрохимических измерениях электродом сравнения служил Ag/Ag^+ полужелемент.

Платина электрохимически нерастворима в индивидуальном расплавленном ацетамиде и расплаве ацетамид— NH_4Cl . Подтверждением этому является отсутствие каких-либо эффектов на вольтамперограммах платиновых электродов в расплавах ацетамид и ацетамид— NH_4Cl , отсутствие убыли веса анода после электролиза, а также результаты электронной спектроскопии расплавов. ЭСП снимали в процессе электролиза, на спектрах фиксируется только сдвиг края полос переноса заряда в длинноволновую область. Электрохимическое растворение платины в расплавленном ацетамиде и расплаве ацетамид— NH_4Cl происходит так же, как и в расплаве карбамид— NH_4Cl , только в присутствии в составе расплава комплексных солей Pt (II) или Pt (IV).

При химическом растворении солей $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ в расплавленном ацетамиде получены ЭСП. Согласно литературным данным [1—4], характер полос поглощения, область их нахождения типичны для комплексов Pt (II) плоскоквадратного строения, а комплексы Pt (IV) характеризуются квазиоктаэдрическим строением. Подтверждением образования центросимметричных комплексов Pt (II) и Pt (IV) в расплавленном ацетамиде является повышение интенсивности полос в ЭСП с увеличением температуры.

Известно, что координация ацетамида ионами металла может осуществляться атомами азота или кислорода, что отражается на частотах валентных колебаний связей CO, CN и NH. Для выяснения вопроса о координации Pt (II) и Pt (IV) в расплавленном ацетамиде были сняты ИК-спектры "закаленных" образцов исследуемых расплавов. Для образцов, содержащих комплексные соединения Pt (II), в ИК-спектре не зафиксировано изменение частот в ацетамиде, вместе с тем появляется частота колебаний $\nu_3(\text{Pt}-\text{Cl})$ при 315 см^{-1} , что свидетельствует о координировании Pt (II) в расплаве ионами Cl^- . Координирование Pt (II) ионами хлора подтверждают ЭСП, на которых выявлены полосы при 31000, 24000, и 19000 см^{-1} , характерные именно для хлоридного комплекса. Таким образом, при химическом растворении

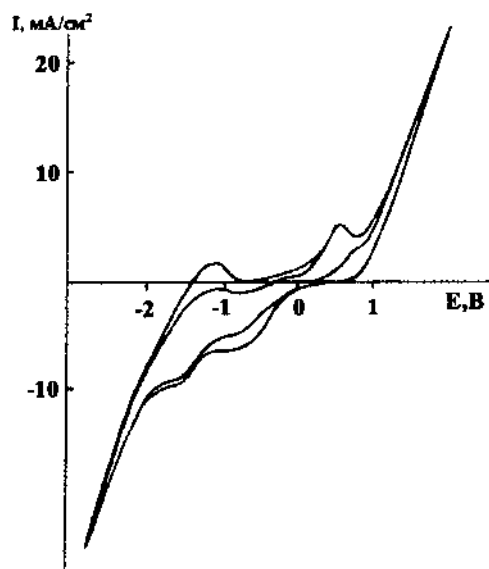


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма Pt электрода в расплавленном ацетамиде, содержащем комплексную соль Pt (IV). $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{пол}}=0.1\text{ В/с}$, электрод сравнения — Ag/Ag^+ .

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ в ацетамидном расплаве существует комплекс $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ плоскоквадратного строения симметрии D_{4h} . Наблюдаемые в ЭСП полосы комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в соответствии с энергетической схемой уровней для d^8 -электронной конфигурации могут быть отнесены к переходам: $A_{1g} \rightarrow E_g$; $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$; $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ соответственно. Согласно работе [6] были определены параметры электронного строения: $10Dq = 26500\text{ см}^{-1}$, $B = 532\text{ см}^{-1}$ и $\beta = 0.89$, они находятся в хорошем соответствии с литературными данными [2, 6] и еще раз подтверждают факт образования хлоридного плоскоквадратного комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

В ИК-спектрах ацетамида, содержащего комплексную соль Pt (IV), зафиксировано уменьшение частот валентных колебаний связи CN с 1470 (индивидуальный ацетамид) до 1450 см^{-1} , и связи NH — с 3390 до 3300 см^{-1} . При этом наблюдаются частоты колебаний $\nu_3(\text{Pt-Cl})$ — 350 см^{-1} и $\nu_3(\text{Pt-N})$ — 530 см^{-1} . Можно предположить, что в расплавленном ацетамиде ионы Pt (IV) координируются лигандами Cl^- и молекулами ацетамида через атомы азота с образованием квазиоктаэдрического комплекса $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$. Наблюдаемые в ЭСП полосы указанных комплексов ($34000, 28000, 22000\text{ см}^{-1}$) в соответствии с энергетической схемой уровней для d^6 -электронной конфигурации при симметрии D_{4h} можно отнести к переходам: $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ (T_1); $A_{1g} \rightarrow E_g$ (T_1); $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$. Величина расщепления состо-

яния $^1T_{1g}$ при симметрии D_{4h} характерна для аксиально искаженных комплексов 6-электронной конфигурации [2].

В расплавленном ацетамиде, содержащем комплексную соль Pt (IV), платина электрохимически растворима (рис. 1). Определить состав комплексных соединений платины, образующихся при ее анодном растворении, не представляется возможным вследствие помутнения расплава по всему объему. При электролизе в объеме расплава образуются мельчайшие частички металлической платины черного цвета, размер которых, согласно данным электронной микроскопии, находится в пределах $3\text{--}5\text{ нм}$. При этом электрохимическое восстановление Pt (IV) происходит ступенчато в две стадии до металла (рис. 1). Частички металла сконцентрированы в объеме расплава.

Для осаждения платиновой черни на катоде необходимо изменить состав рабочего расплава добавлением в расплавленный ацетамид 12% мол. NH_4Cl , после чего расплав становится прозрачным, что делает возможным получение ЭСП расплава в процессе электролиза. Наблюдаемые полосы в ЭСП при анодном растворении платины в ацетамид-хлоридном расплаве, содержащем комплексную соль Pt (IV), характеризуются максимумами при $34000, 28000, 22000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Положение полос в ЭСП после электрохимического растворения Pt аналогично спектру, полученному при химическом растворении комплексной соли Pt (IV) в ацетамиде. Исходя из этих данных можно предположить, что вначале при электрохимическом растворении платины в ацетамид-хлоридном расплаве в анодном простран-

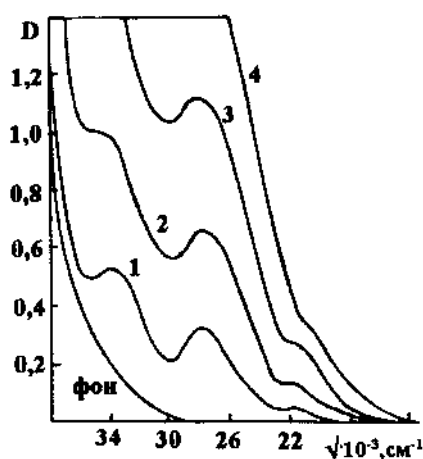


Рис. 2. ЭСП, снятые при анодном растворении платины в расплаве ацетамид— NH_4Cl (12% мол.), содержащем комплексную соль Pt (IV). $j=10\text{ мА/см}^2$, $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

стве образуются хлоридные комплексы Pt (IV), а впоследствии происходит их взаимодействие с ацетамидом, что приводит к образованию комплексов типа $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$. По мере анодного растворения платинового анода ионы Pt (IV) накапливаются в расплаве, что отражается в увеличении интенсивности полос в ЭСП (рис. 2). При концентрации ионов Pt (IV) порядка 0.01 моль/л в ЭСП фиксируется лишь край полос, достигающий конечного предела при 26000 см^{-1} . Дальнейшее анодное растворение платины не приводит к накоплению ионов Pt (IV) в расплаве, а на катоде выделяется платиновая чернь. Скорость анодного растворения Pt в исследуемом диапазоне плотностей тока ($j = 10\text{—}100\text{ мА/см}^2$) равна скорости электроосаждения Pt на катоде.

Таким образом, варьируя состав электролита на основе ацетамида, можно получить платиновую чернь в виде мельчайших наноразмерных частичек либо в объеме расплава, либо на катоде в виде покрытия. Толщина платинового покрытия составляет 7—10 мкм при хорошей адгезии к основе (Cu, Mo).

РЕЗЮМЕ. Досліджено електрохімічну поведінку Pt в низькотемпературних розплавах на основі карбаміду

та ацетаміду. Показано, що при електролізі карбамід-хлоридного розплаву метал осаджується у вигляді гальванопокриття макроструктури, електроліз розплавів на основі ацетаміду дозволяє отримати платинову чернь у вигляді нанорозмірних часточок або в об'ємі розплаву, або на катоді у вигляді покриття.

SUMMARY. The electrochemical behavior of Pt in carbamide and acetamide low-temperature melts was investigated. It was shown that Pt electrochemical deposit from carbamide-ammonium-chloride and acetamide-containing melts.

1. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х ч. / Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.
3. Буряк Н.И., Бабенков Е.А., Туманова Н.Х. и др. // Укр. хим. журн. -1988. -54, № 2. -С. 75—78.
4. Силинская Т.А., Буряк Н.И. // Там же. -2003. -69, № 3. -С. 36—40.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
6. Буряк Н.И., Силинская Т.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 73—77.
7. Кочетова С.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 2003.

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

Поступила 14.06.2005

УДК 541.138

О.М. Федоришена, Е.В. Панов, І.А. Новоселова

ПОРІВНЯННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ РІЗНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Досліджено електрохімічну поведінку електродів на основі плівок аморфного вуглецю а-С, монокристалічного напівпровідникового алмазу, композитів із мікро- та нанопорошків алмазу в розчинах електродолітів 1 М КСl, 0.5 М Н₂SO₄, К₃Fe(CN)₆—К₄Fe(CN)₆ та Се(SO₄)₂—Се₂(SO₄)₃.

В останні роки спостерігається постійно зростаючий інтерес до використання електродів на основі синтетичного алмазу в теоретичній та прикладній електрохімії [1, 2]. Дослідженню електрохімічної поведінки алмазних плівок на різноманітних підкладках та монокристалів синтетичного алмазу присвячені чисельні роботи. Відомо, що легований бором синтетичний алмаз має надзвичайно широку (до 3 В) область потенціалів

з низькими фоновими струмами у водних електролітах. Алмаз можна піддавати високій анодній та катодній поляризації та витримувати у сильних окиснювальних середовищах без суттєвої шкоди для нього [3—5]. Алмазні електроди проявляють електрохімічну активність у розчинах окисно-відновних систем, наприклад, К₃Fe(CN)₆—К₄Fe(CN)₆, Се(SO₄)₂—Се₂(SO₄)₃ та ін. Такі властивості дають можливість використовувати елек-

© О.М. Федоришена, Е.В. Панов, І.А. Новоселова, 2006

троди із легованого бором алмазу в електросинтезі, електроаналізі, для очистки води.

Нами було показано, що подібно до алмазних електродів у водних розчинах електролітів ведуть себе також електроди на основі плівок аморфного вуглецю а-С на монокристалічному кремнії, одержаних методом розпилення графітової мішені в аргонівій плазмі. Технологія синтезу таких плівок добре відпрацьована, дозволяє одержувати плівки різної товщини і є відносно дешевою в порівнянні з технологією вирощування синтетичних алмазів.

Нині швидкими темпами розвиваються дослідження в області наноструктурних матеріалів. Нанокристалічний алмаз має всі переваги монокристалічного алмазу і є одним з небагатьох вуглецевих продуктів, який можна отримати у великих кількостях детонаційним методом. На сьогоднішній день існує всього декілька робіт по дослідженню електрохімічної поведінки електродів на основі нанокристалічного алмазу. Завдяки вказаним вище властивостям з урахуванням можливості виготовлення із нанокристалічного алмазу електродів великої площі та складної конфігурації є доцільним дослідження таких матеріалів з метою їх використання у різних галузях електрохімії.

Об'єктами досліджень були: електроди на основі а-С плівок на кремнієвих підкладках, отримані методом магнетронного розпилення графітової мішені в аргонівій плазмі [6]; плівки мали товщину від 500 Å до 1.5 мкм; леговані бором монокристали алмазу, отримані методом температурного градієнту на затравці в апаратах високого тиску [7]; композити, одержані спіканням при температурі 1600 °С та тиску 8 ГПа алмазних порошоків з розмірами частинок 2—20 нм (НА) та 200—250 мкм (МА). Метод отримання НА — детонація вибухової речовини з від'ємним кисневим балансом, що здійснюється у замкнутому просторі та середовищі, інертному до вуглецю. МА синтезовані статичним методом в системі Mg—Zn—C—В при тиску 8 ГПа та температурі 1700 °С.

В електрохімічних дослідженнях омичний контакт здійснювали нанесенням срібного покриття на протилежну робочій сторону електроду. Всю неробочу частину ізолювали чистим парафіном.

Електрохімічну поведінку вказаних матеріалів досліджували методами потенціодинамічних кривих, циклічної вольтамперометрії та електрохімічного імпедансу з використанням трьохелектродної електрохімічної комірки. Застосовували

хлорсрібний електрод порівняння і допоміжний платиновий електрод. Вольт-амперні характеристики (ВАХ) реєстрували при лінійній розгортці потенціалу за допомогою потенціостату ПИ-50-1 та комп'ютеризованої системи "Унілаб". Робочими розчинами були $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ в 1 М КСl та $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в 0.5 М H_2SO_4 (кваліфікації х.ч. та ч.д.а.) при зміні концентрацій реагенту в діапазоні 10^{-2} — 10^{-4} моль/л.

Показано, що для напівпровідникових монокристалічних електродів область потенціалів з фоновими струмами 10 мкА/см^2 складає майже 3 В у 0.5 М H_2SO_4 та 2 В для розчину 1 М КСl і не залежить від концентрації бору та кристалографічної орієнтації граней кристалу. Монокристали алмазу з малою концентрацією бору відрізняються низькою електрохімічною активністю. На ВАХ монокристалу з більшим вмістом бору, знятих у розчинах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (рис. 1), спостерігаються піки струмів, величина яких змінюється пропорційно швидкості розгортки потенціалу та концентрації реагенту. Потенціал піку також змінюється із швидкістю поляризації відповідно до теорії циклічної вольтамперометрії для незворотних процесів. При поляризації в катодну область характерні піки не спостерігаються, що, можливо, вказує на напівпровідникову природу електроду.

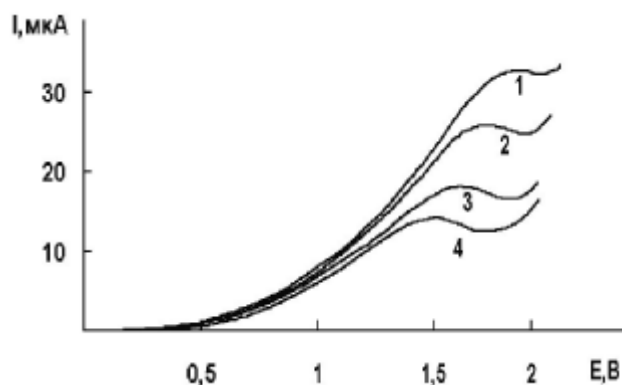


Рис. 1. Потенціодинамічні криві монокристалу алмазу (грань {111}) у розчині 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в 1 М КСl. Швидкість поляризації V, мВ/с: 1 — 100; 2 — 50; 3 — 20; 4 — 10. Площа електроду $S=0.05 \text{ см}^2$.

Відтворюваність електрохімічних характеристик на алмазних електродах невисока. Допомогтися стабільної роботи можна при синтезі монокристалів більших розмірів (5—7 мм) [7], швидкість росту яких невелика. При цьому є вірогідність отримання більш однорідного домішково-дефектного складу пірамід росту кристалу, що в

свою чергу позитивно впливатиме на фізико-хімічні властивості і відтворюваність електрохімічних характеристик електродів.

Для електродів на основі а-С плівок отримані наступні результати: низькі величини струмів у фоновому електроліті; область потенціалів для фонових струмів $< 10 \text{ мкА/см}^2$ лежить у діапазоні $-1 \div +1.2 \text{ В}$. На скловуглецевому та платиновому електроді у цьому діапазоні потенціалів величина струмів на 3 порядки вища. Циклічні вольтамперограми а-С плівки в розчині $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ мають піки струму (рис. 2) і якісно подібні до тих, що спостерігаються нами для металевого (Pt) електроду у цьому ж розчині. Характерні точки на вольт-амперних кривих, тобто катодний та анодний піки струму і відповідні їм потенціали змінюються в залежності від концентрації йонів заліза і швидкості поляризації у відповідності з теорією циклічної вольтамперометрії [8]. Так, висота піку зростає пропорційно концентрації та швидкості поляризації, потенціал піку залежить від швидкості розгортки лінійно. Низькі значення константи швидкості електродної реакції та струму обміну ($k_0 = 0.56 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$; $i_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$), великі величини різниці потенціалів катодного та анодного піків (0.7 В), а також залежність потенціалу піку від швидкості поляризації вказують на незворотність процесу. Низькими є значення коефіцієнтів переносу α (0.3) та β (0.4), а сума не дорівнює 1.

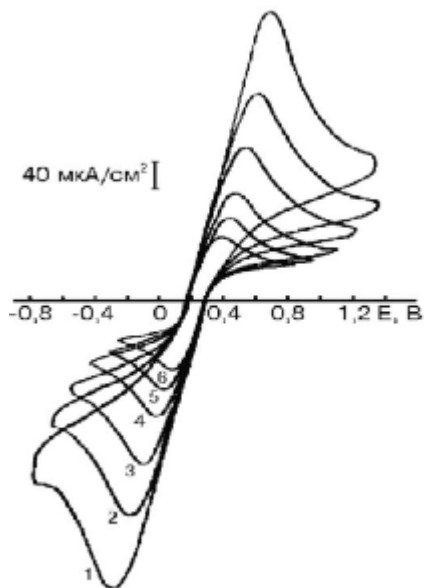


Рис. 2. Циклічні ВАХ а-С плівки у розчині $1 \text{ М КСІ} + 1 \cdot 10^{-2} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Швидкість розгортки потенціалу E , мВ/с: 1 — 200; 2 — 100; 3 — 50; 4 — 20; 5 — 10; 6 — 5.

Реакції окиснення Ce^{3+} та відновлення Ce^{4+} протікають у режимі змішаної кінетики, про що свідчить наявність піків струму на вольт-амперних кривих, знятих як в режимі одноразової лінійної розгортки потенціалу, так і в режимі циклічної вольтамперометрії. Цьому підтвердженням є також пряма пропорційність між струмом піків та коренем квадратним із швидкості розгортки потенціалу. Велика різниця потенціалів між катодними та анодними піками ($0.7\text{—}1.3 \text{ В}$) і лінійна залежність потенціалу піку від швидкості поляризації вказують на необоротність реакцій в окисно-відновній системі $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.

Введення в склад плівки в процесі синтезу нікелю та титану позитивно впливає на характер ВАХ а-С плівок (зменшується різниця потенціалів катодного та анодного процесів).

Що стосується корозійної стійкості а-С плівок, то можна відмітити, що при багаторазовому повторенні циклів зміни потенціалу від катодного виділення водню до анодного виділення кисню в розчині сірчаної кислоти візуально не спостерігали зміни поверхні електроду (тріщини, пори, відлушення плівки і т.д.)

Результати досліджень показали, що загальними для НА та МА електродів у фоновому електроліті $0.5 \text{ М Н}_2\text{SO}_4$ є висока корозійна стійкість, широка область потенціалів ($-1.3 \div +1.5 \text{ В}$) фонових струмів ($< 3 \text{ мА/см}^2$). У розчинах 1 М КСІ та $0.5 \text{ М Н}_2\text{SO}_4$ спостерігаємо максимум струму як на катодному, так і на анодному ході кривої при потенціалах $+(0.5 \div 0.7) \text{ В}$ для $0.5 \text{ М Н}_2\text{SO}_4$ на МА електродах та $+(0.7 \div 0.9) \text{ В}$ для 1 М КСІ на МА та НА електродах (рис. 3). На НА електроді у розчині 1 М КСІ криві з максимумами струму характеризуються поганою відтворюваністю. Різниця потенціалів (ΔE_p) анодного (E_{pa}) та катодного (E_{pc}) піків процесу, що складає $\sim 0.06 \text{ В}$, та їх слабка залежність від швидкості поляризації вказує на те, що процес є оборотним. Для встановлення природи реакції застосовували перемішування електроліту, барботаж інертного газу (аргон) через електроліт, електроліз при потенціалі $+0.7 \text{ В}$. Однак ці заходи не привели до змін у протіканні процесу. Таким чином, природа реакції може бути пов'язана з наявністю на поверхні НА та МА значної кількості різноманітних функціональних груп, які здатні досить легко окиснюватися та відновлюватися. Згідно з роботою [9], процес у досліджуваній області потенціалів є редокс-перетворенням хінон-гідрохінонного поверхневого угруповання на вуглецевих матеріалах у кислих та лужних середовищах.

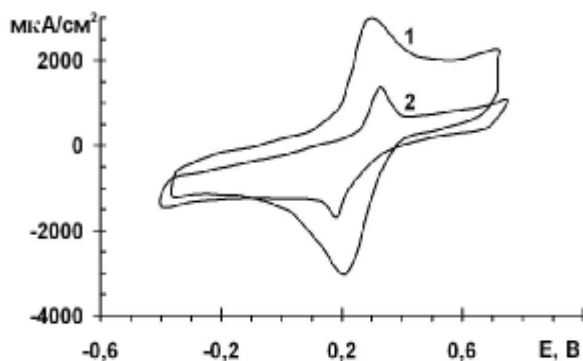


Рис. 3. Циклічні ВАХ МА (1) та НА (2) електродів у розчині 1 М КСl + $1 \cdot 10^{-2}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ при швидкості розгортки потенціалу 50 мВ/с.

У розчині 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ на фоні 1 М КСl для МА електроду зареєстровані вольтамперограми, якісно подібні до тих, що спостерігаються для металевих та графітових електродів та відповідають оборотному протіканню електродного процесу. Відношення анодного I_{pa} та катодного I_{pc} піків струму дорівнює 1, залежність піків струму від швидкості поляризації та концентрації лінійна, потенціали піків не залежать від швидкості розгортки потенціалу. Визначені константи швидкості анодної та катодної реакцій K_0 та коефіцієнти дифузії реагентів D : $K_0 = 1.6 \cdot 10^{-3}$ см/с; $D = 1.2 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Реакції в системі 10^{-2} М $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ на фоні 1 М КСl на НА електродах є необоротними (рис. 3).

Монокристалічні алмазні електроди мають високу корозійну стійкість, широке вікно потенціалів низьких фонових струмів та проявляють електрохімічну активність в окисно-відновних системах з низькою перенапругою процесу. Однак такі електроди відрізняються поганою відтворюваністю результатів, в зв'язку з чим потребують додаткової модифікації поверхні та більш рівномірного розподілу бору у гранях кристалу.

Для а-С електродів характерні пасивність до агресивних середовищ, широкий діапазон потенціалів низьких фонових струмів, що дозволяє використовувати їх в електроаналізі. Кінетичні

параметри окисно-відновних процесів на а-С електродах відрізняються низькими струмами обміну та константами швидкості реакцій, а також залежністю ВАХ від попередньої електрохімічної обробки.

Електроди на основі нано- та мікропорошків алмазів мають також широку область потенціалів низьких фонових струмів та високу корозійну стійкість. При використанні таких матеріалів в електрохімії необхідна модифікація їх поверхні та можливість контролювання складу поверхневих функціональних груп.

РЕЗЮМЕ. Исследовано электрохимическое поведение электродов на основе пленок аморфного углерода а-С, монокристаллического полупроводникового алмаза, композитов из микро- и нанопорошков алмаза в водных растворах электролитов 1 М КСl, 0.5 М H_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

SUMMARY. The electrochemical behavior of the electrodes on the basis of amorphous carbon films a-C, monocrystalline semiconductor diamond, the composites from the micro- and diamond nanopowders in the aqueous solutions of the electrolytes 1 М КСl, 0.5 М H_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ and $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ has been investigated.

1. Плесков Ю.В. // Электрохимия. -2003. -**39**, № 12. -С. 1413.
2. Плесков Ю.В. // Электрохимия алмаза. -М: Изд-во "Эдиториал УРСС", 2003.
3. Плесков Ю.В. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 12. -С. 1411.
4. Новоселова И.А., Панов Э.В., Федоришена Е.Н. и др. // Сверхтвердые материалы. -2002. -**27**, № 1. -С. 27—31.
5. Федоришена О.М., Новоселова И.А., Панов Е.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 55—58.
6. Куликовский В.Ю., Курдюмов А.В. // Сверхтвердые материалы. -2002. -**27**, № 2. -Р. 26—31.
7. Новиков Н.В., Начальная Т.А., Ивахненко С.О. и др. // Там же. -2002. -№ 5. -С. 40—47.
8. Галус З. Теоретичні основи електрохімічного аналізу. -М.: Мир, 1974.
9. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.

И.А. Русецкий, Г.Я. Колбасов, Д.Б. Данько, Ю.М. Солонин, Л.Г. Щербакова, И.А. Косско
ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА GaAs-ЭЛЕКТРОДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО Zn И Pt

Исследована фотоэлектрохимическая система, содержащая GaAs-электрод, модифицированный Zn и Pt, и катод на основе сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, используемый для накопления продукта фотоэлектрохимической реакции — водорода. Показано, что такая система является перспективной для преобразования солнечной энергии.

В фотоэлектрохимических системах для преобразования солнечной энергии может быть использован полупроводниковый GaAs-электрод, имеющий высокую фоточувствительность в видимой области спектра. Для повышения эффективности преобразования солнечного света поверхность GaAs модифицировали Zn и Pt. Полупроводник модифицировали Zn путем химической обработки его поверхности в растворе, содержащем 1 моль/л ZnCl_2 . Частицы Pt наносили на поверхность GaAs из раствора платинохлористоводородной кислоты катодным электроосаждением. Использовали также метод нанесения частиц платины на GaAs-электрод без внешнего смещения. Для этого поверхность GaAs-электрода освещалась сфокусированным светом от лампы накаливания мощностью 60 мВт/см^2 в течение 1 мин. Исследовалась эффективность преобразования солнечной энергии в фотоэлектрохимической системе, содержащей GaAs-фотоанод электронного типа проводимости и металлгидридный катод (МН) на основе сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, используемых для накопления продукта фотоэлектрохимической реакции — водорода. Анодное и катодное пространства были разделены катионообменной мембраной [1, 2], при этом для увеличения фотокоррозионной стойкости GaAs-электрод помещали в полисульфидный раствор, в то время как для МН-электрода использовали 30 % КОН.

Для определения влияния ионов Zn^{2+} на потенциал поверхности GaAs исследовали зависимости высокочастотной ($f = 20 \text{ кГц}$) дифференциальной емкости электрода C от потенциала E (рис. 1), из которых определяли величину потенциала плоских зон GaAs $E_{\text{пз}}$ [3]. Величина $E_{\text{пз}}$ увеличивалась в катодную область потенциалов с ростом концентрации Zn^{2+} -ионов и составляла $\Delta E_{\text{пз}} = 120 \pm 10 \text{ мВ}$ при

изменении последней на порядок. Модифицирование GaAs в растворе, содержащем ионы Zn^{2+} , приводило к росту э.д.с. холостого хода $V_{\text{хх}}$ исследуемой фотоэлектрохимической системы на 50—60 мВ в полисульфидном растворе. Модифицирование поверхности GaAs-электрода ионами Zn^{2+} приводило к понижению низкочастотной емкости электрода, что свидетельствует об изменении плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС) [1]. Увеличение величины $E_{\text{пз}}$ в катодную область после модифицирования Zn^{2+} можно связать с химическим взаимодействием ионов Zn^{2+} с поверхностью GaAs и изменением состава поверхностного оксидного слоя, в результате чего изменяется поверхностный диполь [3].

Наличие Pt на поверхности GaAs было подтверждено методом Оже-спектроскопии. Из рис. 1 следует, что на поверхности GaAs, кроме Pt, появляются также примеси, которые сопровождают осаждение платины (C, N, O). Исследования поверхности GaAs с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-200 в режиме микродифракции показали, что значение межплос-

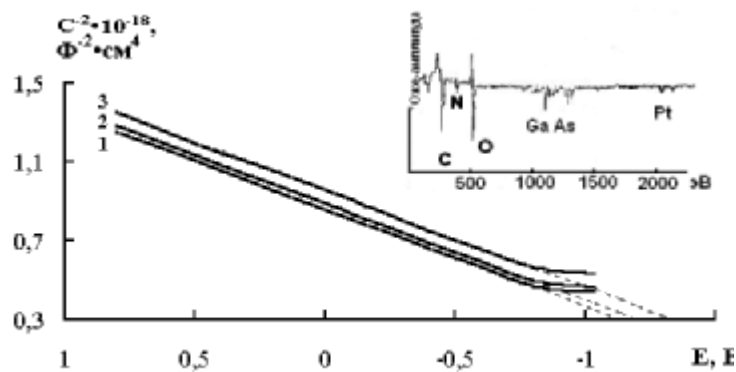


Рис. 1. Зависимость обратного квадрата дифференциальной емкости C^{-2} от потенциала E GaAs-электрода в 1 н. KCl (1); 1 н. KCl + 0.1 М ZnCl_2 (2) и 1 н. KCl + 1 М ZnCl_2 (3); $f = 20 \text{ кГц}$. Потенциал приведен относительно х.с.э. На вставке показаны Оже-спектры поверхности GaAs, модифицированной Pt.

костного расстояния d составляло 0.203 нм для (200) плоскостей Pt. Используя значение d , определили постоянную решетки платины на поверхности GaAs: $a=2d=0.406$ нм. Это значение несколько больше приводимого в работе [4] значения $a=0.392$ нм для Pt. Большая постоянная решетки в нашем случае может быть связана с примесями, которые сопровождают осаждение Pt и могут внедряться в решетку, а также с химическим взаимодействием осажденной Pt с поверхностью GaAs. Применяемые нами методики осаждения частиц Pt на поверхность GaAs позволили получить наночастицы размером 5—10 нм [2, 5].

В результате модифицирования поверхности GaAs-электрода Zn и Pt увеличился фактор заполнения вольт-амперной характеристики электрода при освещении (ff) на 20—40 % и составил 0.60—0.65, что в основном связано с уменьшением скорости поверхностной рекомбинации после модифицирования поверхности. Увеличение ff , в свою очередь, привело к повышению к.п.д. преобразования солнечной энергии на GaAs-электроде в изучаемой системе с 12 до 16 %.

Фотоэлектрохимическая система, в которой катодом является МН-электрод, способна аккумулировать солнечную энергию, накапливая водород и получая его сразу в удобной технологической форме в виде металлгидрида. Такой метод преобразования солнечной энергии был предложен авторами работы [6], однако применение ими широкозонного фотоанода из титаната стронция, SrTiO_3 (ширина запрещенной зоны $E_g=3.2$ эВ) не позволило реализовать преимущества такой системы для эффективного преобразования солнечной энергии вследствие малой эффективности используемого фотоанода. Поэтому мы исследовали возможность заряда МН-электрода более узкозонным GaAs-фотоанодом ($E_g=1.42$ эВ), эффективность фотопреобразования которого увеличивали модифицированием поверхности Zn и Pt. О перспективности такого подхода к созданию полупроводниковых фотоаккумуляторов сообщалось нами ранее [2, 7]. Кроме того, в данной работе мы старались установить характеристики МН-электродов, определяющие эффективность их заряда в условиях работы фотоаккумулятора. МН-электроды получали прессованием порошков сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ на никелевую сетку при давлении 125 кг/см². Катоды имели вид таблеток диаметром 8 мм и толщиной 1 мм, вес сплава в электроде — 0.2 г. Определяли величину равновесного потенциала электродов после прерывания тока

заряда [8] и разрядную емкость. Измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке с окисно-никелевым противоэлектродом.

Ранее [9] при исследовании термограмм выделения водорода из этих гидридов нами было показано, что они содержат несколько гидридных фаз, а основной максимум выделения водорода смещается в сторону больших температур при добавлении кобальта в сплав. Калориметрическими исследованиями было установлено, что с увеличением содержания кобальта значение интегральной энтальпии гидридообразования возрастает с 31.6 до 37.3 кДж/моль. При этом происходит анодное смещение равновесного потенциала с -1.10 до -1.06 В (относительно хлор-серебряного электрода сравнения), что согласуется с увеличением энтальпии [8, 9], и уменьшается скорость саморазряда электродов. Электроды с содержанием 2.5 % Со после 24 ч выдержки в состоянии разомкнутой цепи имели разрядную емкость $C_{\text{раз}}$ в 2—2.5 раза большую, чем у LaNi_5 . Изучение вольт-амперных характеристик сплавов (рис. 2) показало изменение кинетики процесса выделения водорода: с увеличением содержания кобальта в сплавах процесс ускорялся и протекал с меньшим перенапряжением. Для эффективного накопления водорода в объеме изучаемых МН-электродов фотопотенциал GaAs электрода при максимальной отдаче мощности должен составлять ~ -1.1 В. Эти значения потенциала достигались после модифицирования GaAs Zn и Pt, в результате чего режим заряда МН-электродов становился близким к оптимальному. При потенциале -1.1 В катод-

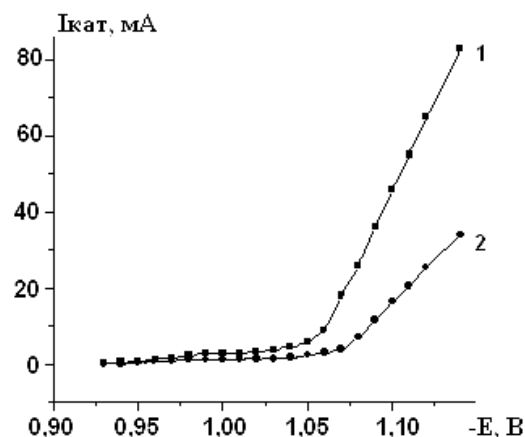


Рис. 2. Зависимость катодного тока $I_{\text{кат}}$ от потенциала, полученная на электродах из $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ (1) и LaNi_5 (2), в 30 %-м растворе KOH. Скорость наложения потенциала 0.08 мВ/с.

ные токи на кобальтсодержащем сплаве были в 2.7—3.0 раза выше (рис. 2, кривая 1), чем на электродах из LaNi_5 (кривая 2), то есть эффективность заряда МН-электродов на основе сплава $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, имеющего более анодный равновесный потенциал и большую энтальпию гидридообразования, выше, чем исходного сплава. Отношение разрядной емкости к зарядной при этом составляло 50—80 %.

Таким образом, показано, что модифицированные GaAs-фотоаноды в сочетании с МН-катодами на основе сплавов LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ являются перспективными материалами для преобразования энергии солнечного света, при этом для фотоаккумулирующей системы более предпочтителен сплав, содержащий Со.

РЕЗЮМЕ. Досліджено ефективність перетворення сонячної енергії в фотоелектрохімічній системі, що містить модифікований Zn і Pt GaAs-фотоанод та катод на основі сплавів LaNi_5 і $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, який використовується для накопичення продукту фотоелектрохімічної реакції — водню. Показано, що така система дозволяє підвищити ефективність фотоперетворення та накопичення водню, при цьому найбільш переважним є використання катода на основі сплаву $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$, який має більш анодний рівноважний потенціал та більшу ентальпію гідридування, ніж у сплаві LaNi_5 .

SUMMARY. The efficiency of solar energy conversion in an electrochemical system containing modified Zn and Pt GaAs-photoanode and the cathode on the

basis of LaNi_5 and $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ alloys used for accumulation of a product of an photoelectrochemical reaction — hydrogen is investigated. It is shown, that the photoelectrochemical system allows to increase efficiency of photoconversion and accumulation of hydrogen, thus application of the cathode is more preferable on the basis of $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ alloy having more anodic equilibrium potential and more enthalpy of hydrides formation than for LaNi_5 alloy.

1. Колбасов Г.Я., Городынский А.В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -К: Наук. думка, 1993.
2. Русецкий И.А., Колбасов Г.Я., Даныко Д.Б. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 9–10. -С. 44—46.
3. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. -М.: Наука, 1983.
4. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. -М.: 1950.
5. Kolbasov G.Ya., Volkov S.V., Vorobets V.S., Rusetskii I.A. // Abstr. 55th ISE Annual Meeting, 19–24 September 2004, Saloniki, Greece. I. -P. 381.
6. Akuto K., Sakurai Y.A. // J. Electrochem. Soc. -2001. -148, № 2. -P. A121—A125.
7. Солонин Ю.М., Колбасов Г.Я., Русецкий И.А. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: 36. наук. праць. -2004. -2, вып. 4. -С. 1275—1280.
8. Солонин Ю.М., Коломиец Л.Л., Скороход В.В. Сплавы—сорбенты водорода для Ni—МН-источников тока. -Киев: Препр. АН Украины. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, 1993.
9. Dan'ko D.B., Shcherbakova L.G., Muratov V.B. et al. // Abstr. IX Int. Conf. "Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials" (ICHMS' 2005), 5–11 September 2005, Sevastopol, Ukraine. -P. 336—339.

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

Поступила 17.06.2005

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

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

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Ni(II) С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОФОСФАТА ЦИРКОНИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Изучены процессы ионообменного равновесия для неорганических ионитов на основе гидрофосфата циркония и органического сильнокислотного ионита Dowex-50X2. Найдено, что, в отличие от органического ионита, присутствие в растворе ионов жесткости не влияет на сорбционную активность неорганического ионита по отношению к ионам Ni(II). Установлена возможность использования данного класса ионитов для извлечения никеля из растворов сложного катионного состава при электродеионизационной очистке растворов низкой концентрации.

© Л.М. Рождественская, Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков, 2006

В последнее время извлечение токсичных металлов, таких как Ni (II) и Cu (II), из низкоконцентрированных растворов осуществляется перспективным методом комбинированного ионного обмена и электродиализа (электродеионизации) [1, 2]. Для успешного применения данного метода используемые ионообменные материалы должны отвечать некоторым требованиям, а именно, достаточной селективностью по отношению к извлекаемому компоненту и высокой подвижностью сорбируемых ионов в фазе ионита.

На основании предварительных исследований [3] было установлено, что наибольшая подвижность ионов Ni (II) в фазе ионита и, как следствие, высокая степень очистки раствора методом электродеионизации наблюдается при использовании сильнокислотного органического ионита Dowex-50X2. Однако присутствие в растворе сопутствующих ионов жесткости значительно снижает этот показатель, поскольку наряду с ионами Ni (II) происходит перенос ионов Ca (II) и Mg (II). Поэтому дальнейшее улучшение показателей электродеионизационной очистки растворов от ионов никеля должно быть основано на использовании более селективных ионитов.

Известно, что неорганические иониты на основе гидрофосфата циркония (ГФЦ) проявляют селективность к ионам *d*-металлов [4]. В отличие от сильнокислотных органических ионитов, у которых поверхностные группы ионизированы в широком диапазоне pH и ионный обмен осуществляется в строго эквивалентном количестве, у неорганического слабокислотного ГФЦ количество доступных к обмену групп зависит от кислотности среды и в условиях ионного обмена часть ионообменных групп остается неионизированными. Поэтому сорбция ионов *d*-металлов может осуществляться не только за счет ионного обмена с протоном ионизированной группы, но и при дополнительном взаимодействии с гидроксильной группой ионита и кислородом фосфатной группы с образованием комплексов (неэквивалентный обмен). Поскольку ионы Ca (II) и Mg (II) не обладают способностью к комплексообразованию, то их поглощение из растворов происходит только по ионообменному механизму. Косвенным подтверждением комплексообразования при сорбции ионов Ni (II) может служить селективное поглощение этих ионов из комбинированных растворов.

В качестве объектов исследования был выбран ГФЦ с высоким содержанием воды (благо-

даря высокой подвижности ионов Ni (II) в его фазе). Методика получения гранулированных образцов включала приготовление золя диоксида циркония взаимодействием 1 М раствора $ZrOCl_2$ с 1 М NH_4OH при кипячении с обратным холодильником (pH золя составлял 1.5) с последующим осаждением гидрогеля 5 М раствором NaOH и фосфатированием гидрогеля 5 М H_3PO_4 при 100 °С в течение 1 ч. Часть полученного гидрогеля сохраняли в деионизированной воде, а часть подвергали сушке при температуре 70–80 °С. Перед проведением исследований гелевые образцы подвергали "мокрому" рассеву согласно методике [5] и отбирали фракцию 0.8–1 мм. Полная катионообменная емкость полученного ионита достигала 550 моль/м³ при мольном соотношении $P : Z = 1.45$.

Селективность к ионам Ni (II) оценивали на основании форм изотерм сорбции, представляющих собой зависимости содержания данного противоиона в ионите от его содержания в растворе. Для их получения иониты обрабатывали растворами $NiSO_4$, начальная концентрация которых в присутствии 1 моль/л Ca (II) и 0.5 моль/л Mg (II) варьировалась в пределах $1 \cdot 10^{-4}$ –0.1 М. Соотношение объемов ионит : раствор составляло 1:100, время контакта 24 ч. Постоянство температуры поддерживалось с помощью жидкостного термостата UTU-2/77. После установления равновесия раствор отделяли от ионита и определяли концентрацию ионов в растворе атомно-абсорбционным методом с использованием спектрофотометра PU-SP9. Оставшийся ионит обрабатывали 2 М H_2SO_4 и аналогичным образом определяли содержание ионов в элюате. pH равновесного раствора измеряли при помощи иономера ЭВ-74.

Обычно селективности по отношению к сорбируемым ионам соответствует выпуклая кривая, лежащая выше диагонали, а селективности к ионам H^+ — вогнутая, ниже диагонали. Числовым выражением селективности может быть коэффициент распределения (K_d), который равен отношению равновесных концентраций ионов в фазе ионообменника и раствора. Этот показатель особенно важен, если сорбируемый ион находится в малой концентрации.

Зависимости содержания ионов Ni (II) в ионите от концентрации равновесного раствора представлены на рис. 1. Видно, что для органического ионита полученная зависимость является типичной для сильнокислотного ионита с резким подъемом в области низких концентраций рас-

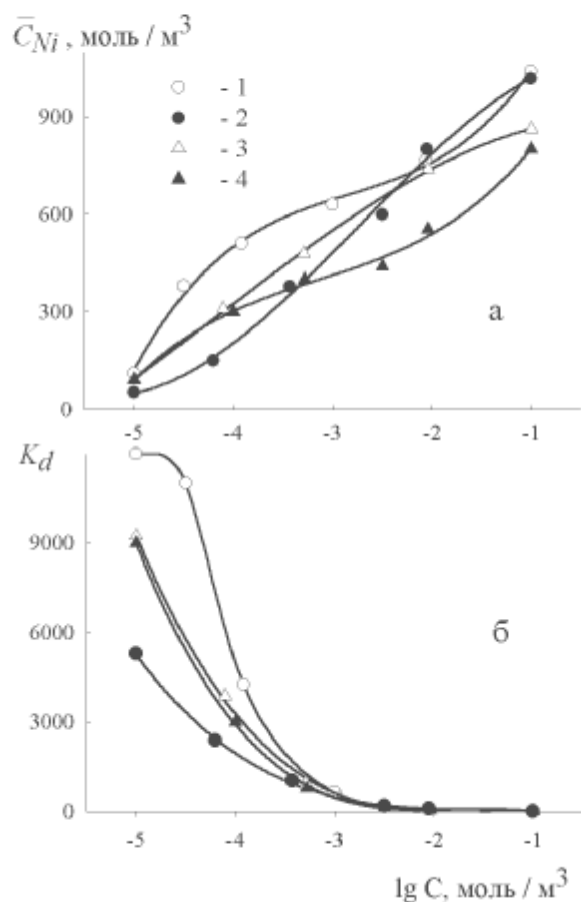


Рис. 1. Зависимость содержания ионов Ni^{2+} в ионите (а) и коэффициентов распределения K_d (б) от равновесной концентрации раствора при сорбции из индивидуальных (1, 3) и комбинированных растворов (2, 4) для органического ионита Dowex-50X2 (O, Δ) и неорганического ГФЦ (Δ, Δ).

твора и выраженной тенденцией к стабилизации в интервале концентраций 0.001—0.1 М. В то же время для ГФЦ изотермы имеют характерную для полифункциональных неорганических ионитов S-образную форму, где предпочтительно поглощается противоион, концентрация которого в растворе меньше [6]. Кроме того, в этом случае на форму изотермы может влиять поглощение противоиона без сольватной оболочки. Наибольшие величины поглощения ионов $\text{Ni}(\text{II})$ для ГФЦ наблюдаются в достаточно концентрированных растворах. Однако следует обратить внимание, что в слабokonцентрированных растворах наблюдается большая селективность. Сопоставление изотерм сорбции из комбинированных растворов показывает, что наличие посторонних ионов значительно снижает сорбируемость никеля органическим ионитом

при низких концентрациях, тогда как для ГФЦ это снижение наблюдается только в зоне высоких концентраций.

Анализ значений коэффициентов распределения при поглощении из различных растворов (рис. 1) показывает, что наличие посторонних ионов практически не влияет на избирательность сорбции неорганическим ионитом, но значительно уменьшает этот показатель в области низких концентраций для органической смолы.

Полученные результаты показали перспективность использования данного класса ионитов для очистки низкоконтентрированных никельсодержащих растворов, содержащих ионы жесткости методом электродеионизации. Нами была использована трехкамерная ячейка, описанная в работе [3], в центральном отделении которой помещали слой высокогидратированного ГФЦ. Для подтверждения эффективности применения ионита аналогичный эксперимент проводили с использованием стеклянных частиц.

При наложении электрического поля в условиях вынужденной конвекции за счет миграции ионов через объем раствора и диффузии в слое раствора у поверхности мембраны [7] происходит перенос катионов Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} из центрального отделения в катодное и раствор очищается. Зависимости количества ионов Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} на выходе из электродеионизационной ячейки от времени представлены на рис. 2, где видно, что наибольшее снижение концентрации наблю-

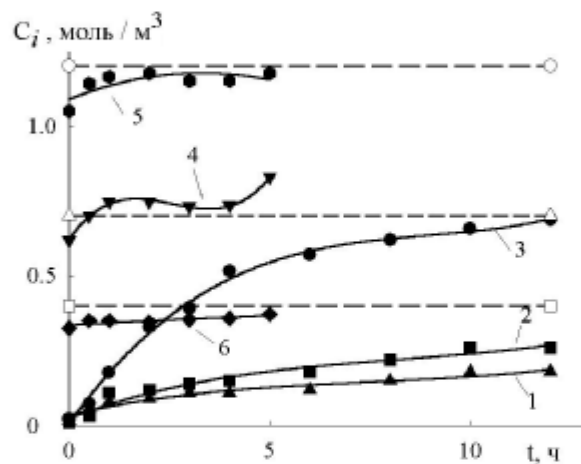


Рис. 2. Концентрация ионов Ni^{2+} (1, 4), Ca^{2+} (3, 5) и Mg^{2+} (2, 6) на выходе из электродеионизационной ячейки при очистке комбинированного раствора с использованием гидрофосфата циркония (1—3) и слоя инертных стеклянных частиц (4—6). Пунктирными линиями обозначены исходные концентрации Ni^{2+} (Δ), Ca^{2+} (O) и Mg^{2+} (Π) на входе в ячейку.

дается для ионов Ni^{2+} . При этом в режиме стабилизации достигается наибольшая степень очистки (70 %). В то же время для ионов жесткости этот показатель не превышает 35 %. При замене ионита на стеклянные инертные частицы очистка раствора от ионов не происходит. А в случае ионов Ni^{2+} концентрация на выходе из центрального отделения в некоторых случаях даже превышает исходную концентрацию ионов в растворе. Это связано с тем, что накопление катионов происходит также и в анодном отделении, при этом их концентрация может превышать такую в очищаемом растворе. Возникает диффузионный поток, направленный из анодного отделения в центральное и концентрация на выходе из ячейки превышает исходную. В общем случае эффективность очистки раствора уменьшается в ряду $\text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \geq \text{Mg}^{2+}$ (ГФЦ) и $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ (стекло).

На основании полученных данных о количестве Ni^{2+} в католите был рассчитан поток катионов через катионообменную мембрану (N_i) аналогично [8], который во всех случаях пропорционален концентрации извлекаемого компонента (C_i). Установлено, что при использовании ГФЦ перенос ионов осуществляется не только через раствор, но и через ионит. Замена стеклянных частиц на ГФЦ приводит к увеличению соотношения N_i/C_i для магния в 2 раза, никеля — в 2,5, кальция — почти в 3 раза. Несмотря на то, что в случае ГФЦ наивысшая степень очистки достигается для ионов Ni^{2+} , наибольшее соотношение N_i/C_i достигается для ионов Ca^{2+} . Это, очевидно, связано с частичным осаждением Ni^{2+} в виде нерастворимых гидроксосоединений на поверхности гранул ионита [9].

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

РЕЗЮМЕ. Вивчено процеси йонообмінної рівноваги для неорганічних йонітів на основі гідрофосфату цирконію та органічного сильнокислотного йоніту Dowex-50X2. Знайдено, що наявність в розчині йонів жорсткості не впливає на сорбційну активність неорганічного йоніту щодо йонів $\text{Ni}(\text{II})$. Встановлено можливість використання даного класу йонітів для вилучення йонів $\text{Ni}(\text{II})$ з розчинів складного катіонного складу при електродейонізаційному очищенні розчину низької концентрації.

SUMMARY. Ion-exchange equilibrium process on the inorganic ion exchanger based on zirconium hydrophosphate (ZHP) with compare to organic acid ion exchanger Dowex-0X2 has been studied. It was found that presence of $\text{Ca}(\text{II})$ and $\text{Mg}(\text{II})$ ions have no influence on sorption activity of inorganic ion exchanger to $\text{Ni}(\text{II})$ ions. The possibility of ZHP usage for nickel ions removal from complex diluted solution under electrodeionization was established.

1. Mahmoud A., Muhr L., Vasiluk S. et al. // J. Appl. Electrochem. -2003. -33. -P. 875—884.
2. Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // Ibid. -2002. -32, № 1. -P. 1—10.
3. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В. // Журн. прикл. химии. -2005. -78, № 3. -С. 418—424.
4. Стрелко В.В. // Сб.: Роль химии в охране окружающей среды. -Киев: Наук. думка, 1983.
5. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
6. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. -М.: Изд-во иностр. лит, 1962.
7. Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д., Певницкая М. В. Электрохимия ионитов. -Новосибирск.: Наука, Сиб. отд., 1972.
8. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. // Desalination. -2004. -162. -P. 179—189.
9. Grebenyuk V.D., Linkov V.M., Linkov N.A. et al. // J. Appl. Electrochem. -1998. -28, № 11. -P. 1189—1193.

Поступила 22.07.2005

УДК 541.183

Е.О. Куделко, А.В. Пальчик, Т.В. Мальцева

ПОДВИЖНОСТЬ АДсорбированных ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} В ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТОВ Al, Zr, Sn, Ti

Исследованы транспортные свойства неорганических ионообменных материалов на основе оксигидратов Al, Zr, Sn, Ti по отношению к ионам $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$. Измерены значения удельной электропроводности индивидуальных и двойных материалов, содержащих адсорбированные ионы $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$. Обна-

© Е.О. Куделко, А.В. Пальчик, Т.В. Мальцева, 2006

ружено, что в весьма разбавленных растворах двойные оксигидраты более электропроводны, чем индивидуальные. Эффективные подвижности ионов Cd (II), Cu (II), Pb (II) в двойных оксигидратах в 5—10 раз превышают таковые в индивидуальных.

Мембранные и, в частности, электромембранные (электродиализ) процессы очистки разбавленных водных растворов — экологически безопасная альтернатива классическому ионному обмену. В настоящее время электродиализ как технология обретает новые перспективы в электродеионизации [1], применяющейся именно для слабоконцентрированных (до 1—5 г/л) водных растворов. Удешевление процесса происходит за счет применения гранулированных ионообменных материалов в качестве межмембранного наполнителя. Математически было показано [2], что использование ионообменных наполнителей существенно увеличивает показатели массопереноса. Возможность применения электродеионизации для извлечения многозарядных катионов, например, меди и никеля, характеризующихся более низкими значениями подвижности по сравнению с однозарядными, также изучается [3—5].

Неорганические ионообменные материалы, в частности, оксиды алюминия, циркония, олова и титана, перспективны для целевого извлечения гидролизующихся ионных компонентов водных растворов (кадмий, свинец, цветные металлы и др.), а также органических загрязнителей с низкими константами ионизации [6, 7]. Высокие скорости транспорта ионов и ионизированных частиц в оксигидратных соединениях, получаемых с использованием золь-гель методик, обусловлены тем, что он протекает преимущественно в межзеренном пространстве, содержащем значительное количество молекул воды. Молекулы воды удерживаются на поверхности частиц лишь за счет слабых координационных и водородных связей и поэтому легкоподвижны. В разбавленных растворах повышается вероятность существования и, соответственно, адсорбции гидролизных форм многозарядных катионов, что позволяет предположить уменьшение энергии связи и улучшение кинетики. Подвижность адсорбированных частиц является главным фактором, определяющим энергозатраты при электродеионизации. Наиболее интересные объекты исследования — двойные оксигидраты, получаемые соосаждением различных гидроксидов; их преимуществами являются более высокие значения удельной поверхности и возможность задавать соотношение катионо- и анионообменных функций на стадии синтеза. Цель работы — сравнительное изучение подвижности ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , адсорби-

рованных оксигидратными (индивидуальными и двойными ионообменными материалами).

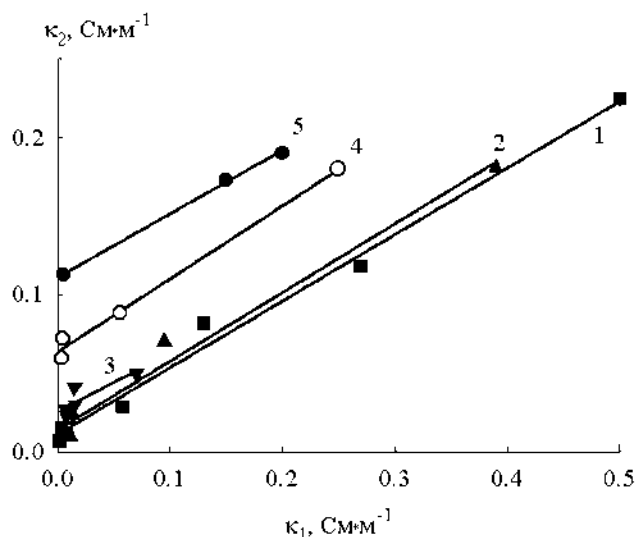
Для определения удельной электропроводности оксигидратов их насыщали ионами из 0.1 М растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ионообменный материал, залитый равновесным раствором, погружали в ячейку с титан-платинированными электродами и измеряли его сопротивление при помощи измерительной системы AUTOLAB и программы Frequency response analyzer на переменном токе в диапазоне частот от 10 до 100000 Гц. Чтобы определить влияние разбавления раствора на электропроводность оксигидрата произвели серию измерений сопротивления. Оксигидрат помещали в более разбавленный раствор и после установления ионообменного равновесия измеряли сопротивление раствора и системы оксигидрат—раствор. Удельное сопротивление оксигидрата (Om) пересчитали в удельную проводимость ($\text{Cm} \cdot \text{m}^{-1}$) по формуле:

$$\sigma = C/R_{\text{изм}} \cdot 100,$$

где $C=0.45 \text{ cm}^{-1}$ — постоянная ячейки; $R_{\text{изм}}$ — измеренное удельное сопротивление, Ом.

Значения подвижности адсорбированных катионов в оксигидратах рассчитывали по уравнению:

$$\bar{u}_i = \frac{\sigma}{F \cdot X_i},$$



Зависимости удельной электропроводности оксигидратов от электропроводности раствора CuCl_2 : 1 — $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 5 — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Значения удельной электропроводности, объемной концентрации адсорбированных катионов и эффективной подвижности

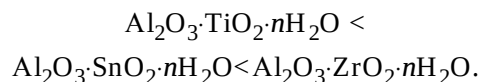
Оксигидрат	Ион	κ , $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	X_i , (0.1 М) $\text{г}\cdot\text{экв}\cdot\text{м}^{-3}$	$\bar{u}_i\cdot 10^{-9}$, $\text{м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
$\text{ZrO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	0.025	630	0.42
	Cd^{2+}	0.030	590	0.53
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	0.028	1350	0.22
$\text{SnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	0.006	1040	0.06
$\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	0.010	1670	0.06
	Pb^{2+}	0.009	1750	0.05
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	0.112	324	3.63
	Pb^{2+}	0.105	480	2.30
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	0.065	462	1.47
	Pb^{2+}	0.063	704	0.94
$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	0.025	399	0.66
	Pb^{2+}	0.020	593	0.35

где $\bar{u}_i$ — подвижность i -иона в фазе оксигидрата, $\text{м}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$; σ — удельная электропроводность оксигидрата, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$; F — постоянная Фарадея, $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$; X_i — объемная концентрация i -иона в фазе оксигидрата, $\text{г}\cdot\text{экв}\cdot\text{м}^{-3}$.

Зависимости удельной электропроводности системы оксигидрат—раствор от электропроводности равновесного раствора CuCl_2 приведены на рисунке, из которого видно, что с увеличением степени разбавления раствора проводимость оксигидратов выходит на предельное значение. Экстраполяцией полученных зависимостей на ось ординат получали предельные значения удельной электропроводности, которые использовали для расчета значений подвижности. Следует отметить, что предельные значения удельной проводимости двойных оксигидратов выше, чем индивидуальных. Наибольшим значением удельной электропроводности в ионной форме обладает оксигидрат $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Как видно из представленных зависимостей, двойные оксигидраты обладают хорошей электропроводностью даже в сильно разбавленных растворах.

Эффективные подвижности ионов Cd (II), Cu (II), Pb (II) приведены в таблице. Из нее следует, что адсорбционная способность изучаемых

материалов к ионам свинца выше, чем к ионам меди. Необходимо отметить высокие транспортные характеристики именно двойных оксигидратов. Согласно полученным данным, подвижность двухзарядных ионов возрастает в ряду:



РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження транспортних властивостей неорганічних йонообмінних матеріалів на основі оксигідратів Al, Zr, Sn, Ti у відношенні до йонів Cd (II), Cu (II), Pb (II). Виміряно значення питомої електропроводності індивідуальних та подвійних матеріалів, які містять адсорбовані йони Cd (II), Cu (II), Pb (II). Знайдено, що в сильно розведених розчинах подвійні оксигідрати є більш електропровідними, чим індивідуальні. Ефективні рухливості йонів Cd (II), Cu (II), Pb (II) у подвійних оксигідратах є у 5—10 разів вище, ніж у індивідуальних.

SUMMARY. It was studied some transport properties of inorganic ion-exchangers. It was obtained conductivity of simple and double hydroxide materials in relation to adsorbed ions of cadmium, copper and lead according to resistance measurements. It was shown that double hydroxide materials have higher conductivity than simple ones and keep such even in very diluted solutions. It was calculated effective mobility of Cd (II), Cu (II), Pb (II) on ion-exchangers based on Al, Zr, Sn, Ti.

1. Katz W.E. // Ultrapure Water. -1999. -16. -P. 52—57.
2. Шапошник В.А., Григорчук О. В. // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. хим., биол. -2000. -С. 13—19.
3. Koene L., Janssen L.J.J. // Electrochim. Acta. -2001. -47, № 5. -P. 695—703.
4. Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J. // J. Appl. Electrochem. -2002. -32, № 1. -P. 1—10.
5. Мальцева Т. В., Василюк С.Л., Котвицкий А.Г., Каздобин К.А. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 5. -С. 450—458.
6. Lackovic K, Angove M. J., Wells J. D., Johnson B.B. // J. Colloid and Interface Sci. -2003. -257, № 2. -P. 312—318.
7. Comninellis C., Pulgarin C. // J. Appl. Electrochem. -1993. -№ 23. -P. 108—112.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ — ФАКТОР СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА В ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Определена как каталитическая активность анодных оксидных соединений кобальта на модельной реакции разложения пероксида водорода. Величина константы скорости реакции в присутствии различных образцов составляет $(1-5) \cdot 10^{-4}$, что на порядок выше, чем у образцов, полученных химическим способом. Наиболее активны образцы, содержащие большее количество гидроксидных групп.

Многочисленные работы в области электрокатализа направлены на прогнозируемый выбор веществ, обладающих каталитическим действием на скорость ряда реакций. Выбор таких материалов сложен, так как каталитическая активность соединений зависит от многих факторов, в основном структурных — строения и состава соединения, размера частиц, пористости материала, наличия дефектов в кристаллической решетке и др. [1], что и объясняет отсутствие единого критерия выбора соответствующего материала.

О свойствах оксидных соединений кобальта, как и многих других, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, можно судить по их каталитической активности в модельной реакции разложения пероксида водорода. Эта реакция удобна тем, что она протекает в водных растворах при комнатной температуре [2]. Цель работы — оценка каталитической активности различных образцов оксида кобальта, полученных электрохимическим методом в результате окисления на аноде Co^{2+} применительно к катодному материалу тонкопленочного химического источника тока.

Образцы были получены из фторсодержащих электролитов с различным содержанием фтор-иона. Такие электролиты позволяют управлять скоростью химических и электрохимических процессов на границе электрод/электролит. В результате химический состав анодных оксидных соединений можно регулировать достаточно просто и воспроизводимо. Количественный состав оксидных соединений кобальта был определен с помощью атомно-абсорбционного, термогравиметрического методов анализов и ИК-спектроскопии. Каталитическую активность оксидных соединений кобальта в реакции разложения пероксида водорода определяли в виде константы скорости этой реакции газометрическим методом при температурах 25, 30, 35, 40 °С [3] по уравнению: $W = K \cdot c^n$, где W — скорость ре-

акции, K — константа скорости реакции, n — порядок реакции.

Константу скорости реакции вычисляли по тангенсу угла наклона в координатах $\lg \Delta c(\text{H}_2\text{O}_2)$ — τ . Убыль концентрации пероксида водорода вследствие его разложения определяли по уравнению:

$$c = c_0 \cdot \frac{P \cdot V_0}{V_s},$$

где c — концентрация пероксида водорода в начальный момент времени, c_0 — начальная концентрация пероксида водорода, P — нормальное давление, V_0 — объем газа (кислорода), приведенный к нормальным условиям в данный момент времени, V_s — общий объем газа, выделившийся за время эксперимента.

Скорость электрохимических процессов восстановления с участием оксидных соединений кобальта определялась методом вольтамперометрии в протонных электролитах (1 М КОН) с помощью потенциостата ПИ-50.1. Скорости сканирования потенциала составляли $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Применялась трехэлектродная ячейка; рабочим электродом являлась запresseованная в полиэтилен платина ($S=0.16 \text{ см}^2$) с нанесенной на нее пленкой оксидных соединений кобальта толщиной 6—7 мкм из электролитов, состав которых приведен в таблице. Из представленных данных следует, что общее содержание кобальта увеличивается по мере повышения концентрации фтор-иона в электролите. По данным ДТГ и ИК-спектров, наряду с этим возрастает количество воды (кристаллизационной, химически и физически сорбированной) и OH^- группы. Наблюдается четкая корреляция константы скорости разложения пероксида водорода с количеством OH^- групп в составе соединений (таблица). По данным логарифма констант скорости разложения пероксида водорода на оксидных соединениях кобальта от обратной температуры была определена энергия активации этого процесса. Значения констант ско-

Состав оксидных соединений кобальта в зависимости от условий получения и значений констант скорости процесса их разложения при различных температурах

Образец	Состав электролита, г·л ⁻¹		Состав оксидного соединения кобальта, % мас.				K, моль·с ⁻¹ ·10 ⁴ при t, °C				E _a , кДж·моль ⁻¹
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	NH ₄ F	Co	O	OH ⁻	H ₂ O _{общ} *	25	30	35	40	
1	10	20	44.7	28.8	8.3	18.2	1.02	1.09	1.65	2.1	51.7
2	10	25	47.2	27.9	9.5	15.4	1.27	1.53	2.01	3.65	29.6
3	10	30	45.1	30.9	10.4	13.6	2.19	2.7	2.88	5.1	21.3
4	10	40	42.2	35.3	12.0	10.5	3.3	5.1	5.4	5.8	11.6

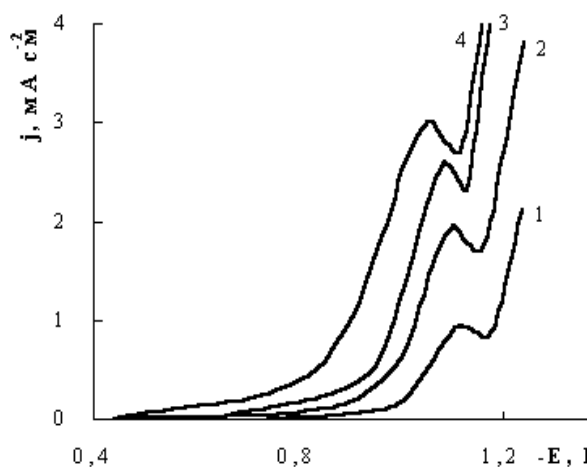
* Общее содержание кристаллизационной и сорбированной воды.

рости процесса разложения пероксида водорода при различных температурах и их энергии активации приведены в таблице.

Полученные количественные данные позволяют сделать вывод о наиболее активных исследованных образцах. Наименьшая энергия активации процесса характерна для образца 4, который получен из электролита с максимальной в данных исследованиях концентрацией фтор-иона. Ему присуще наибольшее количество гидроксидных групп и, естественно, максимальное значение константы скорости процесса разложения пероксида водорода. В этой реакции активность соединения определяется природой и силой его активных центров [4]. Обычно высокая протонная кислотность уменьшается по мере дегидратации соединения, то есть уменьшения количества гидроксидных групп. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что носителями активного водорода на оксидном катализаторе и являются OH⁻-группы. Этот вывод подтверждают результаты поляризационных измерений (рисунок).

Они показали, что наиболее электрохимически активными образцами являются те, которые в своем составе содержат большее количество гидроксидных групп и характеризуются наименьшей величиной энергии активации: образец 4 восстанавливается в более электроположительной области потенциалов. Согласно данным поляризационных зависимостей, исследованные образцы располагаются в следующем порядке — 4>3>2>1, симбатно с наличием в этих же образцах гидроксидных групп.

Таким образом, первоначальный количественный анализ оксидно-гидроксидных соединений позволяет определить наиболее каталитиче-



Поляризационные кривые электровосстановления оксидных соединений кобальта, полученных из электролитов различного состава. Номер кривой соответствует номеру образца в таблице. Содержание гидроксидных групп: 1 — 8; 2 — 9; 3 — 10; 4 — 12.

ски активное соединение даже без проведения специальных исследований, в том числе без определения константы скорости пероксида водорода и выбрать наиболее активное соединение в качестве катодного материала для химического источника тока.

РЕЗЮМЕ. Визначено каталітичну активність анодних оксидних сполук кобальту на модельній реакції розкладу пероксиду водню. Величина константи швидкості реакції становить $(1\text{—}5)\cdot 10^{-4}$, що є на порядок вище, ніж для зразків, отриманих хімічним способом. Найактивнішими зразками є ті, які містять більшу кількість гідроксидних груп.

SUMMARY. It is determinated catalytical activity of anodic cobalt oxide compounds by the model reaction

of the hydrogen peroxide decomposition process. The value of a constant of speed of reaction at the presence of various samples makes $(1-5) \cdot 10^{-4}$, that the order is higher, than at the samples received in the chemical way. The most active samples are containing a lot of hydroxide groups.

1. Киселев Е. С., Патрушева Т. Н. // Современные

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

проблемы радиоэлектроники: Сб. науч. тр. -Красноярск: ЧПЦКГУ, 2003. -С. 376—378.

2. Jiang Rongzhong, Don Shaojun. // J. Electrochem. Soc. -1992. -139, № 10. -Р. 2751—2755.
3. Kanungo S.V., Parida K.M., Sant B.R. // Electrochim. Acta. -1981. -26, № 8. -Р. 1157—1167.
4. Спужакина А.А., Костова Т.Х. и др. // Кинетика и катализ. -1994. -35, № 6. -С. 924—927.

Поступила 25.07.2005

УДК 541.138.2

С.В. Бык, О.Л. Берсирова

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА $K[Ag(CN)_2]$

Исследовано анодное поведение серебра в растворе комплекса $K[Ag(CN)_2]$. На основании полученных данных сделано предположение, что полная пассивация серебра в этом растворе происходит за счет образования плотного пассивного слоя Ag_2O с полупроводниковыми свойствами.

Интерес к изучению поведения серебра в растворах электролитов, не содержащих свободного цианида, обусловлен все возрастающим вниманием к экологически безопасным методам производства. Нестабильность работы этих электролитов проявляется в пассивировании анодов и неспособности сохранять рабочие характеристики при длительной эксплуатации. Попытки устранить пассивацию с помощью добавок к раствору $K[Ag(CN)_2]$ роданистых солей не дали положительных результатов. Хотя пассивация и была устранена, но при эксплуатации такого электролита происходило накопление роданистого комплекса, что приводило к ухудшению качества осадков [1, 2]. Как отмечается в работе [3], явление пассивации наблюдалось и в цианистых растворах.

Электролит на основе комплекса $K[Ag(CN)_2]$, стойкость которого обеспечивается наличием боратно-фосфатно-карбонатного (БФК) буфера большой емкости, является одним из наиболее перспективных в замене цианистых электролитов для функциональных покрытий. Из него получают качественные осадки серебра, которые по некоторым характеристикам превосходят покрытия, полученные из других известных электролитов серебрения. Недостатком такого электролита является пассивация анодов, поэтому его используют лишь с применением нерастворимых

анодов, что приводит к частой корректировке по содержанию серебра.

Для устранения пассивации анодов необходимо знание механизма и кинетики этого процесса. Настоящая работа посвящена исследованию анодного поведения серебра в растворах комплекса $K[Ag(CN)_2]$.

Исследования проводили в стеклянной термостатируемой трехэлектродной ячейке ЯСЭ-3, используя потенциостат ПИ 50-1.1. Поляризационные кривые регистрировали с помощью самописца ЛКД 4-003. Рабочим электродом служила пластинка серебра марки Сr999 площадью 1 см^2 . Перед каждым опытом электрод обезжиривали, травили в азотной кислоте, промывали в дистиллированной воде. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, соединенный с рабочим раствором с помощью солевого моста и капилляра Луггина. Растворы $K[Ag(CN)_2]$ и КОН готовили на основе реактивов марки х.ч. и дистиллированной воды.

В растворах БФК электролита серебрения при использовании серебряных анодов наблюдалась их полная пассивация. В процессе исследования было выяснено, что пассивация обусловлена присутствием комплекса $K[Ag(CN)_2]$. Поэтому дальнейшие исследования проводили в растворе комплексной соли и сравнивали с поведением серебра в других растворах. Специфика

© С.В. Бык, О.Л. Берсирова, 2006

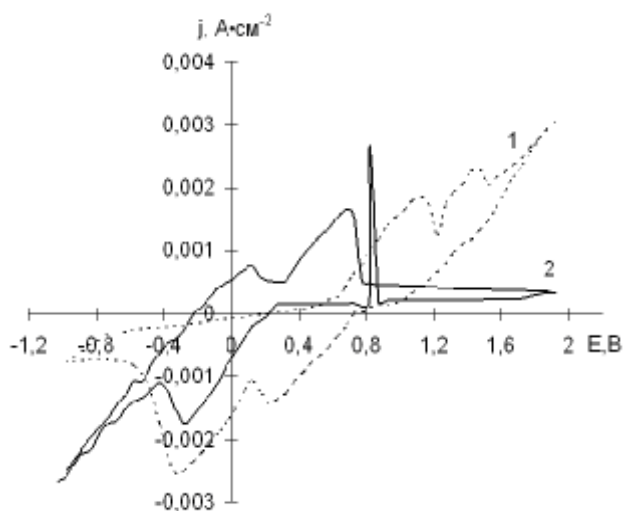


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы серебряного электрода в 0,125 М растворах КОН (1) и $K[Ag(CN)_2]$ (2) при 25 °С ($\nu = 25 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$).

пассивации серебра в растворе комплексной соли заключалась в образовании плотного пассивного слоя, отсутствии на анодных кривых перехода в транспассивное состояние. Чтобы выяснить, какую природу имеет пассивация в данном случае: образование фазового оксида, солевой пленки — $AgCN$ или оксидно-солевой пленки, были изучены анодные поляризационные кривые и циклические вольтамперограммы в растворах $K[Ag(CN)_2]$ и KOH .

На рис. 1 приведены циклические вольт-амперные кривые, полученные на серебре в растворах KOH и $K[Ag(CN)_2]$. В растворе KOH на циклической кривой наблюдаются два анодных и два катодных пика, которые, по всей видимости, соответствуют образованию Ag_2O , AgO и их последующему восстановлению (кривая 1). Это предположение согласуется с данными авторов работы [4]. На поверхности пленки оксида серебра черного цвета при соответствующем потенциале поляризации наблюдается выделение кислорода. На циклической вольтамперограмме, полученной в растворе соли $K[Ag(CN)_2]$, также наблюдаются анодные и катодные пики (кривая 2). После катодной поляризации на обратном ходе кривой первый анодный пик соответствует растворению серебра по реакции $Ag + CN^- \rightarrow AgCN + e^-$ [5]. На стационарной анодной поляризационной кривой этот пик отсутствует, так как равновесный потенциал серебра положительнее и составляет 0,2 В. Свободный цианид, необходимый для прохождения этой реакции, образуется

вследствие разряда на катоде комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$. Вторым анодным пиком, очевидно, соответствует образованию Ag_2O . После образования оксида дальнейших процессов не наблюдается, величина анодного тока постоянно уменьшается. На обратном ходе кривой, после анодной поляризации, в области потенциалов образования оксида наблюдается пробы анодного тока, величина которого во много раз превышает ток пассивации. На катодной кривой наблюдается лишь один пик, соответствующий восстановлению оксида серебра, после которого идет разряд комплекса.

Вольт-амперные характеристики серебра, покрытого оксидной пленкой в растворе соли $K[Ag(CN)_2]$, сходны с таковыми полупроводниковых диодов. Низкой проводимостью пленки при анодной поляризации объясняется отсутствие дальнейшего окисления серебра и выделения кислорода. Серебро, покрытое пассивной пленкой, проявляет вентильный эффект, создавая сопротивление прохождению анодного тока. Подобный эффект обнаружен также для серебра в растворах хлоридов и бромидов.

Наложение постоянного анодного тока приводило к задержке потенциала на некотором значении, пропорциональном приложенному току. После полного покрытия поверхности серебра пассивной пленкой, имеющей большое сопротивление, наблюдался стремительный рост потенциала. По плотности тока и времени до полного покрытия пассивной пленкой рассчитана минимальная толщина пленки оксида, необходимая для полной пассивации, она составляет 10 нм (рис. 2).

Предполагается, что пассивация анода в растворе $K[Ag(CN)_2]$ обусловлена образованием тонкой пассивной пленки Ag_2O , полупроводниковые свойства которой, вероятно, вызваны выталкиванием электролита из пор согласно электроос-

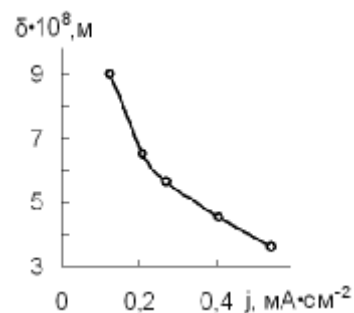


Рис. 2. Зависимость минимальной толщины пассивного слоя от плотности тока в растворе $K[Ag(CN)_2]$ (60 г/л).

мотическому эффекту. Существенное влияние на образование полупроводниковой пленки, по-видимому, оказывают цианид-ионы, присутствующие в растворе.

РЕЗЮМЕ. Досліджено анодну поведінку срібла у розчині комплексу $K[Ag(CN)_2]$. На основі отриманих даних зроблено припущення, що повна пасивація у цьому розчині відбувається за рахунок утворення суцільного шару Ag_2O з напівпровідниковими властивостями.

SUMMARY. Investigation data of silver anodic behavior in the $K[Ag(CN)_2]$ solution was made in the present paper. On the basis of polarization curves there was a

hypothesis of compact Ag_2O film formation with semiconductor properties.

1. Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Гальваническое золочение, серебрение и палладирование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. - М.: Радио и связь, 1981.
2. Янкаускас Т.Ю., Скучас В.Ю., Кайкарис В.А. // Журн. прикл. химии. -1972. -**45**, № 12. -С. 2747, 2748.
3. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. -М.: Машиностроение, 1979.
4. Видович Г.Л., Лейкис Д.И., Кабанов Б.Н. Докл. АН СССР. -1962. -**142**. -С. 109—112.
5. Krastev I., Zielonka A., Nakabayashi S., Inokuma K. // J. Appl. Electrochem. -2001. -**31**. -P. 1041—1047.

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

Поступила 17.06.2005