

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 80
ноябрь
2014

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., АСАУЛА В.М., ВОЛКОВ С.В. Синтез і оптичні властивості рідкокристалічних нанокомпозитів каприлату кадмію з гетеронаночастинками сульфідів і селенідів кадмію 3
- ГЕРАСИМЧУК А.І., ЖЕЛЕЗНОВА Л.І., РОГОВЦОВ О.О., ТРУНОВА О.К. Молекулярне проектування процесів осадження наноструктур кобальту на поверхню карбонових мікро- і нанооб'єктів 9
- ХАЛЯВКА Т.О., ЦИБА М.М., КАМИШАН С.В., КАПШУС Є.І. Фотокаталітична активність діоксиду титану, модифікованого титаном барію 14
- ГРИЦЕНКО Л.М., ЗАДЕРКО О.М., БЕЗУГЛА Т.М., ВАКАЛЮК А.В., МІСЦАНЧУК О.В., ДЮК В.Є. Фізико-хімічні властивості хлорованого та амінованого активованого вугілля 19
- ПЕРЕПЕЛИЦЯ О.П., БОНДАР А.А., КРОНИКОВСЬКИЙ О.І. Взаємодія фториду натрію і середніх молібдатів РЗЕ 24

Електрохімія

- ПІРСЬКИЙ Ю.К., КРУПЕННИКОВА О.С., ПАНЧИШИН Т.М., ІВАНЕНКО І.М., ДОНЦОВА Т.А. Катодні композиційні електрокаталізатори відновлення кисню на основі вуглецевих нанотрубок і Ni-Co шпінелі, модифікованої сріблом 26
- ВОРОБЕЦЬ В.С. Визначення селену (IV) на TiO_2 -Au-електродах методом анодної інверсійної вольтамперометрії 31
- МИРОНЮК І.Є., КРУГЛЯК О.С., ШАПОВАЛ Г.С. Латеральні взаємодії при адсорбції деяких амінокислот на мідному та платиновому катодах 35

Хімія високомолекулярних сполук

- КОСЯНЧУК Л.Ф., ІГНАТОВА Т.Д., АНТОНЕНКО О.І., ВОРОНЦОВА Л.О., БАБІЧ О.В., ШУМСЬКИЙ В.П. Вплив молекулярної маси олігоєфірного блока і співвідношення компонентів на процес формування напів-ВПС поліуретан/поліметилметакрилат 42
- КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., ДМИТРИЄВА Т.В., РЯБОВ С.В., БОРТНИЦЬКИЙ В.І., КРИМОВСЬКА С.К., КЕРЧА Ю.Ю. Вплив металокомплексів хітозану на деградабельні властивості поліетилену 52
- ГУБИНА А.В., ДМИТРИЄВА Т.В., БОРТНИЦЬКИЙ В.І., НЕСТЕРЕНКО Г.М., БРОВКО О.О. Синтез і термічні властивості плівок на основі ксантану та лимонної кислоти 56

Інформація. Хроніка

- Неорганічна хімія в Україні — сьогодення і перспективи 62

Содержание

Неорганическая и физическая химия

МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., АСАУЛА В.Н., ВОЛКОВ С.В. Синтез и оптические свойства жидкокристаллических нанокомпозитов каприлата кадмия с гетеронаночастицами сульфида и селенида кадмия	3
ГЕРАСИМЧУК А.И., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., РОГОВЦОВ А.А., ТРУНОВА Е.К. Молекулярное проектирование процессов осаждения наноструктур кобальта на поверхность углеродных нанотрубчатых и алмазоподобных микро- и нанообъектов	9
ХАЛЯВКА Т.А., ЦЫБА И.И., КАМЫШАН С.В., КАПИНУС Е.И. Фотокаталитическая активность диоксида титана, модифицированного титанатом бария	14
ГРИЩЕНКО Л.Н., ЗАДЕРКО А.Н., БЕЗУГЛАЯ Т.Н., ВАКАЛЮК А.В., МИСЧАНЧУК А.В., ДИЮК В.Е. Физико-химические свойства хлорированного и аминированного активированного угля	19
ПЕРЕПЕЛИЦА А.П., БОНДАРЬ А.А., КРОНИКОВСКИЙ О.И. Взаимодействие фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ	24

Электрохимия

ПИРСКИЙ Ю.К., КРУПЕННИКОВА О.С., ПАНЧИШИН Т.Н., ИВАНЕНКО И.Н., ДОНЦОВА Т.А. Катодные композиционные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе углеродных нанотрубок и Ni-Co шпинели, модифицированной серебром	26
ВОРОБЕЦ В.С. Определение селена (IV) на TiO_2 -Au-электродах методом анодной инверсионной вольтамперометрии	31
МИРОНЮК И.Е., КРУГЛЯК О.С., ШАПОВАЛ Г.С. Латеральные взаимодействия при адсорбции некоторых аминокислот на медном и платиновом катодах	35

Химия высокомолекулярных соединений

КОСЯНЧУК Л.Ф., ИГНАТОВА Т.Д., АНТОНЕНКО О.И., ВОРОНЦОВА Л.А., БАБИЧ О.В., ШУМСКИЙ В.Ф. Влияние молекулярной массы олигоэфирного блока и соотношения компонентов на процесс формирования полу-ВПС полиуретан/полиметилметакрилат	42
КОБЫЛИНСКИЙ С.М., ДМИТРИЕВА Т.В., РЯБОВ С.В., БОРТНИЦКИЙ В.И., КРЫМОВСКАЯ С.К., КИРЧА Ю.Ю. Влияние металлокомплексов хитозана на деградебельные свойства полиэтилена	52
ГУБИНА А.В., ДМИТРИЕВА Т.В., БОРТНИЦКИЙ В.И., НЕСТЕРЕНКО Г.М., БРОВКО А.А. Синтез и термические свойства пленок на основе ксантана и лимонной кислоты	56

Информация. Хроника

Неорганическая химия в Украине — в настоящем и перспективе	62
--	----

УДК 54.057 + 538.958: 544.25:54-38:546.48:5465./..24(-022.532)

Т.А.Мирная, Г.Г.Яремчук, В.Н.Асаула, С.В.Волков

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ КАПРИЛАТА КАДМИЯ С ГЕТЕРОНАНОЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА И СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Представлены результаты по получению оптических нанокompозитных стекол каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdS+CdSe типа ядро/оболочка, синтезированных путем соосаждения серо- и селенсодержащих прекурсоров непосредственно в ионном жидкокристаллическом расплаве каприлата кадмия. Морфология наночастиц исследована методом электронной просвечивающей микроскопии. Методами оптической и флуоресцентной спектроскопии изучено влияние состава халькогенидных гетеронаночастиц на оптические свойства нанокompозитов.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время большое внимание исследователей уделяется созданию оптических нанокompозитных материалов с гетеронаночастицами полупроводниковых халькогенидов металлов типа ядро/оболочка [1]. Контролируя строение сложных полупроводниковых наночастиц, можно изменять их электронную структуру, и, тем самым, регулировать их оптические свойства, например, смещая положение края полосы поглощения. Так, при увеличении толщины оболочки гетеронаночастицы относительно её ядра происходит сдвиг полос поглощения и эмиссии в красную область спектра [2]. Создание композитов с гетеронаночастицами позволяет значительно улучшить эффективность и стабильность их люминесценции. Это может иметь практическое значение для создания лазерных светодиодов и элементов солнечных батарей [3], а также оптически активных материалов [4].

Для синтеза композитов, содержащих полупроводниковые гетеронаночастицы состава CdS+CdSe, в последнее время активно используют разные структурированные среды, в частности, и жидкокристаллические (ЖК) матрицы [5, 6]. Особый интерес представляют ионные жидкие кристаллы алканоев металлов, поскольку они не только позволяют синтезировать различные наночастицы заданного размера и формы, но и, вследствие их выраженной склонности к формированию мезоморфных стекол, создавать новые оптические материалы [7].

Данная работа посвящена синтезу гетеронаночастиц типа ядро/оболочка состава CdS+

+CdSe в термотропном жидкокристаллическом расплаве каприлата кадмия, созданию нанокompозитных стекол на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdS+CdSe, а также исследованию оптических и флуоресцентных свойств полученных нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтез гетеронаночастиц халькогенидов кадмия осуществлялся в мезофазе каприлата кадмия одно- или двухстадийными способами. Каприлат кадмия формирует мезофазу (смектик А) в интервале температур 98–165 °С и способен к переохлаждению с образованием при комнатной температуре стекла, имеющего смектическую бислоистую структуру [8].

Одностадийный способ получения нанокompозитов с гетеронаночастицами CdSe + CdS заключается в следующем. Реакционную смесь каприлата кадмия с тио- и селеномочевинной выдерживали при 100 °С (температуре существования мезофазы) в течение 1 ч. Как было показано ранее [9, 10], это время является оптимальным для завершения реакции между матричными катионами кадмия и халькогенид-содержащими прекурсорами. Суммарная концентрация тио- и селеномочевины составляла 4 % мол., но варьировалось их соотношение, а, следовательно, и соотношение сульфид- и селенид-ионов ($xS^{-2} + (4-x)Se^{-2} = 4\%$ мол.). Гомогенизация реакционной смеси осуществлялась барботированием аргона. Затем расплав охлаждали до комнатной температуры. При этом получали стеклообразный мезоморфный композит с общим содержанием халь-

когенидных наночастиц ~4% мол. С увеличением содержания CdSe относительно содержания CdS изменялась окраска стекол от светло-желтой до светло-оранжевой.

Другим вариантом синтеза гетеронаночастиц CdSe + CdS является двухстадийный способ, заключающийся в получении нанокompозита каприлата кадмия с CdS согласно методике [9], а затем введением в расплав этого нанокompозита селеномочевинны. Далее полученная смесь выдерживалась при температуре 100 °С в течение 1 ч. Гомогенизация реакционной смеси осуществлялась барботированием аргона. При охлаждении до комнатной температуры получали стеклообразный мезоморфный композит с содержанием наночастиц CdS ~2 и CdSe ~2 % мол.

Морфологию наночастиц изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1230 ($U=100$ кВ). Электронные спектры поглощения записывали в диапазоне 250—800 нм на спектрофотометре Perkin Elmer UV/VIS Lambda 35. Использовали кварцевые кюветы с толщиной 40 мкм. Спектры флуоресценции регистрировали в диапазоне 300—700 нм с помощью спектрофотометра Perkin Elmer LS 55. Источник света — ксеноновая (Xe) дуговая лампа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В случае образования полупроводниковых наночастиц ядро/оболочка возникают электронные гетеропереходы с соответствующей пространственной локализацией носителей заряда, которая зависит от размера наноструктур. Варьируя размер ядра или оболочки, можно контролировать тип пространственной локализации [1]. Для структур состава CdS/CdSe увеличение толщины CdSe-оболочки сопровождается сжатием CdS-ядра, при этом происходит уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны, что приводит к длинноволновому сдвигу максимума полосы экситонного поглощения. Для наночастиц типа ядро/оболочка основные деформации приходится на область ядра. Сжатие ядра на несколько процентов вызывает изменение электронной структуры материала на десятки и даже сотни миллиэлектронвольт, при этом наблюдается длинноволновый сдвиг полосы экситонного поглощения от нескольких до десятков нанометров.

В тех случаях, когда происходит частичное покрытие одного полупроводника атомами другого, на спектрах поглощения возможно при-

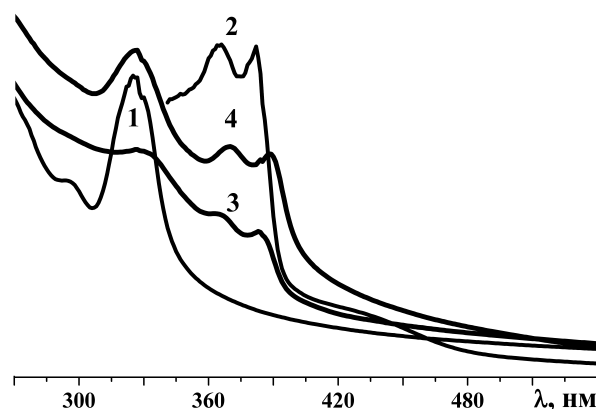


Рис. 1. Спектры поглощения мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с индивидуальными наночастицами CdS (1), CdSe (2) и гетеронаночастицами CdSe/CdS (3) и CdS/CdSe (4).

существование нескольких полос поглощения, которые относятся к разным компонентам гетеронаночастицы [11].

Ранее нами получены и изучены оптические свойства (оптическое поглощение и флуоресценция) нанокompозитов с индивидуальными наночастицами CdS и CdSe. Было показано, что образуются сфероподобные наночастицы CdS [12] и пластинчатые наночастицы CdSe [13].

На рис. 1 представлены спектры поглощения мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с индивидуальными наночастицами CdS и CdSe, а также с гетеронаночастицами CdS + CdSe, полученными разными способами. Как видно из рисунка, нанокompозиты с индивидуальными наночастицами CdS сферической формы [12] характеризуются экситонным поглощением при 326 нм, а нанокompозиты с наночастицами CdSe анизотропной пластинчатой формы [13—15] имеют двойную полосу поглощения с максимумами при 365 и 382 нм.

Независимо от способа синтеза нанокompозитов с гетеронаночастицами CdS + CdSe, их спектры экситонного поглощения характеризуются наличием выраженного коротковолнового одиночного максимума и менее выраженного длинноволнового двойного максимума (рис. 1). При этом первый максимум можно отнести к поглощению экситонов наночастицами CdS, а другой — наночастицами CdSe.

В случае одностадийного синтеза происходит образование гетеронаноструктур CdSe/CdS

(I), где в качестве ядра выступают нанопластинки CdSe, а покрытием — наночастицы CdS.

Длина волны максимума экситонного поглощения (λ) индивидуальных и смешанных наночастиц CdS и CdSe типа ядро/оболочка, синтезированных одностадийным (I) и двухстадийным (II) способами, приведена ниже:

	I.CdSe/CdS			II.CdS/CdSe		
Тип наночастиц	CdS	CdS	CdSe	CdS	CdSe	CdSe
Длина волны, нм	326	330	364, 384	326	370, 388	365, 382

Как следует из приведенного выше и рис. 1 (кривая 3), все полосы спектра поглощения гетеронаночастиц обнаруживают сдвиги их максимумов и значительное уширение относительно полос спектров поглощения индивидуальных наночастиц. Соотношение полос двойного максимума изменяется, что является следствием уменьшения силы осциллятора. Это происходит из-за уменьшения поверхностной энергии в результате модификации поверхности наночастиц CdSe наночастицами CdS. Но покрытие это, по-видимому, неполное, что приводит к возникновению полосы с максимумом при 330 нм. Такой формой спектра поглощения может характеризоваться гетероструктура типа ядро/корона, где в роли ядра выступают нанопластинки селенида кадмия, а наночастицы сульфида кадмия покрывают нанопластинки только в латеральном направлении [11, 16].

Из представленных данных и рис. 1 (кривая 4) видно, что для композитов с гетеро- и наночастицами (II), полученных двухстадийным способом, происходит длинноволновый сдвиг максимумов двоякой полосы поглощения относительно их положения для нанокомпозитов, содержащих индивидуальные наночастицы CdSe. При этом в целом сохраняется форма и соотношение интенсивностей максимумов полосы поглощения, характерной для наночастиц CdSe. Кроме того, можно наблюдать сохранение положения и незначительное уширение полосы первого максимума полосы поглощения нанокомпозита с гетеронаночастицами CdS/CdSe относительно полосы поглощения нанокомпозита с индивидуальными наночастицами CdS. На основании изложенного можно сделать предположение, что предварительно сформированные наночастицы CdS покрываются наночастицами CdSe, в

результате чего появляются полосы в области 370, 388 нм. Поскольку покрытие неполное, это приводит к возникновению полосы, характерной для индивидуальных наночастиц CdS.

Спектр возбуждения флуоресценции гетеронаночастиц I (рис. 2) характеризуется полосой с двумя максимумами при $\lambda \approx 340$ и 375 нм, первый из которых связан с экситонами CdS, а второй — с CdSe, что соответствует структуре гетеронаночастицы, когда ядром выступают нанопластинки CdSe, а покрытием — CdS. В то же время полоса на спектре возбуждения флуоресценции гетеронаночастиц II имеет только один максимум при $\lambda = 380$ нм, что подтверждает образование гетеронаночастиц с ядром из CdS и оболочки из CdSe в случае двухстадийного синтеза.

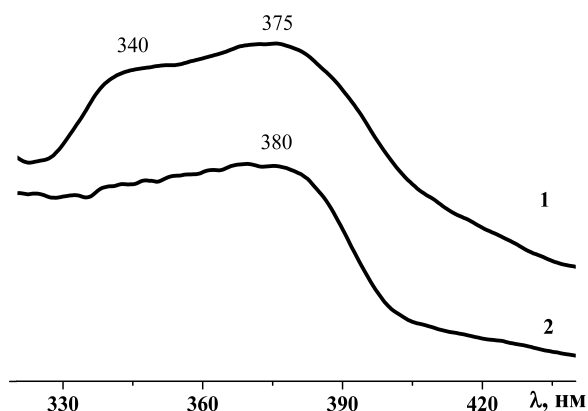


Рис. 2. Спектры возбуждения флуоресценции мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdSe/CdS (1) и CdS/CdSe (2).

Изучение спектров флуоресценции нанокомпозитов с гетеронаночастицами I и II показало следующее. Как и в случае с индивидуальными наночастицами CdSe, спектры эмиссии композитов с гетеронаночастицами характеризуются коротковолновой и длинноволновой флуоресценцией (рис. 3). Максимум узкой экситонной полосы для индивидуальных наночастиц наблюдается при $\lambda = 390$ нм, максимумы коротковолновой области эмиссии для гетеронаночастиц I и II равны 393 и 398 нм, при этом Стоксов сдвиг составляет 3 и 8 нм, что соответствует сдвигам максимумов полос поглощения. Как видно из рис. 3, коротковолновые полосы 2 и 3 практически идентичны по форме, тогда как кривая 1 не симметрична, при этом полуширина полос составляет

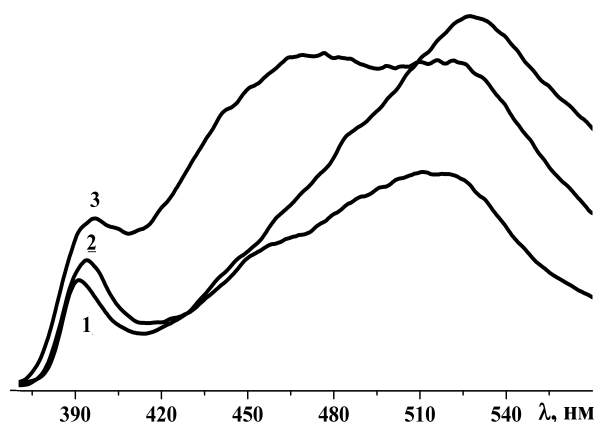


Рис. 3. Спектры флуоресценции мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с индивидуальными наночастицами CdSe (1) и гетеронаночастицами CdSe/CdS (2), CdS/CdSe (3).

12, 16 и 21 нм соответственно. Незначительное уширение полосы экситонной флуоресценции для гетеронаночастиц I и значительное — для гетеронаночастиц II свидетельствуют о том, что в первом случае наночастицы CdSe выступают в роли ядра, а во втором — оболочки. Широкая область длинноволновой эмиссии для нанокомпозитов с наночастицами CdSe (рис. 3, кривая 1) соответствует рекомбинации носителей заряда на поверхности наночастицы. Наличие длинноволновых участков эмиссии для нанокомпозитов с гетеронаночастицами обусловлено обменными взаимодействиями между оболочкой и ядром (рис. 3, кривые 2 и 3).

Интенсивная экситонная полоса для гетеронаночастиц I (CdSe/CdS) обусловлена локализацией дырок в ядре гетероструктуры. Поскольку энергия связывания экситона в таких ультрамалых частицах очень велика, электрон следует за дыркой в ядро CdSe, где и происходит электрон-дырочная рекомбинация. В работах [11, 16] отмечено, что для структур CdSe/CdS флуоресценция характеризуется слабым красным смещением эмиссии (< 10 нм), в то же время для структур CdS/CdSe флуоресценция характеризуется сильным красным смещением (≥ 10 нм) [2, 4].

Таким образом, можно утверждать, что в зависимости от условий

синтеза (одно- или двухстадийный способ) в жидкокристаллических матрицах на основе каприлата кадмия можно осуществлять синтез разных наноструктур, где наночастицы CdSe могут выступать в роли как ядра, так и оболочки, при этом внося основной вклад в эмиссию гетеронаночастиц.

Композиты на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами I и II, CdSe/CdS и CdS/CdSe, были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Как видно на рис. 4,а, частички имеют неправильную сплюснутую форму с однородной тональностью. На рис. 4,б показаны частички неправильной сферической формы с более контрастной тональностью — темным центром и светлой окружностью.

В первом случае форма и окраска могут быть объяснены превалирующим латеральным ростом оболочки CdS на пластинчатых CdSe, при этом неправильность формы обусловлена как неоднородностью роста самой оболочки, так и, возможно, неправильной формой самой пластинки CdSe вследствие неоднородности ее формирования. Во втором случае форма и окраска, вероятно, обусловлены ростом оболочки CdSe на сферических CdS, при этом неправильность формы вызвана неоднородностью роста оболочки, а контрастность возникает из-за наложения частичек.

Нами было изучено влияние состава (мольного соотношения компонентов) на спектральные характеристики полученных гетеронаночастиц. На рис. 5 представлены спектры поглощения мезоморфных композитов с гетеронаночастицами CdSe/CdS в зависимости от соотноше-

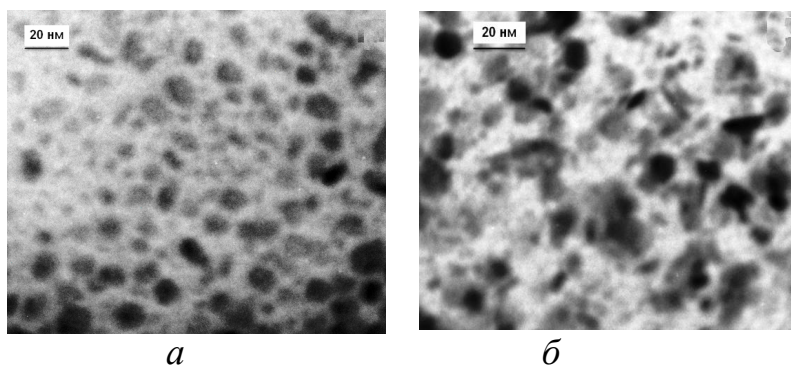


Рис. 4. ПЭМ-изображения мезоморфных стеклообразных композитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdSe/CdS (а) и CdS/CdSe (б).

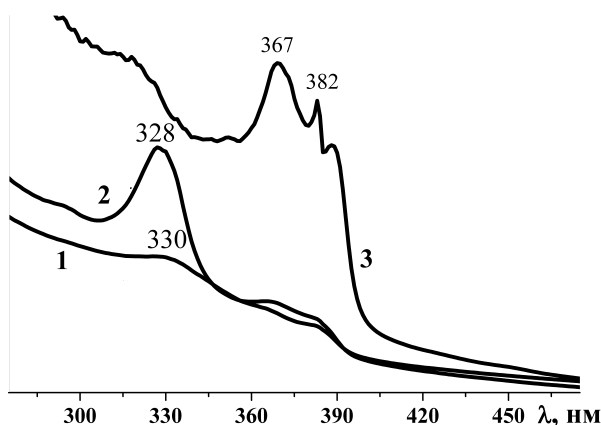


Рис. 5. Спектры поглощения стеклообразных мезоморфных нанокомпозитов на основе каприлата кадмия с гетеронаночастицами CdSe/CdS в зависимости от мольного соотношения S/Se: 1 — 3/1; 2 — 2/1; 3 — 1/3. Здесь и на рис. 6 общая концентрация халькогенид-ионов — 4 % мол.

ния мольных концентраций халькогенид-ионов S/Se. Как видно из рисунка, с увеличением доли наночастиц CdS в оболочке гетеронаночастиц CdSe/CdS растет интенсивность характерной для CdS полосы экситонного поглощения с небольшим голубым сдвигом (с 330 до 328 нм). С ростом в составе ядра гетеронаночастиц доли CdSe (кривая 3) резко возрастает интенсивность полосы экситонного поглощения наночастиц CdSe. Таким образом, варьируя состав гетеронаночастицы, можно изменять соотношение толщин ядро/оболочка и тем самым регулировать край полосы поглощения.

На рис. 6 представлены спектры эмиссии и возбуждения флуоресценции мезоморфных композитов каприлата кадмия с гетеронаночастицами халькогенидов кадмия в зависимости от их состава.

Все полученные нанокомпозиты с гетеронаночастицами характеризуются более интенсивной полосой экситонной флуоресценции, чем композиты с индивидуальными CdSe наночастицами. При этом положение максимума полосы флуоресценции для гетеронаночастиц с большим содержанием CdS (кривые 2,3) не смещается, а для гетеронаночастиц с большим содержанием CdSe наблюдается слабый красный сдвиг (~3 нм). Самая интенсивная полоса экситонной эмиссии зафиксирована для состава S/Se = 2/1. Дальнейшее увеличение соотношения S/Se

приводит к падению интенсивности экситонной эмиссии, что, вероятно, обусловлено тем, что с ростом толщины оболочки CdS уменьшается число электронов, переходящих в ядро CdSe, что приводит к локализации электронов в CdS-оболочке.

Об увеличении толщины CdS-оболочки и сжатии CdSe-ядра свидетельствуют спектры возбуждения флуоресценции. Так, с ростом содержания CdS происходит голубой сдвиг максимума полосы возбуждения наночастиц CdSe с λ от 376 до 368 нм. Для гетеронаночастицы с наибольшим содержанием CdS на спектре возбуждения (рис. 6, кривая 1) появляется максимум при $\lambda = 330$ нм, характерный для возбуждения наночастиц CdS.

Кроме того, с ростом количества наночастиц CdS в гетеронаночастицах CdSe/CdS сначала происходит некоторое сужение длинноволновой области эмиссии, которую можно отнести к рекомбинации захваченных на поверхности экситонов, а затем, при большом содержании CdS, — уширение длинноволновой области эмиссии

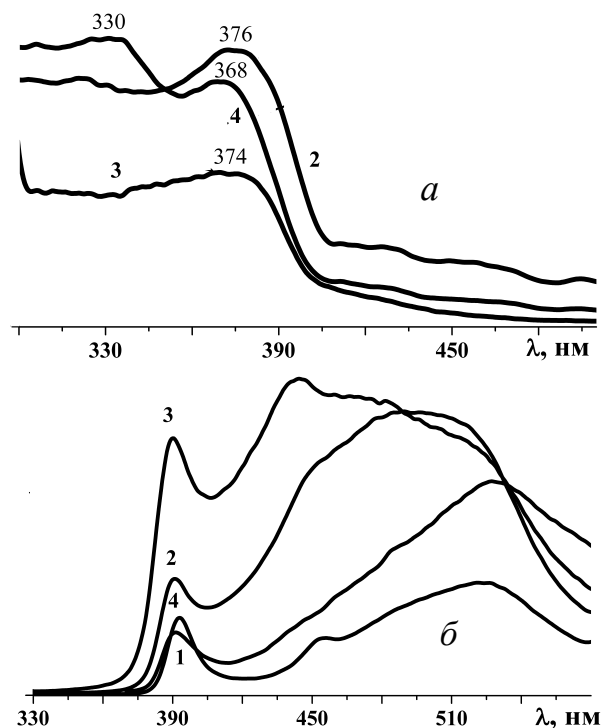


Рис. 6. Спектры возбуждения (а) и флуоресценции (б) стеклообразных мезоморфных нанокомпозитов на основе каприлата кадмия с наночастицами CdSe (1) и гетеронаночастицами CdSe/CdS в зависимости от мольного соотношения S/Se: 2 — 3/1; 3 — 2/1; 4 — 1/3.

за счет развитой поверхности CdS.

Следовательно, основной вклад в экситонную флуоресценцию наноккомпозитов с гетеронаночастицами CdSe/CdS дают наночастицы селенида кадмия ($\lambda \approx 390$ нм), а наночастицы сульфида кадмия, по-видимому, вызывают усиление экситонной флуоресценции, в том числе за счет снижения поверхностной эмиссии.

Таким образом, жидкокристаллический расплав каприлата кадмия позволяет создавать новые оптические композиты и с индивидуальными наночастицами CdSe и CdS, и с гетеронаночастицами типа ядро/оболочка CdSe/CdS и CdS/CdSe с регулируемыми оптическими свойствами путем изменения состава жидкокристаллической матрицы и условий синтеза.

РЕЗЮМЕ. Представлено результати з одержання оптичних наноккомпозитних стекол каприлату кадмію з гетеронаночастицками CdS+CdSe типу ядро/оболонка, які синтезовані шляхом співосадження сірко- і селенвмісних прекурсорів безпосередньо в йонному рідкокристалічному розплаві каприлату кадмію. Морфологію наночастинок досліджено методом електронної просвічуючої мікроскопії. Методами оптичної та флуоресцентної спектроскопії вивчено вплив складу халькогенідних гетеронаночастинок на оптичні властивості наноккомпозитів.

SUMMARY. Results for obtaining of optical nanocomposite glasses of the cadmium caprylate with core/shell heteronanoparticles CdS+CdSe, which are synthesized via codeposition sulfur- and thiosubstanced precursors immediately into ionic liquid-crystalline melt of cadmium caprylate, are presented in work. Nanoparticle morphology has been investigated by transmission elec-

tron microscopy. It was studied effects of chalcogenide nanoparticles composition on optical properties nanocomposites by optical and fluorescence spectroscopies.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Р.Б., Дишин Д.Н., Гаськов А.М. // Успехи химии. -2011. -**80**, № 12. -С. 1190—1210.
2. Pan D., Wang Q., Pang J. et al. // Chem. Mater. -2006. -**18**. -P. 4253—4258.
3. Reiss P., Protie're M., Li L. // Small. -2009. -**5**, № 2. -P. 154—168.
4. Wang J., Zhou X., Tao G. // Spectrochim. Acta Pt A. -2011. -**81**. -P. 178—183.
5. Petti L., Rippa M., Fiore A. et al. // Optical Materials. -2010. -**32**. -P. 1011—1016.
6. Carbone L., Nobile C., De Giorg M. et al. // Nano Lett. -2007. -**7**. -P. 2942—2950.
7. Mirnaya T.A., Volkov S.V. // Green industrial application of ionic liquids / Eds. R.D.Rogers, K.R.Seddon, S.V.Volkov. -Dordrecht; Boston; London: Kluwer publ., 2002. -P. 439—456.
8. Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г. // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 1. -С. 24—27.
9. Пат. №58140, Україна, у 2010 03708. -Опубл. 11.04.2011. -Бюл. № 7.
10. Пат. № 69609, Україна, у 2011. -Опубл. 10.05.2012. -Бюл. № 9.
11. Tessier D., Spinicelli P., Dupont D. et al. // Nano Lett. -2014. -**14**. -P. 207—213.
12. Mirnaya T.A., Asaula V.N., Volkov S.V. et al. // Physics and Chemistry of Solid State. -2012. -**13**, № 1. -P. 131—136.
13. Lyashchova A., Dmytruk A., Dmitruk I. et al. // Nanoscale Res. Lett. -2014. -**9**: 88; doi:10.1186/1556-276X-9-88.
14. Ithurria S., Dubertret S. // J. Amer. Chem. Soc. -2008. -**130**. -P. 16504—16505.
15. Ithurria S., Tessier M., Mahler B. et al. // Nat Mater. -2011. -**10**. -P. 936—941.
16. Ithurria S., Talapin D. // J. Amer. Chem. Soc. -2012. -**134**. -P. 18585—18590.

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

Поступила 28.07.2014

А.І.Герасимчук, Л.І.Железна, О.О.Роговцов, О.К.Трунова

МОЛЕКУЛЯРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУР КОБАЛЬТУ НА ПОВЕРХНЮ КАРБОНОВИХ МІКРО- І НАНООБ'ЄКТІВ

Проведено теоретичний аналіз взаємодії продуктів фрагментації комплексного прекурсор $\text{Co}(\text{AA})_2\text{G}_2$ з наноструктурами карбону (нанотубулярних і алмазоподібних), які утворюються при хімічному осадженні з газової фази даної сполуки. Сформульовані умови формування продукту розкладу β -дикетонатного комплексу кобальту на цих поверхнях. Для експерименту обрані зразки покриттів на синтетичному алмазі і на вуглецевих нанотрубках. Методами скануючої електронної мікроскопії і електронної мікроскопії високої роздільної здатності досліджено металооксидні структури кобальту і показано, що хімічний склад і морфологія одержаних структур відповідають запропонованій теоретичній моделі.

ВСТУП. Нанорозмірні покриття надають матеріалам і виробам нові властивості, які здатні знайти їм нові області застосування у всіх галузях діяльності. Пошук шляхів одержання наноструктур на поверхні нано- і мікромасштабних об'єктів великою мірою є спорідненим. Важливим завданням є вироблення уніфікованого шляху проектування синтезу і прогнозованого отримання необхідних наноматеріалів.

Практикою поставлене завдання металізації порошку синтетичного алмазу (розмір частинок 50 мкм) металічним кобальтом, інтеркаляції на вуглецеві нанотрубки кобальту. Частинки алмазного порошку з нанесеним на них покриттям можуть бути використані для виготовлення абразивного інструменту і композиційних матеріалів [1–4].

Для отримання таких нанокомпозитів перспективним є метод низькотемпературного піролізу при застосуванні летких координаційних сполук на основі різнолігандних комплексів завдяки відносній легкості видалення продуктів розкладання цих сполук. Метод піролізу сольових композицій комплексів різних металів дозволяє одержувати порошкові і керамічні складні оксидні матеріали, а також плівкові і товстошарові функціональні покриття на різних носіях [5].

Інтерес, який проявляється до леткості і термостабільності комплексів металів з різними β -дикетонами (dik), обумовлений можливістю їх використання для осадження продуктів розкладу з газової фази, зонної очистки металохелатів і багатьма іншими питаннями. Гідрати β -дикето-

натів двовалентних перехідних металів мають низьку леткість [6], що можна пояснити утворенням нелетких гідроксо- або оксосполук при температурах, потрібних для сублімації комплексів. Відомо, що пентандіонат-2,4 кобальту є малолетким тетрамером або кристалогідратом, що втрачає воду при 100 °С, при температурі 200 °С починає руйнуватися, відщеплюючи молекули ліганду [7]. Для ацетилацетонатів 3d-металів характерне приєднання нейтральних донорних лігандів (Q), що приводить до утворення різнолігандних комплексів складу $\text{M}(\text{dik})_2\text{Q}_n$ ($n=1, 2$).

Синтезовано та досліджено велику кількість різнолігандних комплексів β -дикетонатів 3d-металів з органічними лігандами [8, 9]. Як правило, в таких комплексах значно зростає леткість, оскільки в них виключається гідроліз та олігомеризація. Різнолігандні β -дикетонатні 3d-комплекси можна одержати взаємодією несольватованих моносполук з додатковими лігандами (Q), або реакцією заміщення — при взаємодії Q з гідратованими β -дикетонатами металів (донорна здатність Q має бути вищою, ніж у води). Спираючись на дослідження, проведені науковцями ІЗНХ ім. В.І.Вернадського НАНУ [9], зроблено висновок, що для отримання металічного кобальту слід використовувати адукт ацетилацетонату кобальту з гідразинном. Гідразин, входячи до складу комплексу, перешкоджає формуванню олігомера та сприяє утворенню леткої і термостійкої сполуки. При термічному розкладі комплексу виділяється металічний кобальт, оскільки при термодеструкції комплексу гідразин, що

відщеплюється, створює відновлювальну атмосферу в реакторі.

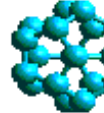
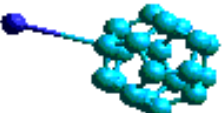
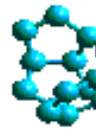
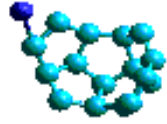
Мета нашої роботи: провести квантово-хімічні оцінки взаємодії прекурсору $(\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2)$ з поверхнею карбону та експериментальні дослідження по отриманню наноструктур кобальту на поверхні карбонових нанотрубок і алмазного порошку, порівняти результати розрахунків з даними експерименту.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтезовано леткий адукт ацетилацетонату кобальту з гідрaziном $(\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2)$ за методикою [9] (температура сублимації — 165, відщеплення гідразину — 230, розкладу — $> 270^\circ\text{C}$).

Ефективність взаємодії прекурсору $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$ з поверхнею карбону (алмазоподібної та нанотубулярної) оцінили методом РМЗ, провівши квантово-хімічні розрахунки молекул основного ліганду (ацетилацетону АА), гідразину, прекурсору $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$, модельних карбонових структур та продуктів їх взаємодії. Ефективність каналів реакції з алмазною ґраткою визначали, розраховуючи молекули замкнутої фулеренової алмазоподібної структури C_{20} та зв'язок з цією молекулою атома кобальту. Для оцінки взаємодії кобальту з крайовими атомами нанотубулярних структур створено модельну структуру C_{16} та розраховано зв'язок з цією структурою атома кобальту (таблиця).

У координаційному вузлі $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$ міцність зв'язку кобальту складає 502.72 ккал/моль, тобто в середньому на один координаційний зв'язок припадає 83.79 ккал/моль. При підведенні енергії до комплексу $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$ близько 100 ккал/моль починається деструкція координаційного вузла і всього прекурсору з виділенням металічного кобальту. З отриманих результатів, враховуючи енергію зв'язку $E_{\text{Co}-\text{C}_{16}}$ і $E_{\text{Co}-\text{C}_{20}}$ для вуглецевих нанотрубок, можна зробити висновок, що при осадженні на нанотубулярних структурах основна частина продукту буде формуватися на початкових стадіях фрагментації молекули прекурсору і концентруватися на відкритих кінцях нанотрубок (енергія зв'язку $E_{\text{Co}-\text{C}_{16}} = 184.04$, що на порядок вище $E_{\text{Co}-\text{C}_{20}} = 18.74$ ккал/моль). При осадженні на поверхню алмазоподібних структур осад утворюватиметься на стадії повної фрагментації молекули прекурсору, яка знаходиться на поверхні.

Розрахунок енергії прекурсора та його взаємодії з карбовими структурами

Молекула	Структура	$E_{\text{повн}}^*$, ккал/моль
Ацетилацетон (АА)		-29678.56
Гідразин		-8833.02
Co		-18017.83
$\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$		-95543.72
C_{20}		-54036.18
CoC_{20}^{**}		-72072.76
C_{16}		-43065.39
CoC_{16}^{***}		-61267.53

* $E_{\text{повн}}$ — повна енергія; ** енергія зв'язку складає 18.74, *** 184.04 ккал/моль.

Формування наноструктур плазмохімічним методом і методом спреї-піролізу. Для газофазного формування наноструктур (НС) в якості прекурсорів використовували адукт ацетилацетонату кобальту з гідрaziном. Саме у цього прекурсора температура сублимації не перевищує 170°C і при високому тиску насиченої пари одним з варіантів розкладу сполуки є фрагменти металічного кобальту і газоподібні фрагменти ліганду.

Тонкі плівки осадів НС одержували як плазмохімічним методом, так і спреї-піролізом на ус-

тановках, розроблених в ІЗНХ НАНУ [10–12].

В установці Плазма 600-ТМ плазмовий низькотемпературний розряд потужністю 0.2–0.7 кВт і частотою 13.5 МГц збуджується ємнісним способом при тиску в робочій камері 40–266 Па (0.3–2 Торр). В якості газу-носія застосовували азот, а реакційного газу при синтезі оксидних плівок — аргон. Вихідний реагент вміщувався в кварцеву ампулу випаровувача з каліброваним отвором. Використання ампул з різним діаметром вихідного отвору (від 0.2 до 1.2 мм), а також управління швидкістю потоку газу-носія і температурою випаровування дозволило контролювати надходження вихідного реагенту в зону осадження.

Для виключення осадження порошку реагенту проводився розігрів до температури, що перевищує температуру його випаровування на всій ділянці: від випаровувача до зони плазмового розряду. Підкладки нагрівали за допомогою резистивного нагрівача. Температуру вимірювали термопарою з точністю до 1 °С. Нагрівач і термопара були захищені від впливу плазми екраном з алюмінієвої фольги. НС оксидів металів осаджувалися на порошок синтетичного алмазу (розмір часток 50 мкм). За концентрацією реагентів сліdkували по величині тиску в робочій камері. Оскільки її розміри досить великі (довжина — 300, діаметр — 200 мм), для досягнення задовільної швидкості росту покриття виникла необхідність збільшення концентрації прекурсору в безпосередній близькості від підкладок. З цією метою подачу реагентів у зону осадження здійснювали по кварцевій трубці, довжина якої визначалася залежно від технологічних умов нанесення НС і становила 120–170 мм. У процесі проходження по кварцевій трубці реагенти перебували під впливом плазмового розряду, що сприяло їх переведенню в реакційноздатний збуджений стан.

При отриманні НС на порошок синтетичного алмазу (розмір часток 50 мкм) методом спреї-піролізу дослідження проводили на установці на основі ультразвукового нібулайзера Альбеда. Робоча частота випромінювача — 15 кГц, потужність п'єзоелемента — 40 Вт. У реакторі мікрокраплі диспергованого розчину $\text{Co}(\text{AA})_2\text{Г}_2$ потоком

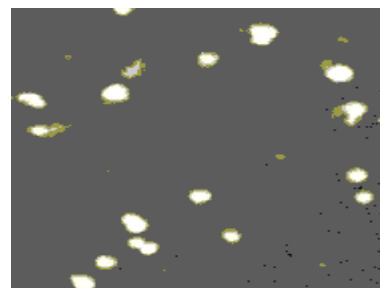


Рис. 1. SEM-зображення покриття на порошку синтетичного алмазу (масштабна мітка 500 нм).

очищеного від пилу повітря переносяться на зразок алмазної крихти з температурою 290–300 °С, де відбуваються процеси випаровування розчинника, термічного розкладу прекурсору та формування і росту НС. Час експозиції напилення складав 20 хв. На рис. 1 наведено SEM-зображення структур покриття. Воно складається з окремих точкових утворень наближено сферичної форми з розміром близько 100 нм.

Аналіз EDX складу осаду НС на обраній ділянці зразка (рис. 2) різноманітний і, в основно-

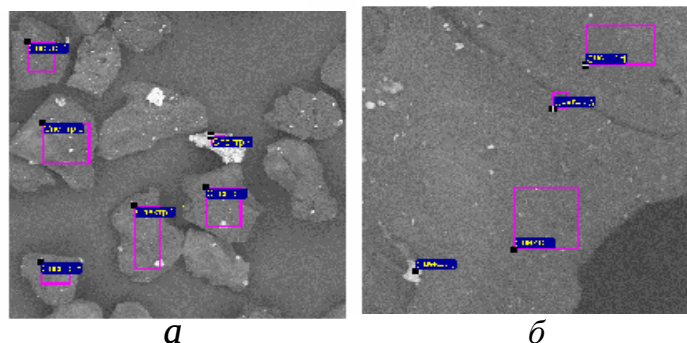


Рис. 2. Аналіз EDX складу осаду утворених НС на обраній ділянці зразка.

Спектр а	C	N	O	Na	C	K	Co
Ділянка 1	97.20		1.05	0.06		0.15	1.54
2	97.36		1.39	0.05		0.16	1.05
3	98.45		0.96			0.16	0.43
4	34.31	3.69	5.84	0.85	1.29	3.39	50.63
5	97.31		1.17			0.10	1.41
6	98.30		0.97			0.19	0.54

Спектр б	C	N	O	Na	Si	S	K	Co
Ділянка 1	55.68	8.24	12.12	0.48	0.18	1.79	4.64	16.87
2	93.92		2.47	0.28			0.26	3.07
3	99.63		0.28				0.08	0.00
4	99.21		0.20				0.03	

му, відповідає нестехіометричному оксиду кобальта, хоча аналіз більш великого агрегату вказує на утворення металевого кобальту з окисленою поверхнею.

Формування НС методом просочення зразка розчином прекурсору з подальшим відпалом. Останнім часом все більш суворими є вимоги до одержуваних наноструктурованих і багатошарових матеріалів, властивості яких визначаються їх морфологічними характеристиками і хімічним складом. Для досягнення необхідних властивостей треба забезпечити однорідність у розподілі розмірів часток. Зміна геометричних розмірів сформованих кластерів покриття в одному шарі не повинна перевищувати 20 % від середнього значення. Не знижуючи значення CVD-методу для синтезу наноструктур, відзначимо, що виконання всіх цих вимог у рамках цього методу ускладнено. В процесі CVD найважливішою характеристикою є легкість, однак є велика кількість координаційних сполук, тиск пари яких низький в інтервалі температур 200–500 °С, а їх термічний розклад відбувається при порівняно низьких температурах (300–800 °С). Для таких координаційних сполук необхідне нанесення конденсованої фази на підкладку безпосередньо з подальшим реакційним випарюванням та видаленням летких продуктів розкладу і осадженням на підкладці наноструктурованих продуктів. Просте нанесення реагенту передбачає подальший прогрів підкладки з метою видалення фракції розчинника і можливе осадження гомогенної твердофазної фракції прекурсору на підкладці.

Проведено дослідження синтезу структур кобальту на алмазному порошку (ГОСТ 9206-80) методом просочування зразка розчином прекурсору з подальшим відпалом. Одержані зразки плівок вивчені за допомогою рентгенівської енерго-дисперсійної спектроскопії (EDX), яка дозволила безпосередньо оцінити елементний склад і структуру метало-оксидного шару. На рис. 3,а наведено SEM-зображення структур покриття. Масив покриття складається із сукупності довільно зрощених між собою кристалів, які наростили на загальну основу. Частинки, розмір яких становить 80–100 нм, хаотично розташовані на підкладці, мають вигляд кристалічних щіток. Аналіз EDX складу осаду утворених НС на обраній

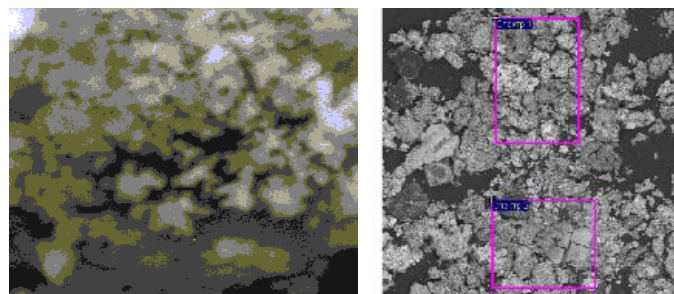


Рис. 3. SEM-зображення структур покриття (а) та аналіз EDX його складу на обраній ділянці зразка (б).

Спектри відхилення	С	О	К	Со
Ділянка 1	21.41	10.90	8.40	48.72
2	25.49	13.30	13.05	39.28
Відхилення середнє	23.45	12.10	10.73	44.00
стандартне	2.88	1.70	3.29	6.67
максимальне	25.49	13.30	13.05	48.72
мінімальне	21.41	10.90	8.40	39.28

ділянці зразка (рис. 3,б) вказує на те, що в основній масі (не враховуючи домішки) покриття складається з нестехіометричного оксиду кобальту (занижений вміст кисню).

Виконано дослідження синтезу металевих та оксидних структур кобальту на вуглецевих нанотрубках методами спреї-піролізу і просочування зразка розчином прекурсору з подальшим відпалом. В якості прекурсору використаний β-дикетонатний комплекс кобальту з гідразином. За допомогою електронної скануючої мікроско-

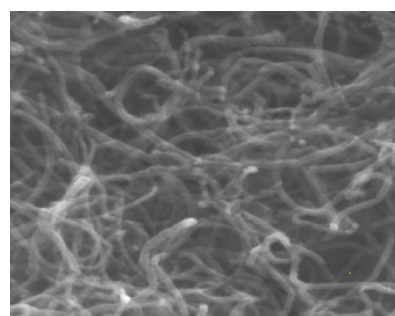


Рис. 4. SEM-зображення осаду утворених НС на вуглецевих нанотрубках та аналіз EDX його складу (масштабна мітка 200 нм).

Спектр	$V_{\text{стат}}$	С	О	Si	S	Cl	Fe	Co	Zn
Ділянка 1	Так	50.83	18.87		0.18		6.49	22.41	1.23
2	”	80.06	8.36	0.08	0.14	0.06	1.18	9.47	0.63

пії вивчено морфологію отриманих структур (рис. 4). За результатами аналізу, структури є утвореннями сферичної форми з середнім розміром 20 нм, які мають торцеве розміщення на вуглецевих нанотрубках.

Енергодисперсійним методом (EDAX) визначено елементний склад одержаних сполук. Аналіз EDX складу осаду наноструктур на вуглецевих нанотрубках вказує на утворення частинок, що складаються, як і при плакуванні алмазного порошку, з нестехіометричного оксиду кобальту (занижений вміст кисню). Оскільки в дослідях були використані не очищені від каталізатора вуглецеві нанотрубки, в елементному аналізі покриття присутні значні кількості заліза та цинку.

ВИСНОВКИ. При порівнянні результатів експерименту по отриманню наноструктурованих осадів на поверхні вуглецевих нанотрубок з результатами квантово-хімічних розрахунків взаємодії прекурсора з поверхнею карбону спостерігаємо їх узгодження: утворення осаду йде на торцях вуглецевих трубок, де енергія зв'язку кобальту з вуглецевим фрагментом CoC_{16} на порядок вище, ніж зв'язок кобальту з вуглецем у фулереновій структурі CoC_{20} . Квантово-хімічне моделювання дослідження можливих каналів взаємодії продуктів фрагментації комплексного прекурсору $\text{Co}(\text{AA})_2\text{G}_2$ з наноструктурами карбону знайшло своє підтвердження в практичній реалізації.

РЕЗЮМЕ. Проведен теоретический анализ взаимодействия продуктов фрагментации комплексного прекурсора $\text{Co}(\text{AA})_2\text{G}_2$ с наноструктурами углерода (нанотрубчатыми и алмазоподобными), которые образуются при химическом осаждении из газовой фазы данного соединения. Сформулированы условия формирования продукта разложения β -дикетонатного комплекса кобальта на этих поверхностях. Получены образцы покрытий на синтетическом алмазе и на углеродных нанотрубках. Исследования методами сканирующей электронной микроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения металлооксидных структур кобальта показывают, что химический состав и морфология полученных структур соответствуют предложенной теоретической модели.

SUMMARY. The theoretical analysis of interaction of $\text{Co}(\text{AA})_2\text{G}_2$ precursor fragmentation products which appear at the chemical vapor deposition with the nanotubular and diamond-like carbon structures were carried out. Laid down condition formation of cobalt as a product of destruction of the complex precursor on these surfaces. For an experiment select standards of coverages are on a synthetic diamond (size of particles of 50 mkm) and on carbon nanotubes, got by the plazmochemical methods, the sprepy-pyrolysis and by the method of impregnation of standard by solution of precursor with the subsequent annealing. Research by scanning electronic microscopy and electronic microscopy of high resolution methods threw structures of oxide of cobalt shows that chemical composition and morphology of the got structures answer the offered theoretical model.

ЛІТЕРАТУРА

1. Железнова Л.И., Роговцов А.А., Герасимчук А.И. // II Международ. конф. "Прикладная физико-неорганическая химия". -Севастополь, 23–26.09.2013. -С. 154.
2. Dong A., Ren N., Tang Y. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -2003. -**125**. -Р. 4976–4977.
3. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. // Неорган. материалы. -2005. -**41**, № 10. -С. 1159–1175.
4. Shan YY., Gao L. // Chem. Lett. -2004. -**33**, № 2. -Р. 1560–1561.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. -М. ФИЗМАТЛИТ, 2005.
6. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. -М.: Мир, 1967.
7. Гуревич М.З., Сас Т.М., Лебедева Н.Е. и др. // Журн. неорган. химии. -1972. -**17**, № 4. -С. 1073–1077.
8. Батыр Д.Г., Балан В.Т., Марченко Г.Н. // Изв. АН Молд. ССР. Сер. биол. и хим. наук. -1973. -**1073**, № 1. -С. 61–72.
9. Бублик Ж.Н., Волков С.В., Мазуренко Е.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -**29**, № 1. -С. 132–137.
10. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А. и др. // Наноструктурное материаловедение. -2010. -№ 4. -С. 24–38.
11. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Шубрт Я., Мурафа Н. // IV Международ. науч. конф. НАНСИС. -Киев, 19–22 ноября 2013 г.
12. Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Роговцов А.А. // Тези доп. ХУІІІ Укр. конф. з неорган. хімії за участю закордонних вчених. -Харків, 27.06–1.07 2011 р.

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

Надійшла 13.08.2014

УДК 544.526.5

Т.А.Халявка, Н.Н.Цыба, С.В.Камышан, Е.И.Капинус

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНАТОМ БАРИЯ**

Получены мезопористые образцы диоксида титана, модифицированного титанатом бария. С увеличением доли титаната бария в образцах удельная поверхность и средний объем пор увеличиваются, а средний радиус пор уменьшается. При исследовании фотокаталитической активности порошков в реакциях деструкции органических красителей обнаружен синергетический эффект для комбинированных образцов, который можно объяснить появлением гетеропереходов между фазами, вызывающих разделение зарядов при УФ-облучении и увеличивающих время их жизни. Установлено, что константы скорости деструкции красителей возрастают с увеличением их сорбции. Наибольшую фотокаталитическую и сорбционную активность проявил образец, содержащий 10 % TiO_2 и 90 % BaTiO_3 .

ВВЕДЕНИЕ. Среди разнообразия фотокатализаторов самым известным и распространенным является диоксид титана (TiO_2) [1, 2]. Так, на его поверхности могут быть окислены и минерализованы органические вещества различной природы и строения. Еще с 1994 года фотокаталитические системы для очистки воздуха на основе диоксида титана находят коммерческое применение на специальных производствах (уничтожение следов нитроглицерина в цехах по производству взрывчатых веществ, обезвреживание этилена на складах, в офисных и бытовых помещениях и др.).

Диоксид титана является перспективным материалом для использования в оптических устройствах, солнечных элементах, сенсорах, бактерицидных и супергидрофильных покрытиях.

На сегодняшний день чистый TiO_2 наиболее широко применяется в фотокатализе, в частности для деструкции и минерализации органических и неорганических загрязнителей [1–4]. Он является дешевым и нетоксичным катализатором и, кроме того, после окончания реакции его можно легко отделить от раствора фильтрованием или центрифугированием.

Однако чистый полупроводник обнаруживает относительно низкую фотокаталитическую эффективность. Основным фактором, который контролирует фотоактивность, является высокая степень рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок [5, 6]. Но пара электрон–дырка может иметь и такое среднее время жизни, которого будет достаточно для диффузии к по-

верхности. Этому будет способствовать интенсивность облучения или сильное поглощение фотонов, оба эти фактора повышают число пар электрон–дырка. С другой стороны, на время жизни пары электрон–дырка может влиять число центров рекомбинации на фотокатализаторе, которыми могут быть различные примеси, дефекты кристаллической структуры, с повышением количества которых повышается и возможность рекомбинации [7].

Одним из путей повышения фотокаталитической активности диоксида титана является получение двойных систем диоксид титана–полупроводник. Разработка таких материалов направлена на достижение более продуктивного разделения зарядов и увеличение их времени жизни путем межфазового переноса зарядов. В подобной комбинированной системе действует синергетический эффект и поиск таких новых систем весьма актуален, а создание на их основе более эффективных фотокатализаторов для очистки окружающей среды от токсичных веществ является важной прикладной задачей.

Перспективными фотокатализаторами, которые можно было бы использовать для получения двойных систем, являются титанаты щелочно-земельных металлов, благодаря их химической стойкости и фотоактивности в реакциях деструкции красителей, хлорорганических соединений, пестицидов [8–12]. Среди них одно из ведущих мест занимает сегнетоэлектрик титанат бария BaTiO_3 . Он широко используется в качестве диэлектрика при изготовлении керамических

многослойных конденсаторов, термисторов, чувствительных элементов для сенсоров газов и паров воды, носителей катализаторов, а также в качестве материала для пьезоэлектрических микрофонов и пьезокерамических излучателей.

Титанат бария известен как катализатор для частичного окисления метана при высокой температуре. Кристаллы BaTiO_3 обладают полупроводниковыми свойствами, имеют ширину запрещенной зоны порядка 3 эВ. Также выявлены его фотокаталитические свойства [8–13].

Цель нашей работы — получение и исследование характеристик, а также фотокаталитической и сорбционной активности диоксида титана, титаната бария и комбинированных образцов $\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ по отношению к катионным красителям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Дисперсный порошок титаната бария получали термическим методом по методике, описанной в работе [14] по схеме: TiO_2 (анатаз, рутил) + $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. Исходный анатаз синтезировали термическим гидролизом тетрахлорида титана в растворе HCl в присутствии зародышей — частиц TiO_2 соответствующей кристаллической модификации [15]. Диоксид титана модифицировали путем механического добавления титаната бария по методике, описанной в статье [16]. Как известно [8–13], титанат бария проявляет фотокаталитическую активность в различных реакциях, поэтому, в отличие от работы [16], в которой авторы модифицировали диоксид титана 0,075, 0,1, 0,25, 0,5, 1 и 2 % титаната бария, мы увеличили его количество и использовали 5, 10, 20 и 35 % BaTiO_3 . Полученные образцы обозначили $1\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$, $2\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$, $3\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ и $4\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ соответственно.

Величины удельной поверхности образцов ($S_{\text{уд}}$), а также распределение пор по объему были определены с помощью прибора Quantachrom NovaWin2. Для вычисления $S_{\text{уд}}$ по изотермам сорбции–десорбции азота применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [17]. Средний радиус пор ($R_{\text{ср}}$), а также средний объем пор ($V_{\text{ср}}$) рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм по методу Баррета–Джойнера–Халенды [18].

В качестве модельных соединений для исследования фотокаталитической и сорбционной активности полученных образцов использовали фотохимически устойчивые органические кра-

сители — сафранин Т (СФ), феносафранин (ФС), родамин Б (РД) и метиленовый голубой (МГ). Выбор этих соединений был определен остротой проблем по очистке воды от красителей, которые не только загрязняют воду, но и блокируют свет, затрудняя тем самым процесс фотосинтеза у растений. Наиболее распространенные технологии их извлечения не обеспечивают очистки воды, приводят к образованию и накоплению токсичных шламов. Существующие технологии дезактивации стоков характеризуются высокой энергоемкостью, сложностью, низкой эффективностью. Другие известные методы дезактивации таких стоков недостаточно продуктивны. Поэтому необходимо создавать высокоэффективные и экономически выгодные технологии дезактивации воды, среди которых особое внимание привлекает фотокаталитический метод.

В качестве меры фотокаталитической активности образцов использовали константу скорости (k_d) реакции деструкции катионных красителей. Перед облучением суспензии фотокатализатора в водном растворе субстратов выдерживали в темноте до установления сорбционного равновесия. Остаточную концентрацию исследованных субстратов в растворе во время эксперимента устанавливали спектрофотометрически на приборе Shimadzu UV-2450 при λ : для СФ — 520 нм, ФС — 519, РД — 554 и МГ — 610 нм. Константы скорости деструкции красителей определяли по кинетическому уравнению первого порядка.

Водные растворы красителей облучали УФ-лампой БУВ-30 мощностью 30 Вт в кварцевом реакторе при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха при перемешивании магнитной мешалкой со скоростью 100 об/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при 20 °С для образцов диоксида титана, титаната бария, а также их смесей, отличаются отсутствием области микропор на адсорбционной ветви изотермы и наличием петли гистерезиса во всех случаях (рис. 1), что свидетельствует о мезопористой структуре порошков [19]. По сравнению с исходным диоксидом титана модифицированные образцы имеют более низкие значения удельной поверхности и среднего объема пор и более высокие для среднего радиуса пор (табл. 1). В ряду модифицированных образцов от $1\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$ до $4\text{BaTiO}_3/\text{TiO}_2$

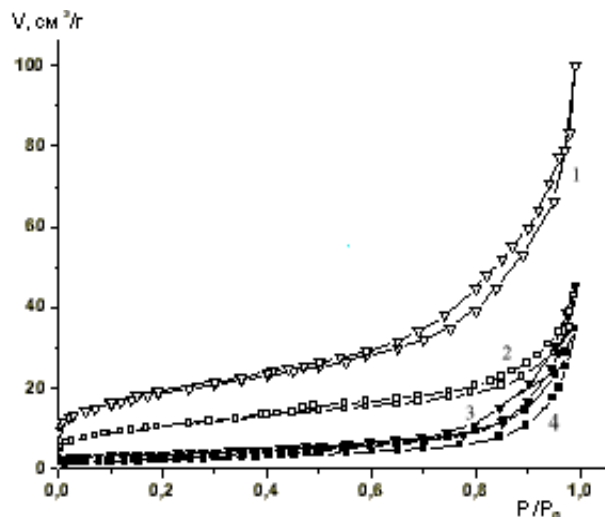


Рис. 1. Изотермы сорбции–десорбции азота, полученные при 20 °С для образцов: 1 – BaTiO₃; 2 – TiO₂; 3 – 4BaTiO₃/TiO₂; 4 – 2BaTiO₃/TiO₂.

Т а б л и ц а 1

Характеристики образцов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{ср}$, см ³ /г	$R_{ср}$, нм
TiO ₂	43.4	0.13	5.89
BaTiO ₃	9.0	0.04	6.0
1BaTiO ₃ /TiO ₂	8.2	0.04	14.0
2BaTiO ₃ /TiO ₂	9.5	0.05	13.0
3BaTiO ₃ /TiO ₂	10.1	0.06	12.0
4BaTiO ₃ /TiO ₂	12.9	0.07	10.0

TiO₂ удельная поверхность увеличивается от 8.2 до 12.9 м²/г, средний объем пор — от 0.04 до 0.07 см³/г, а средний радиус пор, наоборот, уменьшается с 14 до 10 нм.

Сорбционное равновесие в системе фотокатализатор—СФ устанавливалось примерно за 1 ч, а для систем фотокатализатор—РД (ФС, МГ) — за 2 ч. Во всех случаях фотокаталитическая реакция удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка. Для определения оптимального количества фотокатализатора в исследуемых реакциях его концентрацию увеличивали при неизменной концентрации субстрата. Установлено, что с увеличением концентрации фотокатализатора до 2 г/л наблюдается рост констант скорости де-

струкции красителей. Дальнейшее повышение количества фотокатализатора не приводило к увеличению k_d , поэтому реакции проводили при концентрации фотокатализатора 2 г/л.

Модифицированные образцы оказались фотокаталитически активными в реакциях деструкции исследованных красителей (табл. 2).

Облучение водных растворов красителей в присутствии этих фотокатализаторов вызывает уменьшение концентрации красителя в растворе. Скорость процесса зависит от состава фотокатализатора. Появление новых полос поглощения в спектрах красителей в процессе разложения не зафиксировано. Исследованные красители фотолизируются и в отсутствие катализатора, однако скорость разложения, как видно из первой строки табл. 2, значительно ниже, чем с катализатором, и ею можно пренебречь.

При исследовании фотокаталитической активности образцов обнаружен синергетический эффект: комбинированные образцы проявили более высокую активность по сравнению с исходными TiO₂ и BaTiO₃. Такое увеличение k_d можно объяснить появлением гетеропереходов между фазами, которые вызывают разделение зарядов при УФ-облучении и увеличивают время их жизни, затрудняя рекомбинацию зарядов [16]. Кроме того, титанат бария имеет высокую константу диэлектрической проницаемости (20—25 на 10 кГц), благодаря чему разделение зарядов может сохраняться длительное время [16, 20]. Среди комбинированных образцов наиболее активным оказался 2BaTiO₃/TiO₂, содержащий 10 % TiO₂ и 90 % BaTiO₃ (рис. 2).

Константы скорости фотореакций деструкции красителей увеличиваются с повышением ко-

Т а б л и ц а 2

Константы скорости деструкции ($k_d \cdot 10^{-4}$, с⁻¹) и величина сорбции красителей (a , %) в присутствии фотокатализаторов

Образец	СФ		ФС		РД		МГ	
	k_d	a	k_d	a	k_d	a	k_d	a
—	0.27	—	0.14	—	0.17	—	0.29	—
1BaTiO ₃ /TiO ₂	2.32	3.3	0.52	2.1	2.10	5.1	2.21	10.4
2BaTiO ₃ /TiO ₂	2.50	3.8	0.64	2.9	3.97	9.3	2.32	10.4
3BaTiO ₃ /TiO ₂	2.40	3.7	0.43	1.8	2.74	4.3	1.14	8.7
4BaTiO ₃ /TiO ₂	2.21	3.2	0.50	0.9	2.30	4.0	0.92	7.9

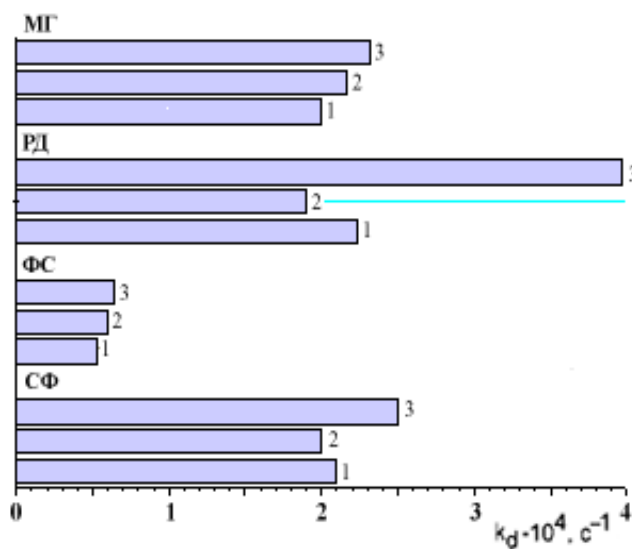


Рис. 2. Фотокаталитическая активность в реакциях деструкции красителей: 1 — TiO_2 ; 2 — $BaTiO_3$; 3 — $2BaTiO_3/TiO_2$.

личества адсорбированного вещества (табл. 2), и это свидетельствует о том, что в первую очередь фотокаталитической деструкции подвергаются адсорбированные на поверхности катализатора молекулы субстрата. Наибольшую сорбционную способность в исследованных реакциях также проявил образец $2BaTiO_3/TiO_2$.

Таким образом, комбинированные материалы на основе двойных систем диоксид титана—титанат бария являются перспективными фотокатализаторами, которые можно использовать для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей, в частности устойчивых в окружающей среде красителей.

ВЫВОДЫ. Удельная поверхность и средний объем пор в мезопористых образцах диоксида титана зависят от доли титаната бария: в диапазоне от 3 до 20 % удельная поверхность и средний объем пор возрастают, а средний радиус пор уменьшается. По сравнению с чистыми TiO_2 и $BaTiO_3$ комбинированные образцы демонстрируют синергетический эффект фотокаталитической активности в деструкции органических красителей. Этот эффект можно объяснить появлением гетеропереходов между фазами, что увеличивает эффективность разделения зарядов и время их жизни при УФ-облучении. Наиболее активным оказался комбинированный образец,

содержавший 10 % TiO_2 и 90 % $BaTiO_3$. Комбинированные материалы на основе двойных систем диоксид титана—титанат бария являются перспективными фотокатализаторами для очистки промышленных стоков от различных органических загрязнителей.

РЕЗЮМЕ. Отримано мезопоруваті зразки діоксиду титану, модифікованого титанатом барію. Зі збільшенням частки титанату барію в зразках питома поверхня та середній об'єм пор збільшуються, а середній радіус пор зменшується. При дослідженні фотокаталітичної активності порошків у реакціях деструкції органічних барвників виявлено синергетичний ефект для комбінованих зразків, який можна пояснити появою гетеропереходів між фазами, що викликають розподіл зарядів при УФ-опроміненні та збільшують час їхнього життя. Встановлено, що константи швидкості деструкції барвників зростають зі збільшенням їх сорбції. Найбільшу фотокаталітичну та сорбційну активність виявив зразок, що містив 10 % TiO_2 і 90 % $BaTiO_3$.

SUMMARY. Mesoporous samples of titanium dioxide modified by barium titanate were obtained. Pore volume and specific surface area of the samples are rising and pore radius decreasing with increasing of barium titanate content. A synergistic effect was found for photocatalytic activity of combined samples, which can be explained by the appearance of heterojunctions between phases, causing charge separation under UV irradiation and increase of their lifetime. It was established that the rate of dye degradation increases with rise of their adsorption. The highest photocatalytic and sorption activities was shown by the sample containing 10 % TiO_2 and 90 % $BaTiO_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kondrakov A.O., Ignatev A.N., Frimmel F.H. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. -2014. -**160–161**. -P. 106—114.
2. Sansotera M., Persico F., Pirola C. et al. // Appl. Catal. B: Environmental. -2014. -**148–149**. -P. 29—35.
3. Antoniou M.G., Dionysiou D.D. // Catal. Today. -2007. -**124**, № 3–4. -P. 215—223.
4. Szabo-Bardos E., Markovics O., Horvath O. et al. // Water Res. -2011. -**45**, № 4. -P. 1617—1628.
5. Bard A.J. // J. Photochem. -1979. -**10**, № 1. -P. 59—75.
6. Kamat P.V. // Chem. Rev. -1993. -**93**, № 1. -P. 267—300.
7. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. // Ibid. -1995. -**95**. -P. 69—96.
8. Gomathi D.L., Krishnamurthy G. // J. Phys. Chem. A. -2011. -**115**, № 4. -P. 460—469.

9. Liu J., Sun Yu., Li Zh. // Cryst. Eng. Comm. -2012. -№ 14. -P. 1473—1478.
10. Gomathi D.L., Krishnamurthy G. // J. Environ. Sci. Health B. -2008. -**43**, № 7. -P. 553—561.
11. Wang W.P., Yang H., Xian T. // Engineering and Medicine. -2012. -**4**, № 6. -P. 479—483.
12. Stanca S.E., Muller R., Urban M. // Catal. Sci. Technol. -2012. -**2**, № 7. -P. 1472—1479.
13. Халявка Т.А., Цыба Н.Н., Капинус Е.И. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 10. -С. 3—7.
14. Двернякова А.А., Новицкая Г.Н., Чмель Л.Л., Шимановская В.В. // Там же. -1984. -**50**, № 3. -С. 231—237.
15. Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М. // Там же. -1990. -**56**, № 12. -С.1255—1257.
16. Vajidar K.J., Chen D.H., Gossage J.L. et al. // Chem. Eng. Technol. -2007. -**30**, № 4. -P. 1—8.
17. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. -1938. -**60**, № 2. -P. 309—319.
18. Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // Ibid. -1951. -**73**, № 3. -P. 373—380.
19. Lowell S., Shields J.E. Powder Surface Area and Porosity. -London: Chapman & Hall, 1998.
20. Golego N., Studenikin S.A., Cocivera M. // Chem. Mater. -1998. -**10**, № 7. -P. 2000—2005.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 07.05.2014

Л.М.Гріщенко, О.М.Задерко, Т.М.Безугла, А.В.Вакалюк, О.В.Місчанчук, В.Є.Діюк

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ХЛОРОВАНОГО ТА АМІНОВАНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ**

Проведено хлорування кісточкового активованого вугілля (КАВ) тетрахлоридом вуглецю в газовой фазі та досліджено хімічні та термодесорбційні властивості одержаних зразків. Встановлено, що хлорування приводить до введення в поверхневий шар КАВ більше 4.6 ммоль/г хлору. Прищеплений хлор є гідролітично стійким при температурах до 100 °С. Термодесорбція хлоровмісних груп спостерігається в температурному інтервалі 500—900 °С. Частина прищепленого хлору (близько 25 %) є активною і може бути заміщена на азотовмісні функціональні групи. Модифікування хлоровмісного КАВ амінами приводить до прищеплення 0.37—0.81 ммоль/г аміногруп.

ВСТУП. Серед вуглецевих матеріалів активоване вугілля (АВ), що має низку унікальних властивостей, займає особливе місце — широко використовується як адсорбент і носій каталізаторів. Окрім великої питомої поверхні та розвиненої пористої структури, для АВ характерне існування поверхневого шару, склад якого визначає його хімічні властивості [1, 2]. Отримання селективних сорбентів і каталізаторів на основі АВ вимагає цілеспрямованої зміни його фізико-хімічних властивостей, що може бути досягнуто введенням у поверхневий шар АВ різних функціональних груп. Формування таких груп є можливим на основі використання розповсюдженого синтетичного підходу, що включає введення активного атома галогену для подальшого заміщення його на цільові функціональні групи.

Дана робота присвячена вивченню хлорування АВ тетрахлоридом вуглецю та можливості використання одержаних хлоровмісних прекурсорів для отримання азотовмісного АВ.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідний матеріал було використано активоване вугілля КАВ, виготовлене з фруктових кісточок, з розміром гранул 1—2 мм. Питомі поверхня, визначена методом БЕТ, та сумарний об'єм пор за водою для КАВ складають: $S_{\text{БЕТ}} = 1350 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.41 \text{ см}^3/\text{г}$. Оскільки хлорування насиченим водним розчином хлору (хлорна вода) веде лише до окиснення поверхні [3], для хлорування було обрано тетрахлорид вуглецю, який не має окислювальних властивостей [4].

Хлорування поверхні КАВ проводили наступним чином. Через наважку КАВ (5 г), нагріту

до 450 °С, пропускали аргон ($50 \text{ см}^3/\text{хв}$), що містить пару CCl_4 , протягом 1.5 год. Концентрація CCl_4 в потоці складала $2.03 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Після проведення реакції зразок хлорованого КАВ (КАВ- CCl_4) витримували в потоці аргону протягом 1 год та охолоджували до кімнатної температури.

З метою дослідження гідролітичної стійкості прищепленого хлору та визначення можливості проведення реакцій з його участю в поверхневому шарі АВ було проведено обробку КАВ- CCl_4 спиртово-водним розчином КОН, спиртовим розчином діетиламіну та водним розчином тіосульфату натрію протягом 40 хв при 110 °С. Далі зразки відмивали до нейтральної реакції промивних вод та висушували на повітрі при 120 °С.

Хлор на залишки амінів заміщували так: КАВ- CCl_4 (1 г) заливали 20 %-м спиртовим розчином аміну і нагрівали в автоклаві протягом 12 год за температури 110 °С. Після цього вугілля промивали водою та розведеною сірчаною кислотою (або соляною у випадку сульфоланілетилендіаміну) для видалення фізично сорбованого аміну. Далі для відновлення основного стану поверхневих аміногруп вугілля обробляли 10 %-м розчином Na_2CO_3 , промивали водою до нейтральної реакції промивних вод та висушували на повітрі при 120 °С. Для модифікування використовували такі аміни: етилендіамін (En), діетиламін (Et_2N), сульфоланілетилендіамін (SuEn), моноетаноламін (MEA) та піперазин (Pi); відповідні зразки позначені як КАВ- CCl_4 -En, КАВ- CCl_4 - Et_2N , КАВ- CCl_4 -SuEn, КАВ- CCl_4 -MEA та КАВ- CCl_4 -Pi.

Вміст хлору у зразках встановлювали мето-

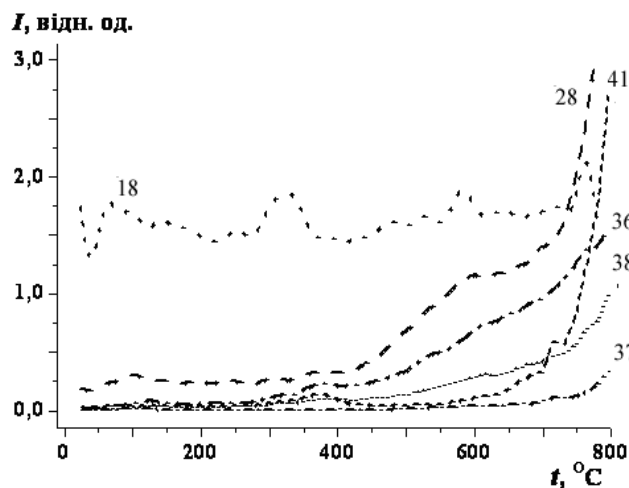


Рис. 1. Части ТПД мас-спектру для КАВ-CCl₄ за різних m/z (наведені на рисунку).

дом Фольгарда із попереднім переведенням зразка у розчинну форму, сплавляючи його з сумішшю NaOH та NaNO₃ [5]. Термодесорбційні дослідження здійснювали з використанням методів термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС), термогравіметричного аналізу та термодесорбції з ІЧ-реєстрацією продуктів (ТГА-ТПДІЧ). Дослідження проводили в атмосфері аргону, в температурному інтервалі 30–800 °C зі швидкістю нагріву 10 °C/хв. Одночасно з реєстрацією зміни маси ІЧ-спектрометрично визначали концентрацію газоподібних продуктів десорбції (CO, CO₂). Використовували ІЧ-спектрометр Specord 71 IR та мас-спектрометр MX 7304 А.

Окремими дослідженнями встановили, що при температурі перебігу реакції хлорування відбувається процес декарбоксилювання поверхні, що полягає у видаленні карбоксильних та частини лактонних і ангідридних груп. Процес незалежно від попередньої обробки АВ відбувається практично повністю за 50–60 хв.

Хімічним аналізом (ХА) визначили, що хлорування за обраною методикою забезпечує прищеплення хлору (C_{Cl}) у кількості 4,6 ммоль/г. Хлороване КАВ є стійким у воді при нагріванні до температури 100 °C, про що свідчить відсутність хлорид-іонів у рідкій фазі.

ТПД мас-спектри хлорованого АВ наведені на рис. 1. Як видно з рисунку, з поверхні КАВ-CCl₄ відбувається малоінтенсивне і практично стале виділення води в температурному інтер-

валі 30–800 °C. Внаслідок декарбоксилювання в ТПД мас-спектрах практично відсутній CO₂, а виділення CO починається за температур, вищих за температуру хлорування (450 °C). Десорбція хлору відбувається у вигляді HCl (m/z при 36 та 38) за температур, вищих ніж 450 °C. Співвідношення $I_{36}:I_{38}$ складає приблизно 3:1, що є природним співвідношенням ізотопів хлору. На відміну від бромованих зразків [6], у ТПД мас-спектрах КАВ-CCl₄ не спостерігається двох піків десорбції галогеноводню, а температури термодеструкції поверхневого шару є суттєво вищими. Отже, порівняно з бромованими зразками, КАВ-CCl₄ характеризуються значно вищою термічною стійкістю.

Одержані методом ТГА—ТПДІЧ температурні залежності зміни маси та виділення CO і CO₂ з поверхні КАВ-CCl₄ приведені на рис. 2. Загальна втрата маси для цього зразка є в 3 рази

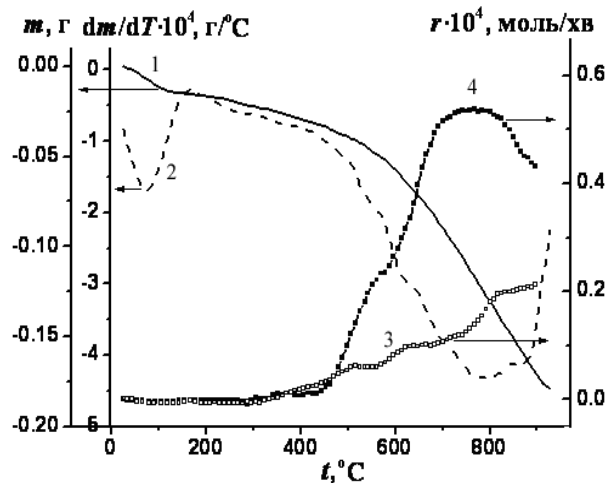
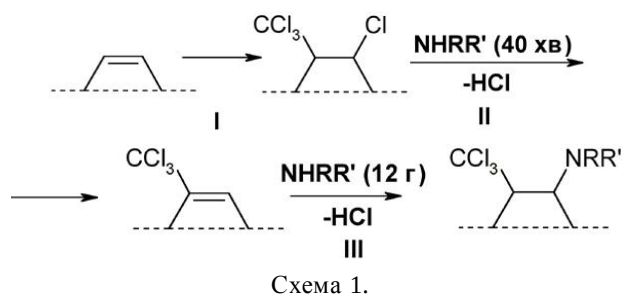


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1), диференціальній формі (2); швидкості виділення CO₂ (3) та CO (4) для зразка КАВ-CCl₄.

більшою, порівняно з вихідними АВ. Визначена методом ТГА—ТПДІЧ кількість хлору, що може бути термічно елімінованим в температурному інтервалі до 800 °C (різниця між загальною втратою маси та масою CO та CO₂), становить близько 2,7 ммоль/г. Елімінування лише частини хлору (близько 2,7 ммоль/г) від кількості, яка визначена хімічним аналізом (4,6 ммоль/г), вказує на значну термічну стійкість хлоровмісних поверхневих груп. Значний вміст прищепленого хлору та його висока термічна стійкість може поясню-

ватися утворенням хемосорбованих CCl_3 -груп. Підтвердженням можливості формування саме таких поверхневих центрів є експериментально встановлена термічна гомолітична дисоціація молекул CCl_4 [7–9] за схемою: $\text{CCl}_4 \leftrightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \cdot\text{Cl}$. В подальшому продукти розкладу можуть приєднуватися до подвійного зв'язку АВ, утворюючи Cl - та CCl_3 -групи у рівних кількостях. Також вони можуть утворювати шляхом рекомбінації вільний хлор та гексахлоретан (ці продукти у слідових кількостях спостерігаються в умовах хлорування).

Враховуючи одержані дані, можна запропонувати схему реакції хлорування (перша стадія схеми 1), де активним центром АВ виступає крайовий спряжений подвійний зв'язок [6]. При обробці поверхні КАВ парою тетрахлориду вуглецю цей зв'язок приєднує галогенуючий агент з утворенням Cl - та CCl_3 -групи:



Особливістю процесу хлорування є значне зростання концентрацій CO - (C_{CO}) та CO_2 -центрів (C_{CO_2}) на поверхні КАВ-CCl_4 , визначених методом ТПДІЧ. Вміст високотемпературної форми CO після хлорування КАВ зростає на 0,8, а вміст CO_2 збільшується на 0,45 ммоль/г (табл. 1). Згідно з температурними інтервалами виділення CO та CO_2 , сформованими CO -центрами є фенольні групи, а CO_2 -центрами — лактонні групи

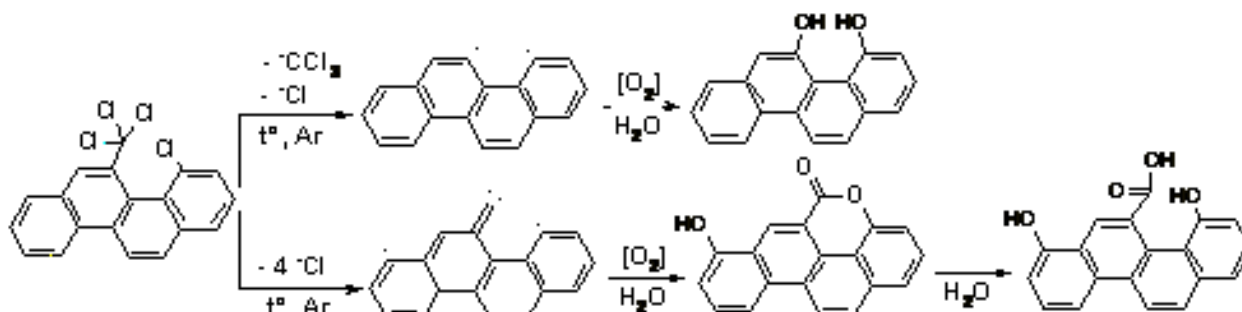
Т а б л и ц я 1

Загальна втрата маси, вміст оксидів вуглецю та хлору (C_{Cl}) у вихідному та модифікованих зразках КАВ

Зразок	Втрата маси	C_{CO}	C_{CO_2}	C_{Cl}
		ммоль/г		
КАВ	0.06	0.76	0.12	—
КАВ- CCl_4	0.18	1.62	0.57	4.60
КАВ- $\text{CCl}_4\text{-Et}_2\text{N}$	0.20	1.83	0.58	3.47
КАВ- $\text{CCl}_4\text{-KOH}$	0.15	1.82	0.56	2.75

[10]. Формування цих центрів відбувається внаслідок старіння зразків після хлорування (схема 2). Очевидно, приєднання частинок $\cdot\text{CCl}_3$ та $\cdot\text{Cl}$ до подвійних зв'язків супроводжується перебудовою спряженої системи зв'язків на невеличких ділянках, виникненням місць з надлишком поверхневої енергії, дефектів, довго живучих радикалів тощо [11, 12]. Ці поверхневі активні центри далі можуть брати участь як в реакції хлорування, так і в окисненні поверхні після завершення хлорування (схема 2).

Нагрівання хлорованого вугілля зі спиртовим розчином діетиламіну протягом 40 хв приводить до елімінування частини хлору у вигляді хлороводню та зменшення вмісту хлору в зразку на 25 % (табл. 1). При обробці КАВ-CCl_4 спиртово-водним розчином гідроксиду калію протягом 40 хв відбувається відщеплення трохи більшої кількості галогену (1,8 ммоль/г), імовірно, внаслідок додаткового гідролізу частини трихлорметильних груп. Отже, навіть при слабкому нагріванні (110 °С) як мінімум 25 % (1,15 ммоль/г) прищепленого хлору є активним. Легке відщеплення частини хлору у вигляді хлороводню під



дією нуклеофільного агенту пояснюється відновленням подвійного зв'язку, що входить у загальну спряжену систему (2 стадія схеми 1). В результаті відщеплення частини хлору на поверхні залишаються CCl_3 -групи, які характеризуються високою стійкістю [13].

За даними ХА для зразків КАВ, оброблених спиртовими розчинами амінів протягом 12 год, спостерігається зменшення концентрації хлору на 30–50 %. Порівняно з КАВ- CCl_4 , на кривих зміни маси для зразків, модифікованих амінами (рис. 3), з'являється новий ефект в температурному інтервалі 150–400 °С. Цей ефект, очевидно, відповідає деструкції прищеп-

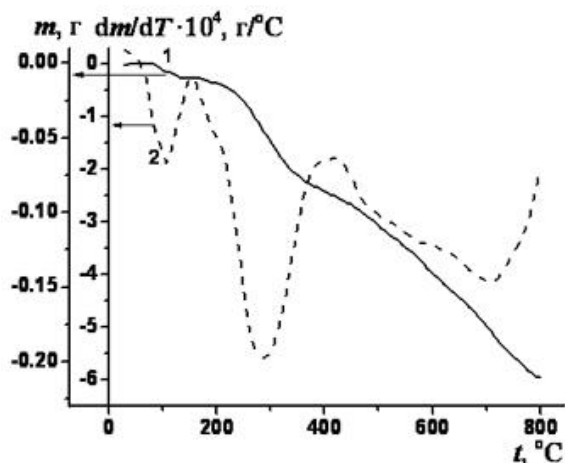


Рис. 3. Типові температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній формі (2) для зразків, модифікованих амінами (КАВ- CCl_4 -SuEn).

лених залишків амінів. Температури максимальної швидкості десорбції (t_{max}) аміногруп з поверхні КАВ (табл. 2) слабо залежать від нанесеного аміну і складають 300 ± 20 °С, що свідчить про хімічне прищеплення аміну до поверхні. Поверхневі концентрації нанесених амінів ($C_{\text{NR}_1\text{R}_2}$) було розраховано за ефектом зменшення маси ($\Delta m_{\text{NR}_1\text{R}_2}$) у температурному інтервалі 150–400 °С. Визначені поверхневі концентрації прищеплених амінів, як і температури їх деструкції, не залежать від природи аміну та його молекулярної маси. Цей факт також підтверджує ковалентне прищеплення амінів до поверхні КАВ. Величини $C_{\text{NR}_1\text{R}_2}$ складають 0.37–0.81 ммоль/г, що є дещо меншим порівняно з кількістю активного

Т а б л и ц я 2

Дані ТГА хлоровмісних прекурсорів на основі зразків КАВ, модифікованих амінами: температура максимуму та температурний інтервал десорбції, втрата маси та концентрація аміногруп на поверхні зразків

Зразок	$t_{\text{max}},$ °C	$\Delta T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	Δm	$\Delta m_{\text{NR}_1\text{R}_2}$	$C_{\text{NR}_1\text{R}_2},$ ммоль/г
			г/г		
KAB-CCl ₄ -En	310	190–510	0.11	0.047	0.78
KAB-CCl ₄ -MEA	310	260–530	0.15	0.022	0.37
KAB-CCl ₄ -Et ₂ N	290	160–430	0.16	0.059	0.81
KAB-CCl ₄ -Pi	320	250–410	0.14	0.039	0.45
KAB-CCl ₄ -SuEn	285	155–420	0.20	0.079	0.44

хлору в КАВ- CCl_4 . У високотемпературному інтервалі 400–850 °С з поверхні всіх амінованих КАВ спостерігається інтенсивна десорбція CCl_3 -груп та фенольних груп (рис. 3). Імовірною причиною меншої концентрації прищепленого аміну є просторові ускладнення, що зв'язані з присутністю CCl_3 -групи поряд із активним центром для прищеплення аміну (3 стадія схеми 1). Внаслідок просторових ускладнень деяка частина активних центрів у реакцію не вступають. Для них поверхневі перетворення закінчуються на стадії елімінування HCl .

Таким чином, хлорування КАВ приводить до одержання активного хлоровмісного прекурсору з вмістом хлору 4.6 ммоль/г. Частина прищепленого хлору (близько 25 %) є активною і може бути замінена на азотовмісні функціональні групи. Описані хімічні перетворення пояснюються існуванням на поверхні вугілля подвійного спряженого зв'язку типу $-\text{CH}=\text{CH}-$. Одержані матеріали можуть бути використані як сорбенти та носії каталізаторів для процесів окисно-відновного типу.

РЕЗЮМЕ. Проведено хлорирование косточкового активированного угля (КАУ) тетрахлоридом углерода в газовой фазе и исследованы химические и термодесорбционные свойства полученных образцов. Установлено, что хлорирование приводит к введению в поверхностный слой КАУ более 4.6 ммоль/г хлора. Привитой хлор гидролитически устойчив при температурах до 100 °С; его термодесорбция наблюдается в температурном интервале 500–900 °С. Показано, что часть привитого хлора (около 25 %) является химически активной и может быть замещена на азотсодержащие

функциональные группы. Модифицирование хлорсодержащего КАУ аминами приводит к введению в поверхностный слой 0.37—0.81 ммоль/г аминогрупп.

SUMMARY. Chlorination of activated carbon (KAU) with carbon tetrachloride in the gas phase was carried out and chemical and thermal desorption properties of the samples were studied. It is established that chlorination cause the introduction up to 4.6 mmol/g of chlorine into the surface layer of KAU. The graft chlorine is hydrolytically stable at temperature up to 100 °C. Thermal desorption of the chlorine-containing groups is observed in the temperature range 500—900 °C. It is shown that the part of graft chlorine (approximately 25 %) is chemically active and can be substituted with nitrogen functional groups. Modification of chlorinated KAU with amines allow obtaining the samples with 0.37—0.81 mmol/g of aminogroups on the surface layer.

ЛІТЕРАТУРА

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. -Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа СО РАН, 1995.
2. Карнаухов П.П. Адсорбция и текстура дисперсных

материалов. -Новосибирск: Наука, 1999.

3. Yuan J.-M., Chen X.-H., Chen X.-H. et al. // Carbon. -2008. -**46**, № 9. -P. 1266—1269.
4. Budarin V.L., Clark J.H., Gorlova A.A. et al. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. -2000. -**62**, № 2. -P. 349—352.
5. ISO 1841-1:1996.
6. Задерко А.Н., Дюк В.Е., Бударин В.Л. и др. // Катализ и нефтехимия. -2007. -№ 15. -С. 70—73.
7. Шилов А.Е., Сабирова Р.Д. // Журн. физ. химии. -1960. -**34**, № 4. -С. 860—865.
8. Шилов А.Е., Сабирова Р.Д. // Там же. -1959. -**33**, № 6. -С. 1365—1368.
9. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckly F. Active Carbon. -New York; Basel: Marcel Dekker, 1988.
10. Shen W., Li Z., Liu Y. // Recent patents on chemical engineering. -2008. -**1**. -P. 27—40.
11. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементо-органической химии: Хлор. Алифатические соединения. -М.: Наука, 1973.
12. Serp P., Figueiredo J.L. Carbon materials for catalysis. -Hoboken; New Jersey: John Wiley and Sons, 2009.
13. Elzinga J., Hogeveen H. // J. Org. Chem. -1980. -**45**, № 20. -P. 3957—3969.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.04.2014

УДК 546.16.65.77

А.П.Перепелица, А.А.Бондарь, О.И.Крониковский

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИДА НАТРИЯ И СРЕДНИХ МОЛИБДАТОВ РЗЭ

Методом рентгенофазового анализа исследованы продукты твердофазного взаимодействия фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ $R_2(\text{MoO}_4)_2$, где R — La–Lu, Y, и установлено, что таковыми являются RF_3 и $\text{NaR}(\text{MoO}_4)_2$ (I). Для соединения I определены параметры тетрагональной ячейки типа шеелита.

ВВЕДЕНИЕ. Различные по составу молибдаты РЗЭ, известные как люминесцентные вещества, не нашли широкого применения из-за малых значений времени затухания и концентрационного тушения [1]. Для устранения отмеченных недостатков возникла необходимость направлено изменить состав этих веществ. Поскольку влияние фторид-ионов в составе молибдатов РЗЭ на их люминесцентные свойства не исследовано, следует первоначально изучить возможность получения такого типа соединений, содержащих совместно ионы MoO_4^{2-} и F^- .

В литературе [2, 3] есть сведения о существовании соединений типа RFMoO_4 , где R — ион РЗЭ, имеющих стехиометрический состав [4, 5].

Если исходить из более ранних данных, представленных в работе [6], согласно которым фторидомолибдаты не образуются ни при замещении гидроксильных групп в ROHMoO_4 на фторид-ион, ни при совместном осаждении из водных растворов R^{3+} , F^- , MoO_4^{2-} в мольном соотношении 1:1:1, то наблюдаются существенные противоречия между данными [2–5] и [6]. Авторы источников [2–5] считают порошки состава RFMoO_4 индивидуальными химическими соединениями, а в работе [6] методом рентгенофазового анализа доказано, что такие соединения не существуют, потому что образуется смесь фторида и молибдата РЗЭ в соотношении 1:1. В статье [6] показано, что состав $[\text{RF}_3]:[\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3] = 1:1$ с $R = \text{Eu}^{3+}$ при возбуждении ультрафиолетовым светом ($\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$) излучает красный свет с максимумом спектра люминесценции 617 нм и может быть красным люминофором.

Данных о существовании соединений, содержащих совместно ионы натрия, РЗЭ, фторид-ионы молибдат-ионы, представляющих интерес как люминофоры, не обнаружено. Поэтому цель дан-

ной работы — исследовать взаимодействие фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ, а также определить природу образовавшихся соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исследование химического состава осадков, образующихся в разрезе системы $\text{R}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($R = \text{La}, \text{Y}$), где концентрация $\text{R}(\text{NO}_3)_3$ была постоянной, а концентрация NaF и MoO_4^{2-} — переменной при условии $[\text{F}^-]:[\text{MoO}_4^{2-}] = 1:1$ [6], не позволяет утверждать об образовании твердой фазы, имеющей состав двойного фторид-молибдата РЗЭ и натрия. Поэтому было исследовано твердофазное взаимодействие средних молибдатов РЗЭ и иттрия с фторидом натрия при 500 °С. Использованные в работе оксиды РЗЭ и иттрия и фторид натрия имели квалификацию ч.д.а., триоксид молибдена — х.ч., средние молибдаты РЗЭ получали спеканием стехиометрических смесей соответствующих оксидов, постепенно нагревая их от 450 до 650, а затем — до 750 °С с использованием рентгенографического контроля (установка ДРОМ УМ-1 с медным излучением). Фторид натрия применяли после тщательного высушивания. Смеси фторида натрия и средних молибдатов РЗЭ после гомогенизации в агатовой ступке запрессовывали в медные тигли, их помещали в стальной реактор, который герметично закрывали металлической крышкой, откачивали из реактора воздух, а затем сушили его при 250 °С в течение 2 ч для удаления влаги. Затем температуру повышали до 500 °С и выдерживали реактор 30 ч, поддерживая вакуум. После этого реактор охлаждали, извлекали из него тигель со смесями.

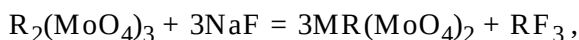
В таблице показаны состав исходных смесей и продуктов взаимодействия NaF и $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$. Как видно, при взаимодействии фторида натрия со средними молибдатами всех РЗЭ и иттрия в

Результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия NaF и R₂(MoO₄)₃ (500 °C, вакуум, 30 ч)

Исходные компоненты	Соединения в составе продуктов реакции	$a^* (\pm 0.02)$	$b^* (\pm 0.04)$
		Å	
La ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	LaF ₃ , NaLa(MoO ₄) ₂	5.35	11.75
Ce ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	CeF ₃ , NaCe(MoO ₄) ₂	5.32	11.68
Pr ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	PrF ₃ , NaPr(MoO ₄) ₂	5.31	11.63
Nd ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	NdF ₃ , NaNd(MoO ₄) ₂	5.30	11.61
Sm ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	SmF ₃ , NaSm(MoO ₄) ₂	5.26	11.53
Eu ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	EuF ₃ , NaEu(MoO ₄) ₂	5.26	11.46
Gd ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	GdF ₃ , NaGd(MoO ₄) ₂	5.23	11.44
Dy ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	DyF ₃ , NaDy(MoO ₄) ₂	5.22	11.36
Ho ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	HoF ₃ , NaHo(MoO ₄) ₂	5.21	11.35
Er ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	ErF ₃ , NaEr(MoO ₄) ₂	5.20	11.32
Tm ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	TmF ₃ , NaTm(MoO ₄) ₂	5.18	11.30
Yb ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	YbF ₃ , NaYb(MoO ₄) ₂	5.17	11.24
Lu ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	LuF ₃ , NaLu(MoO ₄) ₂	5.16	11.23
Y ₂ (MoO ₄) ₃ + 2NaF	YF ₃ , NaY(MoO ₄) ₂	5.20	11.28

* Параметры элементарной ячейки NaR(MoO₄)₂.

описанных условиях образуются два основных соединения — RF₃ и NaR(MoO₄)₂. Для соединений второго типа, дающих четкие рентгенограммы, вычислены параметры элементарных ячеек, оказавшиеся весьма близкими к таковым для индивидуальных двойных молибдатов РЗЭ и натрия. На основании этих результатов можно заключить, что взаимодействие фторида натрия и среднего молибдата РЗЭ происходит по реакции:



которая может осложняться образованием твердых растворов между двойным и средним молибдатами, а также комплексных фторидов MR₂F₄.

Полученные NaR(MoO₄)₂, имеющие структуру тетрагонального шеелита, относятся к устойчивым и распространенным соединениям, существующим в системе структурных типов MR₂(EO₄)₂, где М — Na, Ag; E — Mo, W [7, 8], что и служит причиной их появления в этой реакции, данные о которой в литературе не обнаружены.

Выполненное исследование показало, что ни фторидо-молибдаты РЗЭ, ни двойные фторидо-молибдаты РЗЭ и натрия (как и калия) не обра-

зуются. Это указывает на выраженное отличие в возможностях координации фторид-иона и иона кислорода ионами РЗЭ и молибдена. РЗЭ координируют фторид-ионы, а молибден — кислород.

Кроме приведенных продуктов реакции следует учитывать также возможность частичного формирования в системах на основе фторидов щелочных металлов и средних молибдатов РЗЭ летучих оксифторидов молибдена, которые могут изменять исходное соотношение элементов в смесях.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенофазового анализа вивчено реакцію взаємодії фториду натрію і середніх молибдатів РЗЕ (ітрію) при їх мольному співвідношенні 2:1 у вакуумі при 500 °C протягом 30 год. Встановлено, що в результаті реакції утворюються фторид РЗЕ RF₃ і подвійний молибдат NaR(MoO₄)₂, для яких обчислено параметри елементарної комірки типу шееліту тетрагональної сингонії.

SUMMARY. X-ray diffraction studied the reaction between sodium fluoride and REE molybdates medium (yttrium) at a molar ratio of 2:1 in a vacuum at 500 °C for 30 h. Found that the reaction of fluoride formed REE RF₃ and double molybdate NaR(MoO₄)₂, for which calculated unit cell parameters of scheelite-type tetragonal.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трунов В.К., Ефремов В.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. -Л.: Наука, 1986.
2. Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Харитонова Г.В. // Координац. химия. -1982. -**8**. № 12. -С. 1633—1637.
3. Лазарев В.М., Майер А.А., Звездина И.М. // Неорг. материалы. -1986. -**22**, № 11. -С. 1899—1902.
4. Звездина И.М., Балькина Т.И., Комиссарова Л.Н. // Координац. химия. -1985. -**11**, № 8. -С. 1024—1078.
5. Спицин В.И., Горбунов Д.К., Спиридонов Ф.М. // Докл. АН СССР. -1989. -**306**, № 6. -С. 1390—1399.
6. Капишук А.А., Перепелица А.П. // Укр. хим. журн. -1980. -**46**, № 3. -С. 257—261.
7. Перепелица А.П. // Журн. прикл. химии. -1996. -**69**, № 8. -С. 1252—1259.
8. Клевцов П.В., Перепелица А.П. // Там же. -2004. -**49**, № 6. -С. 1021—1025.

УДК 541.138.3

Ю.К.Пирский, О.С.Крупенникова, Т.Н.Панчишин, И.Н.Иваненко, Т.А.Донцова**КАТОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И Ni-Co ШПИНЕЛИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ СЕРЕБРОМ**

Синтезированы композиционные электрокатализаторы восстановления кислорода на основе никель-кобальтовой шпинели, модифицированной серебром, и окисленных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) для электрохимических систем со щелочным электролитом. Установлено, что добавки серебра положительно влияют на каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода только в том случае, если серебро встраивается в структуру шпинели. Наиболее активные катализаторы получены с соотношением металлов Co:Ni как 2:1 или Co:Ni:Ag как 2:1:1.

ВВЕДЕНИЕ. Разработка новых эффективных электрокатализаторов восстановления кислорода для химических источников тока с воздушным (кислородным) электродом, сенсоров и низкотемпературных топливных элементов является актуальной задачей, несмотря на большое количество выполненных работ в данной области. Благородные металлы и их оксиды долгое время были и сейчас остаются типичными электрокатализаторами реакции восстановления кислорода. Необходимость использования дешевых электрокатализаторов, более стойких к примесям и загрязнениям в растворе, привела в итоге к рассмотрению следующего типа катализаторов, таких как, например, оксиды переходных металлов в чистой и в смешанной формах.

Смешанные оксиды переходных металлов d -элементов со структурой шпинели MM_2O_4 представляют группу материалов, показывающих хорошие электрокаталитические свойства для кислородного электрода [1, 2]. Достоинством этих систем являются высокая активность, дешевизна, достаточные запасы в природе, а также удовлетворительная термодинамическая стабильность. К недостаткам шпинелей, как, впрочем, и других оксидных полупроводниковых систем, относится низкая удельная поверхность и относительно высокое электрическое сопротивление. В более ранних наших работах [3, 4] были изучены сложные шпинели типа $M^mM'_xM_{2-x}O_4$ на основе металлов Co, Mn и Fe, нанесенных на активированные угли. Такие катализаторы, ввиду присут-

ствия неоднородных и крупных частиц углеродного носителя, можно использовать для систем с пористыми газодиффузионными электродами и щелочными электролитами.

В электрохимических системах с протонпроводящими мембранами для синтеза электрокатализаторов необходимо применять в качестве подложки не активированные угли, а сажи и углеродные нанотрубки, что позволит получать более однородные нанодисперсные порошки при изготовлении каталитического чернила для нанесения его на мембрану. Изучение серебра как потенциального металла для замены платины показало, что оно может обладать достаточно высокой активностью в реакции восстановления кислорода и при этом иметь меньшую стоимость [5]. Реакция электровосстановления кислорода на серебре может протекать как по двух-, так и по четырехэлектронному механизму, что зависит от состояния поверхности серебра, в частности от ее степени окисленности и электродного потенциала [6–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Электрокатализаторы готовили, применяя две методики синтеза, с разным соотношением Ni к Co, углеродных нанотрубок и серебра. Отличие первого метода заключалось в том, что синтез проводили без лимонной кислоты.

Согласно первому методу приготовления электрокатализаторов, брали растворы $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в необходимом количестве и вносили их в керамическую чашу, затем

добавляли порошок предварительно очищенных и окисленных многослойных углеродных нанотрубок. Полученную смесь выпаривали на водяной бане досуха на протяжении 6 ч. Осадок прогревали на воздухе при 300 °С в течение 2 ч. Образцы, содержащие Ni и Co в соотношении 1:1 и 40 % углеродных нанотрубок, обозначили как {УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)}, а при соотношении Ni и Co 1:2, без добавления УНТ — как {2Co:1Ni}. Аналогичным образом были приняты обозначения катализаторов {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)} и {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)}, в которых содержание УНТ составляло 80 %. В случае использования серебра, при котором предполагается его внедрение в структуру шпинели путем совместного выпаривания растворов нитратов кобальта, никеля и серебра, образцы обозначаются с Ag(s), а если серебро наносится на поверхность катализатора путем пропитывания уже приготовленного катализатора — с Ag(i) соответственно.

По второму методу для приготовления катализаторов к растворам нитратов кобальта и никеля добавляли лимонную кислоту, взятую в избытке. Затем полученный раствор выпаривали досуха на водяной бане. Осадок грели на воздухе при 400 °С в течение 2 ч. В зависимости от состава композита электрокатализаторы обозначали аналогично катализаторам, полученным по первому методу и описанным выше.

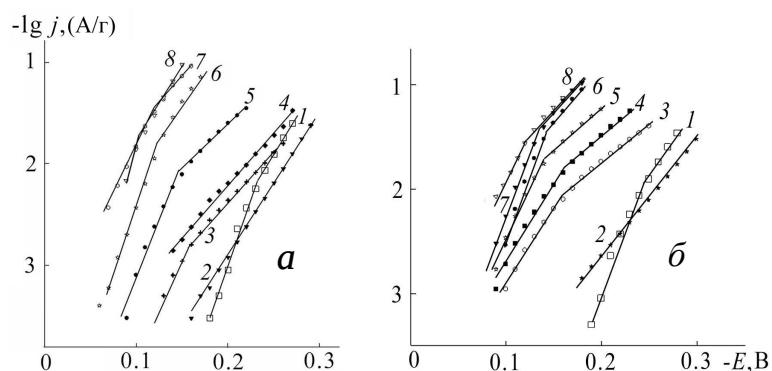
Электрохимические кинетические характеристики рассчитывали из стационарных поляризационных кривых электровосстановления кислорода, снятых на "плавающем" газодиффузионном электроде [15] в 1 М КОН и атмосфере кислорода при температуре 20 °С в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. "Плавающий" газодиффузионный электрод имел форму таблетки диаметром около 10 мм, плотностью 0.95 г/см³ и толщиной 1 мм, изготовленную из гидрофобизированной 30 %-м политетрафторэтиленом сажи П-803 {П-803 + 30 % ПТФЭ} весом 300 мг, спрессованную под давлением 25 кгс/см², в которую был впрессован никелевый проволоочный токоотвод. На поверхность электрода наносили очень тонкий слой частиц диаметром менее 20 мкм мелкодисперсного исследуемого катализатора в количестве не более 1 мг/см², который подпрессовывали давлением 50 кгс/см². Такое количество электрокатализатора обеспечи-

вало равнодоступность подачи кислорода к внешней поверхности зерен катализатора и кинетический режим проведения реакции [16]. На электропроводной пористой основе катализатор держался за счет сил адгезии. Количество исследуемого каталитического активного материала определяли за счет увеличения веса после подпрессовки порошка. Стационарные поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме на потенциостате ПИ-50–1.1 с шагом 10 мВ. Изменение тока регистрировали миллиамперметром М 2020. Потенциал измеряли по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Изучение потенциостатических зависимостей электрокатализаторов восстановления кислорода, полученных по методу 1 и измеренных с помощью газодиффузионного плавающего электрода в растворе 1 М КОН, показало, что катализаторы с меньшим содержанием УНТ — 40 % обладают более высокими электрокаталитическими характеристиками (рисунок а, кривая 5). Сдвиг стационарной поляризационной кривой в положительную сторону на 140 мВ наблюдается у катализаторов {2Co:1Ni:1Ag(i)} и {2Co:1Ni}. Для электрокатализаторов {УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)} — 100 и {4Co:1Ni:1Ag(s)} — 120 мВ соответственно. Также присутствует зависимость каталитической активности от соотношения содержания металлов в катализаторе Co и Ni. Наиболее активные катализаторы получены при Co:Ni = 2:1. Вероятно, что с таким соотношением образуется большее число активных центров шпинельной структуры для реакции восстановления кислорода. Наличие металла серебра в катализаторе немного увеличивает активность, а в целом мало влияет на ускорение реакции электровосстановления кислорода.

Самой слабой активностью обладала композиция {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)}, в которой образование шпинели было меньшим из-за малого количества металлов и соотношения кобальта к никелю 1:1, а также имело место образование простых оксидов, менее активных в реакции восстановления кислорода. Наличие большого количества углеродных нанотрубок приводило к уменьшению активной части катализатора, в которой могли бы формироваться оксиды со шпинельной структурой и, как следствие, наблюдалось снижение каталитических характеристик.

Кинетические параметры электровосстанов-



Потенциостатические поляризационные кривые восстановления O_2 на катализаторах, синтезированных по методам 1 (а) и 2 (б), снятые в 1 М КОН при 20 °С. а: 1 — {П-803+30 %ПТФЭ}, 2 — {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)}, 3 — {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)}, 4 — {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni:1Ag(s))}, 5 — {УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)}, 6 — {4Co:1Ni:1Ag(s)}, 7 — {2Co:1Ni:1Ag(i)}, 8 — {2Co:1Ni}; б: 1 — {П-803+30 %ПТФЭ}, 2 — {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)}, 3 — {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni:1Ag(s))}, 4 — {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)}, 5 — {УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)}, 6 — {4Co:1Ni:1Ag(s)}, 7 — {2Co:1Ni}, 8 — {2Co:1Ni:1Ag(i)}.

ления кислорода на синтезированных электрокатализаторах по первому методу приведены в таблице, из которой видны некоторые закономерности изменения кинетических параметров электрокатализаторов восстановления кислорода. Тафелевские углы наклонов стационарных поляризационных кривых $\partial E/\partial \lg j$ для катализаторов лежат в границах: $b_1 = 0.040 - 0.058$ В, $b_2 = 0.74 - 0.120$ В. Наибольший расчетный ток обмена был получен у катализатора {2Co:1Ni}+Ag(i) с величиной $j_0 = 1.26 \cdot 10^{-2}$ А/г. Наименьшие токи обмена у катализаторов {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)} и {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)} без присутствия серебра. Порядок тока обмена у них составлял 10^{-7} А/г, что свидетельствует об их слабой активности в реакции восстановления кислорода.

У двух электрокатализаторов {2Co:1Ni}+Ag(i) и {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni:1Ag(s))} наблюдался только один угол наклона, что связано, вероятно, как с восстановлением кислорода на электроде, так и с электрохимической кинетикой восстановления оксида серебра. В образце катализатора {4Co:1Ni:1Ag(s)} присутствуют активные центры, такие как никель-кобальтовая шпинель, и шпинельные структу-

ры кобальта с инкорпорированным серебром, что зависит, вероятно, от количества и соотношения исходных прекурсоров.

Для электрокатализаторов, полученных по методу 1, наблюдается следующий ряд увеличения электрохимической активности в реакции электровосстановления кислорода: {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)} < {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)} < {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni:1Ag(s))} < {УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)} < {4Co:1Ni:1Ag(s)} < {2Co:1Ni:1Ag(i)} < {2Co:1Ni}.

Стационарные поляризационные зависимости для электрокатализаторов восстановления кислорода, полученных методом 2, как и в первом случае, показывают, что катализаторы с меньшим содержанием УНТ(40 %) обладают также более высокими электрокаталитическими характеристиками (рисунок

б, кривая 5). Сдвиг стационарной поляризационной кривой в положительную сторону на 140

Кинетические параметры электровосстановления кислорода на катализаторах, синтезированных по методам 1 и 2 в 1 М КОН при температуре 20 °С

Катализатор	$-E_{\text{ст}}$, В	$\partial E/\partial \lg j$, В		j_0 , А/г
		b_1	b_2	
Метод 1				
{П-803+30 %ПТФЭ}	0.121	0.065	0.126	$1.00 \cdot 10^{-4}$
{УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)}	0.083	0.045	0.087	$1.99 \cdot 10^{-4}$
{2Co:1Ni}	0.023	0.058	0.120	$7.94 \cdot 10^{-4}$
{(2Co:1Ni)+Ag(i)}	0.099	0.113	0.113	$1.26 \cdot 10^{-2}$
{4Co:1Ni:1Ag(s)}	0.048	0.041	0.119	$2.51 \cdot 10^{-4}$
{УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)}	0.036	0.041	0.074	$7.94 \cdot 10^{-7}$
{УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)}	0.033	0.040	0.115	$3.16 \cdot 10^{-7}$
{УНТ(80 %)+(2Co:1Ni:1Ag(s))}	0.029	0.090	0.090	$5.62 \cdot 10^{-5}$
Метод 2				
{П-803+30 %ПТФЭ}	0.121	0.065	0.126	$1.00 \cdot 10^{-4}$
{УНТ(40 %)+(1Co:1Ni)}	0.078	0.049	0.111	$5.75 \cdot 10^{-4}$
{2Co:1Ni}	0.060	0.048	0.122	$7.94 \cdot 10^{-5}$
{(2Co:1Ni)+Ag(i)}	0.036	0.056	0.123	$2.51 \cdot 10^{-3}$
{4Co:1Ni:1Ag(s)}	0.080	0.041	0.119	$4.07 \cdot 10^{-4}$
{УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)}	0.068	0.052	0.114	$1.99 \cdot 10^{-5}$
{УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)}	0.041	0.100	0.100	$3.80 \cdot 10^{-5}$
{УНТ(80 %)+(2Co:1Ni:1Ag(s))}	0.029	0.060	0.116	$3.16 \cdot 10^{-4}$

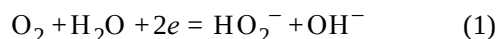
мВ наблюдается для наиболее активного катализатора {2Co:1Ni:1Ag(i)} (кривая 8).

Для электрокатализаторов {4Co:1Ni:1Ag(s)} и {2Co:1Ni} сдвиг стационарной поляризационной кривой составляет приблизительно 120 мВ, причем без серебра катализатор в реакции восстановления кислорода немного активнее.

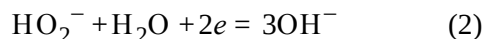
Так же, как и в первом случае, на рисунке, б присутствует зависимость каталитической активности от общего соотношения металлов в катализаторе: кобальта к металлам (Ni, Ag) как 2:1 (кривые 6–8). Наиболее активные катализаторы получены без углеродных нанотрубок с соотношением Co:Ni=2:1. Вероятно, что с таким соотношением образуется большее число центров в виде оксидов металлов шпинельной структуры, активных в реакции восстановления кислорода. Наличие серебра в катализаторе немного увеличивает активность, а в целом мало влияет на электровосстановление кислорода. В основном на активность влияет исходное соотношение компонентов, характерное для образования шпинелей во время синтеза электрокатализаторов.

Рассчитанные кинетические параметры электровосстановления кислорода на синтезированных электрокатализаторах по второму методу приведены в таблице. Из этих данных следует, что тафелевские углы наклонов стационарных поляризационных кривых $\partial E/\partial \lg j$ для катализаторов лежат в границах: $b_1=0.040\text{--}0.060$ В, $b_2=0.100\text{--}0.123$ В. Наибольший ток обмена — у катализатора {(2Co:1Ni)+Ag(i)} с величиной $j_0=2.51\cdot 10^{-3}$ А/г. Наименьшие токи обмена наблюдались у катализаторов {УНТ(80 %)+(2Co:1Ni)} и {УНТ(80 %)+(1Co:1Ni)} без серебра. Порядок тока обмена для них составлял 10^{-5} А/г, что свидетельствует об их невысокой активности в реакции восстановления кислорода.

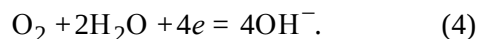
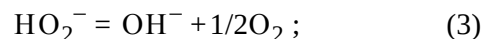
Сравнивая величины углов наклона, можно предположить, что реакция восстановления кислорода протекает на исследованных катализаторах как по двухэлектронному механизму через образование пероксида водорода (уравнения (1) —(3)), так и частично по четырехэлектронному (уравнение (4)):



с последующей стадией электрохимического восстановления HO_2^- :



или химической реакции (3) диспропорционирования:



Для электрокатализаторов, полученных по методу 2, можно привести следующий ряд увеличения электрохимической активности в реакции электровосстановления кислорода:

{УНТ(80 %) + (2Co:1Ni)} < {УНТ(80 %) + (2Co:1Ni:1Ag(s))} < {УНТ(80 %) + (1Co:1Ni)} < {УНТ(40 %) + (1Co:1Ni)} < {4Co:1Ni:1Ag(s)} < {2Co:1Ni} < {2Co:1Ni:1Ag(i)}.

ВЫВОДЫ. Таким образом, анализируя использование обоих методов для приготовления электрокатализаторов на основе нитратных солей металлов с целью получения шпинелей на поверхности углеродных нанотрубок, можно заключить, что в электрохимической активности синтезированных материалов в реакции электровосстановления кислорода имеет значение природа металлов (кобальта, никеля и серебра) и их соотношение, близкое к составу шпинелей, а также количество использованных углеродных нанотрубок.

Добавки серебра увеличивают каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода только при условии, если серебро встраивается в структуру шпинели.

Меньшее количество углеродных нанотрубок предпочтительнее для получения активных электрокатализаторов восстановления кислорода. Электрокатализаторы, имеющие состав композиций {2Co:1Ni} и {2Co:1Ni:1Ag(i)}, являются самыми активными и не зависят в нашем случае от метода их получения. Такие электрокатализаторы восстановления кислорода могут быть рекомендованы лишь для электрохимических систем со щелочным электролитом.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано композиційні електрокаталізатори відновлення кисню на основі нікель-кобальтової шпінелі, модифікованої сріблом, та окислених багатопарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) для електрохімічних систем з лужним електролітом. Встановлено, що добавки срібла позитивно впливають на каталітичну активність у реакції електровідновлення кисню тільки в тому випадку, якщо срібло вбудовується в структуру шпінелі. Найбільш активні ката-

лізатори отримано із співвідношенням металів Co: Ni = 2:1 або Co:Ni:Ag = 2:1:1.

SUMMARY. Composite electrocatalysts for oxygen reduction based on nickel-cobalt spinel modified with silver and oxidized multi-walled carbon nanotubes (CNT) for electrochemical systems with an alkaline electrolyte have been synthesized. It has been established that silver dopants have a positive effect on the catalytic activity in the reaction of oxygen electroreduction only if silver is incorporated into the spinel structure. The most active catalysts have been prepared with the ratio of metals Co:Ni = 2:1 or Co:Ni:Ag = 2:1:1.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ефремов Б.Н.* Электрокатализ и электрокаталитические процессы. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1986. -С. 44—71.
2. *Trasatti S.* Transition metal oxide: versatile materials for electrocatalysis / Eds. J.Lipkowski, P.N.Ross. The electrochemistry of novel materials. -1994. -3, Ch. 5, VCH. -P. 207—295.
3. *Белинский В.Н., Якименко Н.Г., Пирский Ю.К., Кублановский В.С.* // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 4. -С. 375—380.
4. *Белинский В.Н., Якименко Н.Г., Пирский Ю.К., Кублановский В.С.* // Докл. АН УССР. Сер. Б.

- Геол. хим. и биол. науки. -1989. -№ 3. -С. 35—38.
5. *Фокина Е.П., Пруцакова Н.В., Гутерман В.Е.* // Тр. III Международ. симп. по водородной энергетике, Москва, 1—2 декабря 2009 г. -С. 71—73.
 6. *Chatenet M., Genies-Bultel L., Aurousseau M.* // J. Appl. Electrochem. -2002. -32, № 10. -P. 1131—1140.
 7. *Demarconnay L., Coutanceau C., Leger J.M.* // Electrochim. Acta. -2004. -49, № 25. -P. 4513—4521.
 8. *Guo D.J., Li H.L.* // Carbon. -2005. -43, № 6. -P. 1259—1264.
 9. *Lee H.-K., Shim J.-P., Shim M.-J. et al.* // Mater. Chem. Phys. -1996. -45, № 3. -P. 238—242.
 10. *Merkulova N.D., Zhutaeva G.V., Shumilova N.A., Bagotzky V.S.* // Electrochim. Acta. -1973. -18, № 2. -P. 169—174.
 11. *Shumilova N.A., Zhutaeva G.V., Tarasevich M.P.* // Ibid. -1966. -11, № 8. -P. 967—974.
 12. *Smrcek K.* // J. Power Sourc. -1981. -7, № 2. -P. 105—112.
 13. *Wagner N., Schulze M., Gulzow E.* // Ibid. -2004. -127, № 1—2. -P. 264—272.
 14. *Yang Y., Zhou Y.* // J. Electroanal. Chem. -1995. -397, № 1—2. -P. 271—278.
 15. *Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р.* // Электрохимия. -1979. -15, № 4. -С. 527—532.
 16. *Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г.* Макрокинетика процессов в пористых средах. -М.: Наука. 1971.

Институт общей и неорганической химии
НАН Украины им. В.И.Вернадского, Киев
Национальный технический университет
Украины “КПИ”, Киев

Поступила 08.07.2014

В.С.Воробець**ВИЗНАЧЕННЯ СЕЛЕНУ (IV) НА TiO_2 -Au-ЕЛЕКТРОДАХ
МЕТОДОМ АНОДНОЇ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ**

Досліджено можливість використання модифікованих наночастинками золота TiO_2 -електродів для виявлення Se (IV) методом анодної інверсійної вольтамперометрії. Встановлено оптимальні умови для цього: фоновий розчин — 0.001 М H_2SO_4 , потенціал електроконцентрування — (1.3–1.5) В, тривалість електролізу — 120 с, швидкість розгортки потенціалу — $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Спосіб дозволяє визначати Se (IV) при концентрації хлорид-іонів у розчині менше $200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

ВСТУП. Селен є одним з життєво важливих мікроелементів, що виконує роль могутнього природного антиоксиданту. Він попереджає виникнення і розвиток кардіологічних і ряду онкологічних захворювань, бере участь у метаболізмі йоду і підтримує імунологічний статус організму, є складовою частиною багатьох білків, ліпосахаридів і ферментів. Дефіцитом селену обумовлено близько 20 патологій і 50 захворювань [1, 2]. Однак селен має дуже вузький діапазон концентрацій, в якому він необхідний і безпечний для людини: від 50 до 220 мкг на добу, але в надлишку швидко стає дуже токсичним.

Тому не тільки недостатнє, але й надлишкове надходження селену в організм людини з водою, харчовими продуктами і медичними препаратами може бути причиною виникнення важких захворювань.

Для визначення селену (IV) за допомогою методу інверсійної вольтамперометрії (ІВ) використовують два її варіанти — анодну і катодну ІВ. Аналіз літературних даних показує, що найбільш часто при ідентифікації селену застосовують катодну ІВ із ртутними електродами [1, 3–5]. Розрахункова межа виявлення, досягнута різними дослідниками, становить 0.002–0.01 мкг/л. Недоліком більшості методик катодної інверсійної вольтамперометрії є вплив кисню, що заважає визначенню селену, і необхідність його видалення з розчину при аналізі, а також застосування токсичних ртутних електродів.

Зазначених недоліків позбавлений метод анодної ІВ із застосуванням золотих індикаторних електродів. Огляд літературних даних свідчить про нечисленність робіт щодо даного методу визначення селену [6–10]. Автори використо-

вують наступні типи золотих електродів: плівковий електрод на графітовій або скловуглецевій підкладці [6, 7], дисковий електрод, що обертається [8], електроди, виготовлені з компакт-дисків [9], ансамблі ультрамікроелектродів [10]. Мінімальної концентрації селену 0.04 мкг/л вдалося досягти у роботі [8] із застосуванням золотого дискового електрода, що обертається, однак автори вказують на суворі обмеження за вмістом селену у розчині електрохімічної комірки, пов'язані з появою декількох піків [8].

Нечисленність опублікованих робіт за темою анодного ІВ визначення селену обумовлена істотними недоліками даного способу, такими як складність виготовлення золотих електродів і короткий термін їх служби [6, 9, 10], а також негативний вплив хлоридів, що утворюють із золотом міцні комплекси і зміщують потенціал його розчинення в катодну область, при цьому маскуючи струм анодного окиснення селену. Останнє значно обмежує метод анодної ІВ при аналізі реальних об'єктів на вміст селену. У роботі [6] для усунення впливу хлоридів, що перешкоджають виявленню селену у воді, застосували прийом заміни електроліту на стадії анодного розчинення концентрату селену: катодне електронакопичення селену проводили в присутності аніонів, що заважають його анодному визначенню, а анодне розчинення концентрату — у чистому фоновому електроліті. Це ускладнює процедуру аналізу і приводить до збільшення похибки результатів.

Мета роботи — дослідження можливості визначення Se(IV) методом анодної інверсійної вольтамперометрії з використанням модифікованих наночастинками золота TiO_2 -електродів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Електроди на основі нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого наночастинками золота, одержували золь-гель методом, як описано в роботі [11]. Вольт-амперні залежності отримували в потенціодинамічному режимі за допомогою комп'ютеризованого електрохімічного стенда, що мав наступні характеристики: вимірювані струми — $2 \cdot 10^{-9}$ – 10^{-1} А, швидкість розгортки потенціалу 0.01 – 50 мВ·с $^{-1}$, діапазон зміни потенціалу робочого електрода -3.2 – $+3.2$ В. Електрохімічні виміри проводили за триелектродною схемою в комірці з розділеним катодним і анодним просторами. Робочим (індикаторним) електродом слугували плівки на основі TiO_2 , модифікованого наночастинками Au, нанесені на титанову підкладку, допоміжним електродом була платина, електродом порівняння — хлорсрібний електрод.

В якості аналітичного сигналу селену (IV) використовували хвилю струму, що спостерігалась на анодній вольтамперограмі в області потенціалів $+ (0.6\text{--}0.8)$ В. Вольтамперограми реєстрували наступним чином. Досліджуваний розчин з вмістом іонів Se(IV) поміщали в електрохімічну комірку. На індикаторний електрод подавали потенціал (E_e) і проводили електроліз протягом 60 – 180 с при перемішуванні розчину. Потенціал електролізу варіювали в діапазоні $-(0.2\text{--}1.6)$ В. Вольт-амперну залежність анодного електроокиснення селену, отриманого при електролізі, реєстрували при зміні потенціалу від 0 до $+1.0$ В зі швидкістю 20 мВ/с.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Проведено дослідження з вибору оптимального фонового електроліту для визначення Se(IV) методом анодної ІВ на модифікованих наночастинками золота TiO_2 -электродах. З літературних джерел відомо, що струм електроокиснення селену на золотих електродах необхідно реєструвати у фонових розчинах неорганічних кислот, електрохімічно неактивних в області потенціалів 0 – 1 В [9]. Як фоновий електроліт вивчені сірчана, азотна і хлорна кислоти. Виявлено, що на струм електроокиснення селену (IV) впливає природа аніона кислоти, а також значення рН фонового електроліту. При рН фонового розчину більше 5.5 струм електроокиснення Se(IV) не фіксується. Зниження рН розчину до 4 приводить до збільшення значення струму електроокиснення і по-

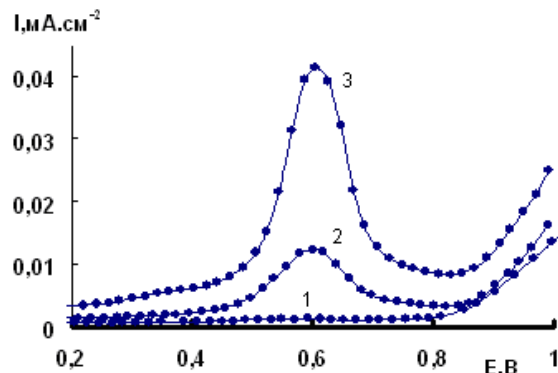


Рис. 1. Анодні вольтамперограми на модифікованих наночастинками золота TiO_2 -электродах у розчині 0.001 М H_2SO_4 , що містить: 1 — фоновий розчин; 2 — 0.2 ; 3 — 0.4 мг/л іонів Se(IV) . $E_e = -1.4$ В, $t_e = 120$ с.

кращення його відтворюваності.

Найбільше значення струму електроокиснення селену спостерігалось у розчинах сірчаної кислоти (рис. 1). При концентрації кислоти у фоновому електроліті 0.001 М, що відповідає рН 3.0 , аналітичний сигнал Se(IV) мав однаковий вигляд, але різну висоту на фоні сірчаної, азотної та хлорної кислот, зменшуючись у ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HClO}_4 > \text{HNO}_3$. Подальше збільшення концентрації кислоти, а отже, зменшення рН фонового розчину, викликає зростання значення фонового струму і зсув потенціалу початку розчинення наночастинок золота з поверхні електрода в більш негативну область потенціалів. Це призводить до падіння чутливості електродів і погіршення відтворюваності струму електроокиснення селену.

Також досліджена можливість використання лимонної кислоти для анодного визначення селену (IV) (рис. 2). При цьому аналітичний сигнал селену (IV) у розчині 1 мМ лимонної кислоти приблизно в 2 рази менше аналогічного сигналу, отриманого з використанням сірчаної кислоти.

Встановлено, що додавання в електрохімічну комірку з лимонною кислотою 0.005 – 0.01 мл розчину 1 М хлориду калію збільшує струм анодного електроокиснення селену на $\sim 30\%$. При цьому відбувається зсув як потенціалу анодного струму електроокиснення селену (IV), так і потенціалу розчинення золота в катодну область. Слід відзначити, що робота електродів TiO_2 -Au у розчинах, що містять незначну кіль-

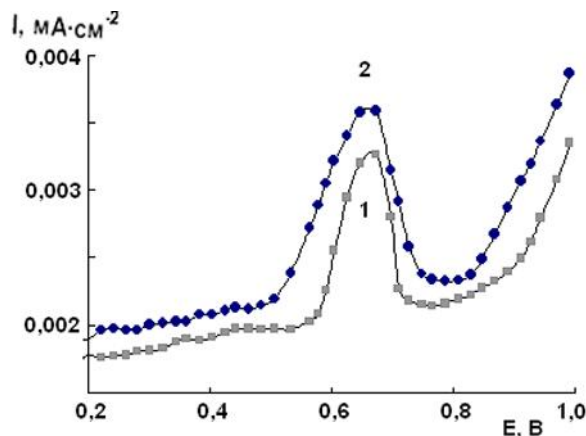


Рис. 2. Анодні вольтамперограми на $\text{TiO}_2\text{-Au}$ -електродах у розчині $0.001\text{ M H}_3\text{Cit} + 0.001\text{ M KCl}$, що містить: 1 — 0.5 ; 2 — 1.0 мг/л іонів Se(IV) . $E_c = -1.2\text{ В}$, $t_c = 120\text{ с}$.

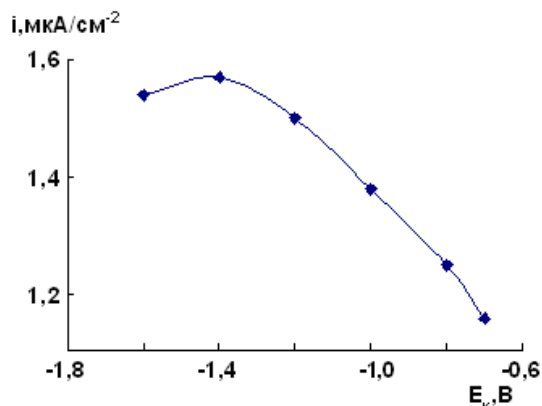
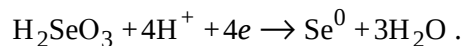


Рис. 3. Залежність струму анодного електроокиснення селену (IV) від потенціалу електролізу на $\text{TiO}_2\text{-Au}$ -електродах при $C_{\text{Se}} = 1\text{ мг/л}$ у розчині $0.001\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.001\text{ M KCl}$.

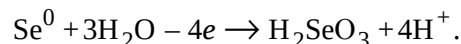
кість хлоридів на рівні $0.5\text{--}1\text{ мМ}$, покращує відтворюваність аналітичного сигналу Se(IV) .

Вивчено залежність аналітичного сигналу селену (IV) від потенціалу електроконцентрування на електродах $\text{TiO}_2\text{-Au}$ (рис. 3). З рисунку видно, що за кислотності фоновому розчину $\text{pH } 3$ потенціал електроконцентрування, при якому струм електроокиснення селену (IV) є максимальним, знаходиться в області $-1.3\text{--}1.5\text{ В}$.

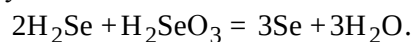
Наявність хвилі струму на анодній вольтамперограмі розчину, що містить селен (IV), можна пояснити наступними електрохімічними процесами, що відбуваються на поверхні електродів $\text{TiO}_2\text{-Au}$. При електроконцентруванні відновлюється селен (IV):



При реєстрації анодних вольтамперограм наявність хвилі струму при потенціалах $+(0.60\text{--}0.80)\text{ В}$ обумовлена процесом:



Зсув потенціалу електроконцентрування в катодну область $-(1.0\text{--}1.3)\text{ В}$ уможливорює відновлення селену (IV) до H_2Se з подальшим протіканням у середній області pH реакції диспропорціонування:



Автори робіт [8, 9] показали, що при негативних потенціалах електроконцентрування, за яких Se(IV) відновлюється до Se(II) , H_2Se , що з'являється, може реагувати із селенистою кислотою з утворенням елементарного селену. Значне збільшення аналітичного сигналу селену при потенціалах електроконцентрування більш негативних, ніж -0.8 В , імовірно, пов'язано з додатковим утворенням Se(0) за рахунок паралельної реакції диспропорціонування, яка проходить при $\text{pH } 3\text{--}4$. Зменшення висоти аналітичного сигналу селену при потенціалах накопичення більш негативних, ніж -1.4 В (рис. 3), пов'язано зі зростаючою конкуренцією утворення H_2 на вільній поверхні електрода. Дане припущення узгоджується з думкою авторів [8].

Таким чином, змінюючи потенціал електроконцентрування і склад фоновому електроліту, можна створити оптимальні умови для протікання процесу відновлення селену (IV) на поверхні модифікованого наночастинками золота TiO_2 -електрода. На даний факт також вказують і калібрувальні графіки, побудовані при різних потенціалах електроконцентрування (рис. 4).

Отже, використання модифікованих наночастинками золота TiO_2 -електродів дозволяє визначати вміст селену (IV) у розчинах методом анодної інверсійної вольтамперометрії. Методика визначення селену полягала у наступному. Розчин, що вивчали, поміщали в електрохімічну комірку і проводили електроконцентрування при обраних параметрах електролізу (потенціал електролізу $E_c = -1.4\text{ В}$, час електролізу $t_c = 120\text{ с}$) та перемішуванні. Далі на анодній вольтамперограмі реєстрували струм електроокиснення селену при потенціалах $+(0.6\text{--}0.8)\text{ В}$, висота якого за-

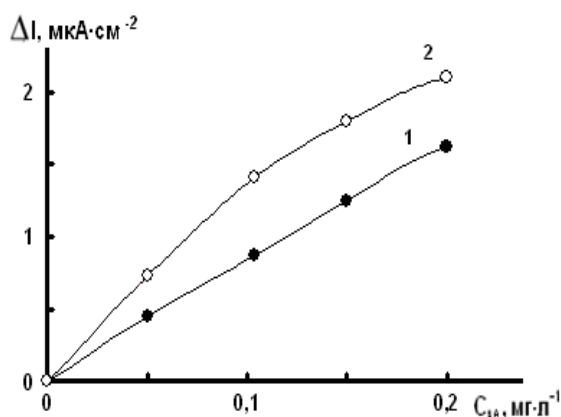


Рис. 4. Залежність струму електроокиснення селену (ΔI) від концентрації Se(IV) на TiO_2 -Au-електродах у розчинах $0.001 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при різних значеннях потенціалу електроконцентрування: 1 — -1.2 V ; 2 — -1.4 V (ΔI — струм електроокиснення Se з урахуванням вимірювань у фоновому електроліті).

лежала від концентрації Se(IV) у розчині. Попередньо фіксували анодний струм при потенціалах $+(0.6-0.8) \text{ V}$ у фоновому розчині, значення якого враховували при розрахунку результатів визначення. Дослідження проводили в діапазоні концентрацій Se(IV) від 0.05 до 4 mg/l .

ВИСНОВКИ. Встановлено, що TiO_2 -ZnO-Au-електроди можуть бути використані в якості індикаторних при виявленні селену методом анодної інверсійної вольтамперометрії. Максимальний струм електроокиснення селену на TiO_2 -ZnO-Au-електродах спостерігався у фоновому розчині $0.001 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ після попереднього електроконцентрування Se^0 у діапазоні потенціалів $-(1.3-1.5) \text{ V}$. Мінімальна досліджувана концентрація селену — 0.05 mg/l .

РЕЗЮМЕ. Исследована возможность использования модифицированных наночастицами золота TiO_2 -электродов для обнаружения Se(IV) методом анодной

инверсионной вольтамперометрии. Установлены оптимальные условия для этого: фоновый раствор — $0.001 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; потенциал электроконцентрирования $-(1.3-1.5) \text{ V}$; продолжительность электролиза — 120 s ; скорость развертки потенциала — $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Способ позволяет определять Se(IV) при концентрации хлорид-ионов в растворе меньше $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

SUMMARY. Availability of modified by gold nanoparticles TiO_2 electrodes for determination of Se(IV) by anodic stripping voltammetry method is investigated. Optimum conditions of selenium (IV) determination are: background solution — solution of $0.001 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; electroconcentrating potential $-(1.3-1.5) \text{ V}$; time of electrolysis 120 s ; scanning speed of potential — $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. By means of this method it is possible to determine Se(IV) at concentration of chlorides-ions in solution less $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. -М.: Наука, 1971.
2. Тутельян В.А., Кныжнев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. -М.: Изд-во РАМН, 2002.
3. Ochsenkuhn-Petropoulou M., Tsopelas F. // *Analyt. Chim. acta*. -2002. -**467**, № 1-2. -P. 167—178.
4. Lange B., Van Den Berg C.M.G. // *Ibid.* -2000. -**418**, № 1. -P. 33—42.
5. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федюлов Д.М. и др. // *Журн. аналит. химии*. -2006. -**61**, № 1. -С. 85—91.
6. Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Пикула Н.П. // *Завод. лаборатория*. -1999. -**65**, № 2. -С. 3—6.
7. Ting-guo Wu, Wei-zhi Xiang, Fu-zheng Zhang, Jia-gi Deng // *Analyst*. -1988. -№ 113. -P. 1431—1433.
8. Andrews R.W., Johnson D.C. // *Analyt. Chem.* -1975. -**47**, № 2. -P. 294—299.
9. Pereira C.F., Gonzaga F.B., Guarita-Santos A.M., Souza J.R. // *Talanta*. -2006. -№ 69. -P. 877—881.
10. Tan S.H., Kounaves S.P. // *Electroanalysis*. -1998. -**10**, № 6. -P. 364—368.
11. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O. et al. // *Surf. and Interface Analysis*. -2010. -**42**, № 42. -P. 1205—1208.

И.Е.Миронюк, О.С.Кругляк, Г.С.Шаповал**ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ
НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ НА МЕДНОМ И ПЛАТИНОВОМ КАТОДАХ**

Исследована адсорбция α -аланина, β -аланина, цистеина, ацетилцистеина на медном и платиновом катодах методом спектроскопии электрохимического импеданса. Рассчитаны энергии адсорбции и латеральных взаимодействий, изучена их зависимость от строения аминокислот, материала электрода, концентрации и степени заполнения поверхности, а также наличия кислорода в системе. Установлены особенности образования супрамолекулярных связей при адсорбции изученных аминокислот, предложены возможные ориентации аминокислот, адсорбированных в виде анионов или цвиттер-ионов. Показано, что адсорбированный кислород способствует установлению дополнительных латеральных связей при адсорбции α -аланина и ацетилцистеина на меди.

ВВЕДЕНИЕ. При адсорбции некоторых аминокислот на заряженных металлических поверхностях возможно формирование самоорганизующихся слоев [1–3]. Поведение последних в водных растворах вызывает значительный интерес исследователей, как с точки зрения расширения представлений о процессах, протекающих в биосистемах на отрицательно заряженной поверхности клеточных мембран, так и возможности применения для распознавания биомолекул и мониторинга окружающей среды [1–9].

Так, тиолсодержащие аминокислоты, в частности цистеин, способны к самоорганизации при адсорбции на различных поверхностях с формированием стабильного упорядоченного монослоя [1–3]. В ряде работ исследована адсорбция цистеина на таких металлах как золото, медь, серебро [2–9]. Показано, что на золотом и серебряном электродах происходит специфическая адсорбция с образованием самоорганизованного упорядоченного монослоя [4, 7–9]. На меди также наблюдается самоорганизация адсорбированных молекул цистеина в области невысоких анодных потенциалов [6, 7, 10].

Кроме того, показано образование упорядоченных монослоев на поверхности металлов для некоторых, не содержащих серу, аминокислот [2, 6].

В процессе самоорганизации при построении монослоя важную, если не основную, роль играют латеральные взаимодействия адсорбированных молекул, в частности водородные связи, диполь-дипольные, ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Часто они проявляются одновременно,

но, что приводит к сложной зависимости энергии таких взаимодействий от строения адсорбированных молекул, материала подложки, а также от условий адсорбции [11].

Если механизм и особенности формирования самоорганизованных слоев достаточно подробно рассмотрены в некоторых публикациях, то латеральным взаимодействиям молекул, образующих такие слои, посвящено значительно меньше работ [5, 6, 12], базирующихся, главным образом, на спектроскопических методах или математическом моделировании [1, 12].

В то же время величину энергии межмолекулярных взаимодействий аминокислот, самоорганизующихся на границе металл–раствор можно рассчитать по уравнению Фрумкина из экспериментальных изотерм адсорбции, полученных электрохимическими методами. При этом, анализируя изменение энергии латеральных взаимодействий при замене одной из функциональных групп адсорбированных молекул, можно судить об их роли в образовании упорядоченных слоев.

Исходя из этого, цель настоящей работы — определение энергии латеральных взаимодействий и свободной энергии адсорбции на медном и платиновом катодах четырех аминокислот (АК): α -аланина, β -аланина, цистеина, ацетилцистеина, отличающихся наличием способной к специфической адсорбции –SH-группы, и ацетильным заместителем в аминокгруппе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве метода исследования применяли спектроско-

пию электрохимического импеданса с помощью универсальной системы ACM Instruments Auto по трехэлектродной схеме [14] с последующей обработкой встроенной программой ACM EIS Analysis для определения значений емкости ДЭС. Рабочим был медный или платиновый торцевой электрод ($d=3.0$ мм), вспомогательным — платиновая пластина (25.0×15.0 мм), потенциал задавали относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Измерения проводили в присутствии и в отсутствие кислорода, для удаления которого раствор продували аргоном в течение 60 мин.

Объекты исследования — L-цистеин, N-ацетилцистеин, α - и β -аланин производства Fluka использовали без дополнительной очистки. Фоновый электролит 0.1 М NaCl готовили из дважды перекристаллизованного хлорида натрия (х.ч.) в бидистиллированной воде. Растворы исследуемых веществ в 0.1 М водном NaCl готовили перед измерениями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Адсорбция АК на платиновом катоде. Об адсорбции исследуемых АК свидетельствуют изменения в их присутствии емкости ДЭС медного катода в растворе 0.1 М NaCl. Добавка α -аланина снижает ем-

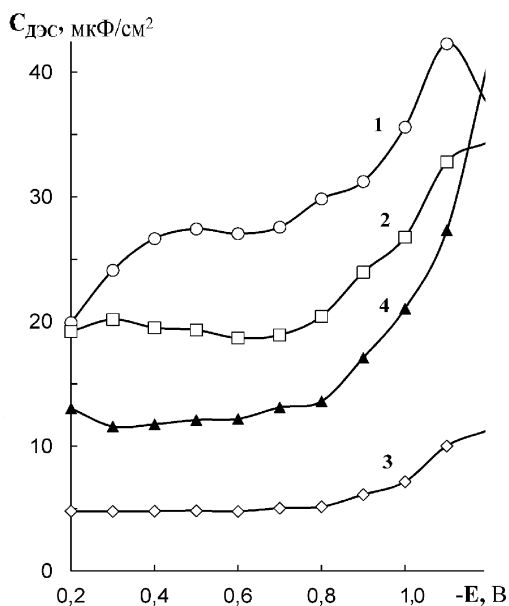


Рис. 1. Дифференциальная емкость двойного электрического слоя медного электрода в присутствии $0.57 \cdot 10^{-3}$ моль/л цистеина (1), ацетилцистеина (2), α -аланина (3) и в фоновом растворе 0.1 М NaCl (4) без доступа кислорода.

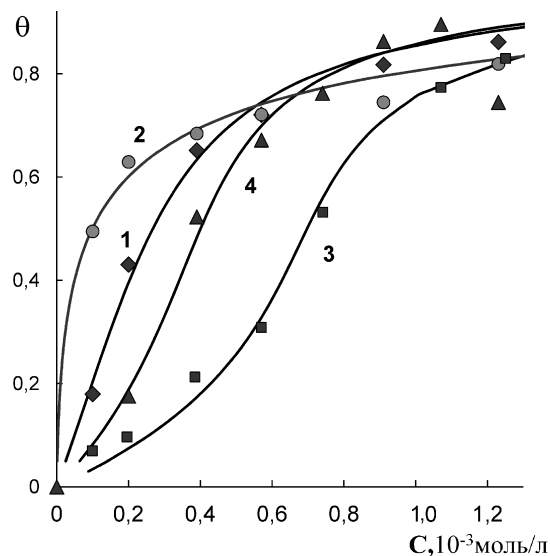


Рис. 2. Изотермы адсорбции цистеина (1), ацетилцистеина (2), α -аланина (3), β -аланина (4) на медном электроде при потенциале -0.2 В без доступа кислорода. Точки — экспериментальные значения, линии — аппроксимация по уравнению Фрумкина.

кость ДЭС (рис. 1), что характерно для адсорбции нейтральных органических молекул. Аналогично, снижение $C_{ДЭС}$ наблюдается для β -аланина. Однако цистеин и ацетилцистеин при добавлении в фоновый раствор повышают емкость ДЭС симбатно концентрации каждой АК. Такое повышение емкости в случае цистеина и ацетилцистеина можно объяснить, исходя из предположения, что способная к специфической адсорбции на меди сульфгидрильная группа является якорной и в процессе адсорбции претерпевает депротонирование: $R-SH \rightarrow R-S^- + H^+$ [7]. В результате цистеин и ацетилцистеин адсорбируются в виде анионов, что приводит к увеличению плотности отрицательного заряда электрода [13]. Аналогичное повышение емкости ДЭС от 15 до 30 мкФ/см² наблюдали Хагер и Брولو [8] при депротонировании сульфгидрильной группы в процессе адсорбции цистеина на отрицательно заряженной поверхности золотого электрода.

На основании полученных данных для исследуемых АК в приближении модели параллельных конденсаторов рассчитаны изотермы адсорбции (рис. 2).

Изотермы адсорбции исследованных АК линейны в координатах θ — $\ln c$, что позволяет ап-

проксимировать их уравнением Фрумкина:

$$B_c = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta),$$

где B — константа адсорбционного равновесия, связанная со свободной энергией адсорбции в водных растворах соотношением $B = \exp(-\Delta G_a/RT)/55.55$; a — аттракционная постоянная, характеризующая энергию латеральных взаимодействий адсорбированных молекул $\Delta G_L = -2RTa$.

При использовании уравнения Фрумкина удается получить удовлетворительную аппроксимацию со среднеквадратичным отклонением не менее 0.99 для каждой АК при всех исследованных потенциалах (рис. 2).

Аттракционные постоянные и энергии адсорбции аминокислот на медном катоде без доступа и при свободном доступе кислорода

Аминокислота	a	ΔG_L	ΔG_a
		кДж/моль	
Цистеин	1.48	-7.3	-27.6
Ацетилцистеин	-1.45	7.1	-35.8
α -Аланин	1.62	-7.9	-23.1
β -Аланин	1.23	-6.0	-24.4
Свободный доступ кислорода			
Цистеин	1.30	-6.3	-27.1
Ацетилцистеин	0.95	-4.6	-29.8
α -Аланин	2.20	-10.7	-20.6
β -Аланин	1.45	-7.1	-26.6

Рассчитанные энергии адсорбции ΔG_a для цистеина и ацетилцистеина (таблица) близки к энергиям адсорбции этих АК на золотом электроде, установленным в работе [8], а также к расчетам по методу молекулярной динамики для цистеина [4].

Более высокие по сравнению с аланином значения ΔG_a для цистеина и ацетилцистеина, очевидно, связаны с наличием одновременно с физической специфической адсорбции тиолсодержащих АК, что подтверждает роль $-SH$ как якорной группы (таблица). Более высокая энергия адсорбции ацетилцистеина по сравнению с цистеином, скорее всего, обусловлена участием во взаимодействии с подложкой, помимо тиольной, ацетильной и/или карбоксильной группы.

Рассчитанные аттракционные постоянные для цистеина, α - и β -аланина положительны, что свидетельствует о преобладании сил притяжения, характерных для водородных связей или ван-дер-ваальсовых взаимодействий между адсорбированными на поверхности молекулами (таблица). В наших условиях это супрамолекулярные взаимодействия карбоксильных и аминогрупп, которые участвуют в самоорганизации АК на поверхности. Аналогичное образование водородных связей $NH \cdots O$ при адсорбции аланина на поверхности меди было показано в работах [5, 12].

Для ацетилцистеина аттракционная постоянная имеет отрицательный знак, что говорит о преобладании в латеральных взаимодействиях сил электростатического отталкивания, препятствующих сближению молекул, достаточному для образования водородных связей.

Использование уравнения Фрумкина в приведенных координатах $c/c_{\theta=0.5} - \ln \theta$ позволяет оценить зависимость аттракционной постоянной a от степени заполнения электрода (рис. 3). Для α - и β -аланина аттракционная постоянная a возрастает с увеличением степени заполнения при малых θ и остается практически постоян-

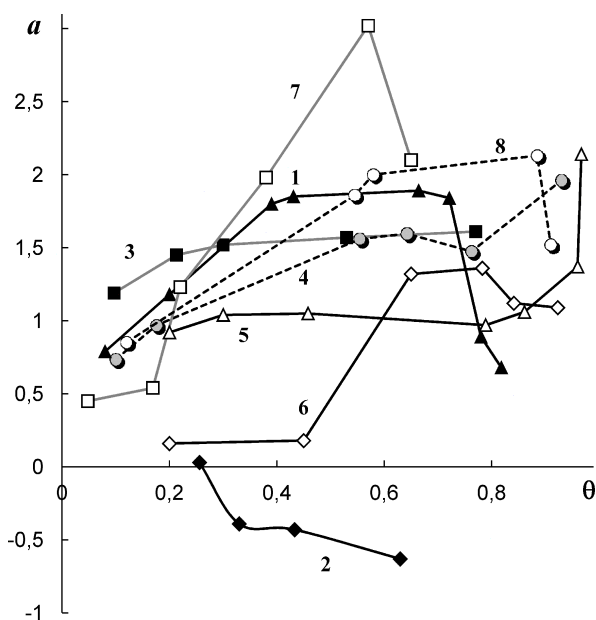


Рис. 3. Зависимость аттракционной постоянной a от степени заполнения медного электрода для цистеина (1, 5), ацетилцистеина (2, 6), α -аланина (3, 7) и β -аланина (4, 8) при удалении (1–4) и в присутствии кислорода (5–8).

ной в области средних и высоких θ (рис. 3). При этом pH соответствует изоэлектрической точке, следовательно, молекулы аланина в цвиттер-ионной форме способны образовывать водородные связи между амино- и карбоксильными группами достаточно близко расположенных адсорбированных молекул аланина [5].

Аналогичная зависимость константы a латеральных взаимодействий наблюдается и для цистеина при $\theta < 0.7$. Поскольку якорной является тиольная группа, участвующие в латеральных взаимодействиях группы цистеина и аланинов идентичны. Резкое снижение энергии латеральных взаимодействий при $\theta > 0.7$, по-видимому, связано с переориентацией молекул.

Для ацетилцистеина (рис. 3) нарастание отталкивательных взаимодействий с увеличением степени заполнения электрода подтверждает предположение об ориентации на поверхности в виде анионов. Отсутствие в молекуле ацетилцистеина способной к протонированию аминогруппы приводит к тому, что определяющим становится влияние электростатического отталкивания. Кроме того, наличие ацетильной группы создает стерические затруднения для возможного образования водородных связей $N-H \cdots O=C-$ между молекулами ацетилцистеина.

Адсорбция АК на платиновом катоде. Поскольку особенности адсорбции объясняются наличием сульфгидрильной группы, влияние материала электрода исследовали на примере содержащего эту группу цистеина и не содержащего ее β -аланина. Добавки цистеина увеличивают емкость ДЭС платинового катода, тогда как β -аланина — снижают. Это подтверждает, что цистеин адсорбируется на платине, как и на меди, в виде анионов. В то же время изотермы адсорбции цистеина и β -аланина на платиновом катоде (рис. 4) существенно отличаются от их изотерм на меди (рис. 2). Заполнение поверхности платинового электрода адсорбированными молекулами цистеина происходит при более высоких концентрациях, чем медного (рис. 2, 4). Величина свободной энергии адсорбции ΔG_a для цистеина на платине -23.7 кДж/моль, что ниже, чем на меди (таблица) в связи с отсутствием в этом случае, по всей видимости, специфического взаимодействия тиольной группы с поверхно-

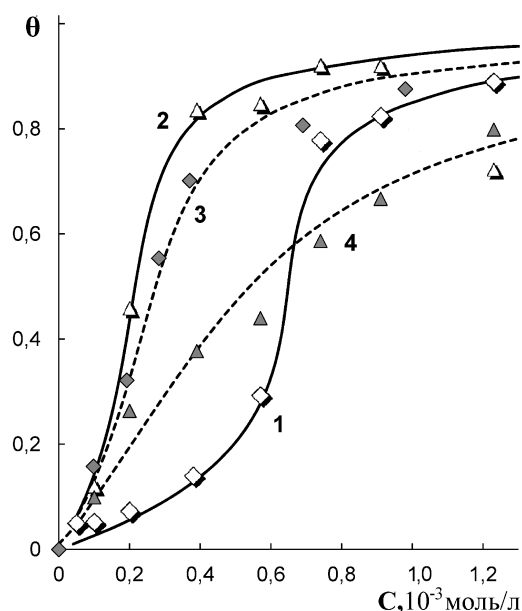


Рис. 4. Изотермы адсорбции цистеина (1, 3) и β -аланина (2, 4) на платиновом электроде при потенциале -0.3 В без доступа (1, 2) и в присутствии кислорода (3, 4). Здесь и на рис. 6 точки — экспериментальные значения, линии — аппроксимация по уравнению Фрумкина.

стью электрода. В то же время для аланина, не содержащего $-SH$ -группу, энергия адсорбции возрастает до -26.7 кДж/моль.

Величина энергии латеральных взаимодействий мало изменяется для аланина (-6.4 кДж/моль), однако возрастает на 2 кДж/моль для цистеина, что подтверждает отличие взаимной ориентации адсорбированных молекул цистеина на поверхности платинового и медного электродов (различную упаковку). Характер зависимости аттракционной постоянной от степени заполнения электрода для платинового (рис. 5) и медного (рис. 3) катодов практически идентичен как для аланина, так и для цистеина. Цистеин проявляет более сильные латеральные взаимодействия, чем аланин, причем максимальные значения a в широкой области значений и наблюдаются на платине.

Влияние кислорода. Необходимо подчеркнуть, что в реальных условиях, особенно в биосистемах, процессы адсорбции протекают в присутствии кислорода, который может оказать существенное влияние как на энергию адсорбции, так и на латеральные взаимодействия адсорбированных

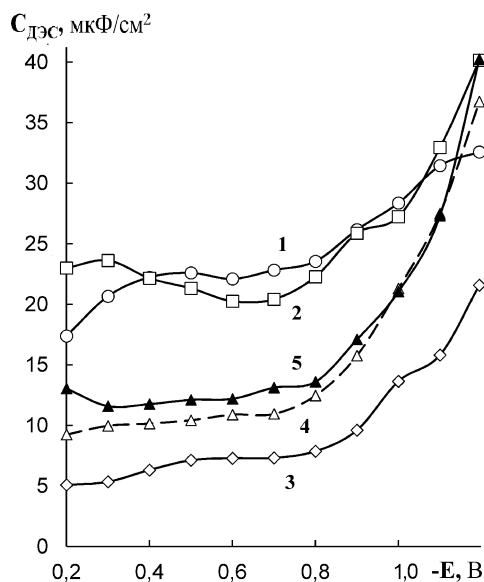


Рис. 5. Дифференциальная емкость двойного электрического слоя медного электрода в присутствии $0.57 \cdot 10^{-3}$ моль/л цистеина (1), ацетилцистеина (2) и α -аланина (3) и в фоновом растворе 0.1 M NaCl (4) в присутствии кислорода и фон без доступа кислорода (5).

молекул АК и аминокислотных фрагментов белковых макромолекул. Судя по емкостным зависимостям (рис. 5, кривые 4, 5), сам кислород активно адсорбируется на поверхности медного катода в исследуемой области потенциалов. Характер изменения емкости ДЭС с концентрацией АК в присутствии и в отсутствие кислорода аналогичен (рис. 1, 5).

В то же время в присутствии кислорода изменяются параметры адсорбции исследованных АК, в частности, возрастают степени заполнения поверхности электрода для ацетилцистеина, цистеина, β -аланина на меди (рис. 6) и для цистеина на платине (рис. 4), изменяется свободная энергия адсорбции (таблица). На медном катоде наблюдается возрастание энергии латеральных взаимодействий аланина и цистеина, а также изменение знака аттракционной постоянной ацетилцистеина. Если в отсутствие кислорода для ацетилцистеина наблюдается преобладание сил отталкивания, то при совместной адсорбции с кислородом — силы притяжения (таблица).

В присутствии кислорода зависимость аттракционной постоянной от степени заполнения электрода также претерпевает существенные изменения. Для α -аланина на медном катоде при

$\theta < 0.3$ происходит уменьшение a , а следовательно, и энергии латеральных взаимодействий по сравнению с адсорбцией в отсутствие кислорода (рис. 3, кривые 3, 7). По всей видимости, присутствующий на поверхности кислород препятствует сближению адсорбированных молекул аланина. С возрастанием концентрации АК в растворе и степени заполнения поверхности электрода значения ΔG_L увеличиваются, что свидетельствует о вытеснении кислорода с поверхности и о возможном участии O_2 в образовании дополнительных латеральных связей.

Для цистеина на медном катоде также в этом случае наблюдаются приблизительно вдвое более низкие значения a вплоть до высоких степеней заполнения (рис. 3, кривые 1, 5). Однако достигаются эти высокие θ , как видно из изотерм (рис. 6), при более низких концентрациях цистеина в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации цистеина в присутствии O_2 вместо ожидаемого уменьшения a , как это происходит в отсутствие кислорода в системе на меди и независимо от наличия кислорода на платине (рис. 7), обнаружено увеличение a с ростом концентрации при постоянном θ (рис. 3), при этом соответствующие энергии латеральных взаимодействий достигают значения -10.4 кДж/моль. Это позволяет предположить, что адсорбированный

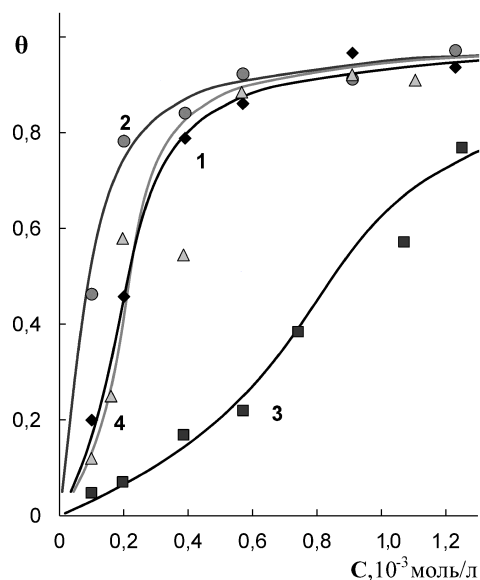


Рис. 6. Изотермы адсорбции цистеина (1), ацетилцистеина (2), α -аланина (3) и β -аланина (4) на медном электроде при потенциале -0.2 В в присутствии кислорода.

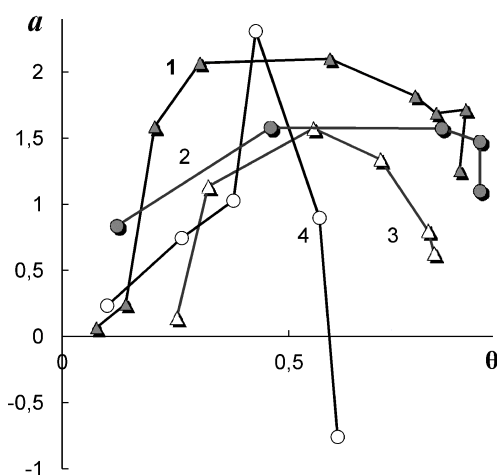
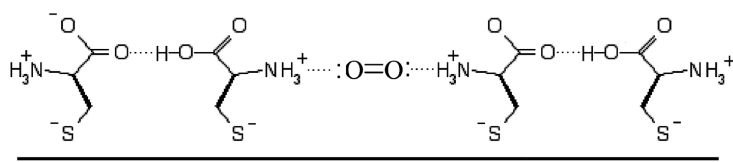


Рис. 7. Зависимость аттракционной постоянной a от степени заполнения платинового электрода для цистеина (1, 3) и β -аланина (2, 4) без доступа кислорода (1, 2) и в присутствии кислорода (3, 4).

кислород встраивается в систему латеральных водородных связей адсорбированных АК. Возможно, неподеленные электронные пары адсорбированного кислорода акцептируют “лишний” водород аминогруппы и протонированной карбоксильной группы:



Таким образом, при малых концентрациях аланина и цистеина адсорбированный кислород препятствует латеральным взаимодействиям боковых групп АК. При высоких степенях заполнения АК поверхности медного электрода кислород способствует установлению дополнительных латеральных связей.

Для ацетилцистеина наличие адсорбированного кислорода приводит к смене знака аттракционной постоянной, то есть к образованию положительных латеральных связей между функциональными группами АК, превалирующими над электростатическим отталкиванием (рис. 3). Вероятно, адсорбированный на поверхности электрода кислород принимает участие в образовании супрамолекулярной связи между аминогруппами молекулы ацетилцистеина, подобно представленному на приведенной выше схеме для ци-

стеина: $R-N-H \cdots :O-O: \cdots H-N-R$.

На платиновом катоде в присутствии кислорода в системе значения энергии адсорбции цистеина и аланина сближаются и составляют -26.3 и -26.4 кДж/моль, аналогичное сближение наблюдается и для медного электрода (таблица). Это хорошо видно и по сближению в присутствии кислорода изотерм адсорбции АК как на медном, так и на платиновых катодах (рис. 4, 6). Таким образом, одновременная адсорбция кислорода нивелирует различия в энергии адсорбции для всех исследованных АК как на медном, так и на платиновом электроде.

Энергии латеральных взаимодействий при адсорбции АК при свободном доступе кислорода имеют близкие значения для медного и платинового электродов, причем существенно более низкие, чем в бескислородной среде. Так, для цистеина на платине $\Delta G_L = -6.3$ кДж/моль, что практически идентично ее значению на меди (таблица).

Таким образом, благодаря существенному влиянию на формирование латеральных связей, кислород может способствовать предорганизации адсорбционного слоя при образовании аминокислотами самоорганизованных структур на меди.

ВЫВОДЫ. В результате электрохимического исследования адсорбции аланина, цистеина и ацетилцистеина показано, что величина свободной энергии адсорбции исследованных АК на медном катоде зависит от наличия в молекуле АК сульфгидрильной группы. Энергия латеральных взаимодействий изменяет знак при наличии ацетильного заместителя в молекуле АК. Отмечены особенности ориентации тиолсодержащих молекул АК, адсорбированных на отрицательно заряженной поверхности меди и платины в виде анионов. Установлена зависимость ориентации тиолсодержащих молекул от концентрации АК.

Определено, что материал электрода оказывает существенное влияние на процесс образования адсорбированного слоя АК, особенно для тиолсодержащих АК, однако наличие в системе кислорода сближает адсорбционные характеристики АК. При малых степенях заполнения поверхности медного электрода аланином и цистеином адсорбированный кислород несколько затруд-

няет адсорбцию и препятствует латеральным взаимодействиям, а при высоких степенях заполнения АК кислород способствует установлению дополнительных латеральных связей. На платиновом катоде кислород препятствует латеральным взаимодействиям как при малых, так и при высоких степенях заполнения.

Установленные особенности образования супрамолекулярных связей при адсорбции АК на медном и платиновом катоде позволяют в определенной степени расширить представления о поведении АК на отрицательно заряженных поверхностях биомембран.

РЕЗЮМЕ. Досліджено адсорбцію α - і β -аланіну, цистеїну, ацетилцистеїну на мідному та платиновому катодах методом спектроскопії електрохімічного імпедансу. Розраховано енергії адсорбції і латеральних взаємодій, вивчено їх залежність від будови амінокислот, матеріалу електрода, концентрації і ступеня заповнення поверхні, а також наявності кисню в системі. Встановлено особливості утворення супрамолекулярних зв'язків при адсорбції досліджених амінокислот, запропоновано можливі орієнтації амінокислот, адсорбованих у формі аніонів або цвітер-йонів. Показано, що адсорбований кисень сприяє встановленню додаткових латеральних зв'язків при адсорбції α -аланіну і ацетилцистеїну на міді.

SUMMARY. Adsorption of α -alanine, β -alanine, cysteine and acetylcysteine on the copper and platinum cathodes is investigated by electrochemical impedance spectroscopy. Both adsorption energies and lateral interaction energies are calculated. The dependence of these energies on the structure of the amino acids, on the electrode material, on the concentration of the amino

acid, and on the degree of surface coverage, as well as on the presence of oxygen in the system is studied. The specific features of supramolecular bonds formation at the adsorption of amino acids are studied, offering possible arrangement of amino acids adsorbed in the form of anions or zwitterions. It is shown that adsorbed oxygen promotes formation of additional lateral bonds of α -alanine and acetylcysteine at their adsorption on copper.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arnold S., Feng Z.Q., Kakiuchi T. et al. // J. Electroanal. Chem. -1997. -**438**, № 1–2. -P. 91–97.
2. Chen Q., Richardson N.V. // Nature Mater. -2003. -№ 2. -P. 324–328.
3. Ulman A. // Chem.Rev. -1996. -**96**. -P. 1533–1554.
4. Feng J., Pandey R.B., Berry R.J. et al. // Soft Matter. -2011. -№ 7. -P. 2113–2120.
5. Iwai H., Egawa C. // Langmuir. -2010. -**26**, № 4. -P. 2294–2300.
6. Petrovic M., Radovanovic M., Simonovic A., Milic S. // Int. J. Electrochem. Sci. -2012. -**7**. -P. 9043–9057.
7. Brolo A.G., Germain P., Hager G. // J. Phys. Chem. B. -2002. -**106**, № 23. -P. 5982–5987.
8. Hager G., Brolo A.G. // J. Electroanal. Chem. -2009. -**625**, № 2. -P. 109–116.
9. Bieri M.M., Burgi T. // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**, № 47. -P.22476–22485.
10. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. -М.: МГТУ, 2001. -С. 241–260.
11. Matos J.B., Pereira L.P., Agostinho S.M.L. et al. // J. Electroanal. Chem. -2004. -**570**, № 1. -P. 91–94.
12. Santos E., Avalle L., Potting K. et al. // Electrochim. Acta. -2008. -**53**, № 23. -P. 6807–6817.
13. Шаповал Г.С., Кругляк О.С. // Полимер. журн. -2013. -**35**, № 1. -С. 69.
14. Миронюк И.Е., Шаповал Г.С., Громовая В.Ф., Кухарь В.П. // Теорет. и эксперимент. химия. -2001.-**37**, № 2. -С. 105–108.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 20.06.2014

УДК 541.64:542.952

Л.Ф.Косянчук, Т.Д.Игнатова, О.И.Антоненко, Л.А.Воронцова, О.В.Бабич, В.Ф.Шумский
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОЭФИРНОГО БЛОКА
И СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ
ПОЛУ-ВПС ПОЛИУРЕТАН/ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Изучены процессы формирования *in situ* полу-ВПС на основе линейного полиметилметакрилата (ПММА) и сетчатого полиуретана (ПУ) с разной молекулярной массой (ММ) олигоэфирного блока (олигодиетилентгличольадипината (ОДА) с ММ 800, 1500 и 2500), а также при разном соотношении исходных компонентов смесей ПУ/ПММА с ПУ на основе ОДА-1500. Исследованы кинетика одновременно протекающих реакций, индуцированное ими фазовое разделение и морфологические структуры конечных продуктов. Показано, что с увеличением ММ ОДА скорость полимеризации растет, а скорость образования ПУ снижается. При этом ускоряется процесс фазового разделения, в результате чего формируются фазоразделенные структуры с большими размерами. В смесях ПУ/ПММА разного состава с увеличением содержания ПММА скорости обеих реакций уменьшаются, и процесс фазового разделения замедляется, что приводит к образованию более мелких фазоразделенных структур.

ВВЕДЕНИЕ. Для усиления физико-механических свойств, в частности ударопрочности одного из наиболее распространенных пластиков — полиметилметакрилата (ПММА) — в него вводят эластомерные латексы (каучуки) [1, 2] или получают полу-ВПС, где вторым компонентом являются сшитые полиуретаны (ПУ) на основе простых или сложных олигоэфиров [3—5]. Так, например, для получения ударопрочного ПММА нами была сформирована полу-ВПС, где вторым компонентом был сшитый ПУ на основе олигодиетилентгличольадипината (ОДА) с молекулярной массой (ММ) 800, гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и сшивающего агента триметилпропана (ТМП) при соотношении ПУ/ПММА 30/70 % мас. [5]. Установлено, что добавка ПУ в ПММА действительно улучшает его физико-механические характеристики. Кроме того, показано, что введение нанонаполнителя (3 % мас. аэросила) в исходную реакционную смесь приводит к формированию полу-ВПС с более тонкой структурой и улучшенными свойствами [5]. Аналогичный результат достигнут и при использовании олигоазоинициатора, который содержит фрагменты полиуретановой цепи и вызывает полимеризацию ММА с образованием сополимеров, играющих роль компатибилизаторов данной полу-ВПС [6].

Формирование таких полу-ВПС или полных ВПС позволяет получать очень хорошие ударопрочные материалы, так как становится возможным варьировать размеры включений одной фазы в другую в очень широких пределах (от нескольких нанометров до нескольких микрометров) в зависимости от концентрации и плотности сшивки ПУ. Авторы работы [4] исследовали смеси ПУ/ПММА с ПУ на основе олиготетраметилентгличольа с ММ 2000 в диапазоне 0—20 % ПУ. Густоту сетки варьировали выбором разного соотношения алифатического триизоцианатного аддукта и алифатического диизоцианата. При этом подбирали ингредиенты и проводили реакцию таким образом, чтобы формирование ПММА начиналось в частично, но еще не полностью сформированной ПУ-сетке. На основании полученных результатов авторы пришли к выводу, что размеры включений ПММА в ячейках ПУ-сетки, а следовательно, оптические и механические свойства конечных продуктов, определяются плотностью сшивки набухшей ПУ-сетки в начале полимеризации ММА. Показано, что ударопрочность ПММА не может быть улучшена только увеличением содержания ПУ как в случае получения экструзионного высокоударного ПММА, усиленного латексными частицами с фиксированной морфологией, а должны быть учтены все параметры син-

теза, влияющие на густоту сшивки набухшей ПУ-сетки в начале полимеризации ММА. Одним из таких параметров может быть ММ олигоэфиров, используемых в синтезе ПУ [7].

Поскольку фазовое разделение в полу-ВПС происходит одновременно с реакциями образования входящих в нее компонентов, формирования конечной фазоразделенной морфологии, а значит, и свойства продуктов определяются соотношением скоростей реакций образования составляющих полу-ВПС и фазового разделения. Основными факторами, влияющими на ход химических реакций и индуцируемое ими фазовое разделение, являются природа и ММ составляющих полу-ВПС, выбор соответствующих катализаторов и инициаторов, температура проведения реакции, соотношение групп NCO/ОН, состав смеси.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании процесса формирования *in situ* полу-ВПС ПУ/ПММА разного состава с разной ММ олигоэфирного блока ПУ. Изучали кинетику одновременно протекающих реакций, фазовое разделение в ходе реакций и структуру полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были смеси ПУ/ПММА различного состава с ПУ-компонентой, которая имела разную ММ олигоэфирного блока. Полиуретан синтезировали из макродиизоцианата на основе ОДА с ММ 800, 1500 и 2500 и ГМДИ, взятых в соотношении 1:2, и ТМП как сшивателя цепи. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество метилметакрилата (ММА) с растворенным в нем инициатором (динитрилом азобисизомасляной кислоты), концентрация которого составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Одновременные реакции полиприсоединения (образование ПУ) и свободнорадикальной полимеризации (образование ПММА) проводили при 60 °С.

Кинетику одновременного образования ПУ и ПММА изучали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1А. Разделение кинетических процессов образования ПУ и ПММА из экспериментальных кривых тепловыделения при одновременном протекании реакций в смеси осуществляли согласно работе [8], исходя из предположения об аддитивном вкладе теплоты образования каждого компонента смеси в суммарное тепловыделение при ее формировании.

Площадь под кривой тепловыделения, относящуюся к полимеризации ММА, определяли вычитанием площади, которая отвечает за тепловыделение при образовании ПУ, из общей площади тепловыделения. Зная теплоту полимеризации ММА [9], рассчитывали его конверсию. Площадь под кривой тепловыделения, которая соответствует образованию уретана, находили, используя значения степени завершенности этой реакции, полученные независимо (титрование групп NCO методом Стагга [10]). Относительная погрешность определения кинетических параметров составляла 10 %.

Процессы фазового разделения при формировании *in situ* смесей ПУ/ПММА исследовали методом светорассеяния согласно работе [11]. Морфологическую структуру смесей изучали с помощью оптического микроскопа МБИ-6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Кинетика реакций образования ПУ и ПММА. Для изучения влияния ММ олигоэфирного блока ПУ-компоненты на процесс формирования смесей исследована кинетика образования компонентов в одновременных полу-ВПС ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. и кинетика реакции уретанообразования при 60 °С. ПУ синтезированы форполимерным способом из макродиизоцианатов на основе ОДА с ММ 800, 1500 и 2500, ГМДИ и ТМП как сшивателя цепи.

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования ПУ с ОДА-800 и ОДА-1500. Из рисунка видно, что с увеличением ММ олигоэфира скорость и константа скорости уретанообразования (табл. 1) падают. Снижение скорости реак-

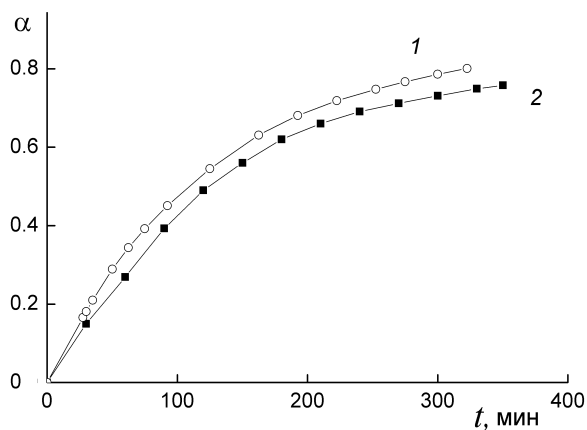


Рис. 1. Кинетические кривые образования ПУ с ОДА-800 (1) и ОДА-1500 (2).

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры реакции образования исходного ПММА и ПУ и ПММА в полу-ВПС ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. при различной ММ олигоэфирного блока ПУ

ММ	$K_{\text{ПУисх}}$	$K_{\text{ПУсм}}$	ПММА			
	$\cdot 10^3$, л/моль·мин		t_0 , мин	α	t_1 , мин	W_{max} , мин
800	17.20	10.72	88	0.176	135	0.0190
1500	16.80	7.78	65	0.150	123	0.0232
2500	—	5.96	60	0.150	113	0.0220
ПММА _{исх}			195	0.207	265	0.0080

П р и м е ч а н и я. Здесь и в табл. 2 t_0 — время начала автоускорения; t_1 — время достижения W_{max} ; α — в момент начала автоускорения.

ции связано как с уменьшением концентрации реагирующих компонентов, так и с некоторым падением константы скорости реакции. Подобные результаты описаны в монографии [12]. В работах [13, 14] установлена зависимость константы скорости реакции изоцианатов со спиртами в полярных средах от концентрации реагирующих веществ, обусловленная специфической сольватацией реагирующих групп молекулами полярных растворителей. Сходство полярности и природы функциональных групп реакционной полиуретановой смеси и полярности растворителей позволили автору работы [12] связать изменения константы скорости образования ПУ также с влиянием специфической сольватации. Уменьшение концентрации изоцианатных групп с увеличением ММ макродиизоцианата приводит к снижению степени специфической сольватации, что в свою очередь приводит к некоторому снижению константы скорости реакции.

Подобная картина наблюдается и при образовании ПУ с различной ММ олигоэфирного блока в смеси ПУ/ПММА: с увеличением ММ падают скорости (рис. 2) и константы скорости реакции (табл. 1).

Скорость полимеризации ММА в смеси выше, чем скорость полимеризации чистого ММА (рис. 2, 3) вследствие более высокой исходной вязкости в реакционных смесях, обуславливающей снижение константы скорости обрыва цепи, величина которой зависит от вязкости систе-

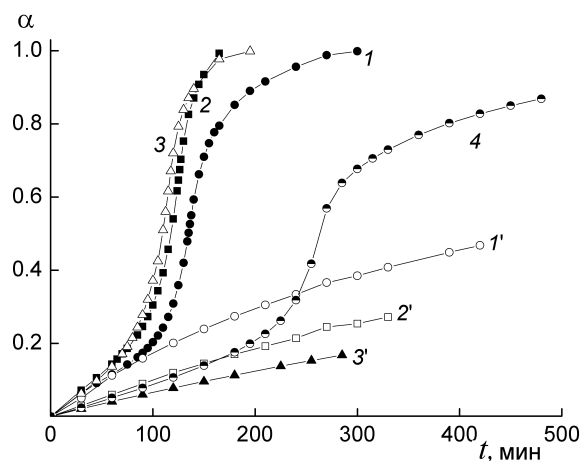


Рис. 2. Кинетические кривые образования ПММА (1—3) и ПУ (1'—3') в смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. с ОДА-800 (1—1'), ОДА-1500 (2—2'), ОДА-2500 (3—3'), а также чистого ПММА (4).

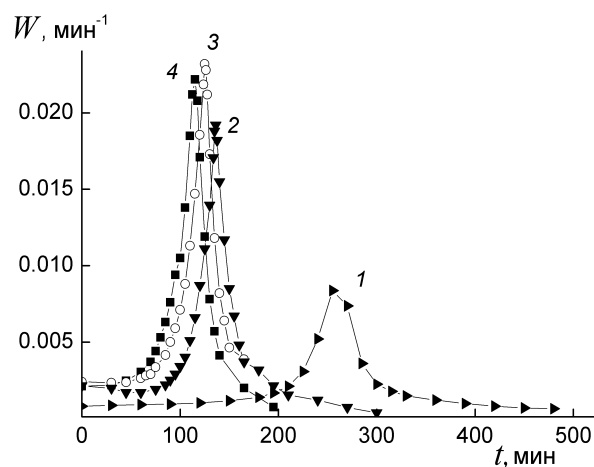


Рис. 3. Временная зависимость приведенной скорости полимеризации чистого ММА (1) и в смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. с ОДА-800 (2), ОДА-1500 (3) и ОДА-2500 (4).

мы [15]. При этом с увеличением ММ олигоэфирной скорости полимеризации возрастает в ряду ММ: 800 < 1500 < 2500, время начала автоускорения (индукционный период) уменьшается, а степень превращения ММА в момент автоускорения имеет тенденцию к уменьшению. Время достижения максимального значения приведенной скорости падает (рис. 3, табл. 1), а ее величина возрастает с увеличением ММ олигоэфирного блока от 800 до 1500 и незначительно падает при ММ 2500.

Наблюдаемые изменения можно связать со значительным ростом вязкости исходной реакционной смеси, влияющей на соотношение скоростей реакций инициирования и обрыва цепи. Очевидно, при ММ олигоэфира 1500 диффузия лимитирует только реакцию обрыва цепи [15], дальнейший рост вязкости (при ММ олигоэфира 2500) сказывается на эффективности и скорости инициирования (эффект клетки), что приводит к небольшому падению скорости полимеризации.

Подобную ситуацию наблюдали в работе [7] при формировании последовательных полу-ВПС ПУ/полибутилметакрилат (ПБМА), когда проходила полимеризация набухшего в ПУ бутилметакрилата (БМА). ПУ предварительно получали сшиванием ТМП макродиизоцианата на основе олигопропиленгликоля с разной ММ и толуилендиизоцианата. Увеличение приведенной скорости полимеризации авторы связали с ограничением свободного пространства, что подобно клеточному эффекту. Противоположный эффект влияния ММ олигоэфирного блока на приведенную скорость полимеризации БМА (она росла при уменьшении ММ олигодиола) в одновременных ВПС такого же состава описан в работе [16]. Снижение скорости полимеризации авторы объяснили увеличением вязкости системы за счет возрастания скорости уретанообразования в ряду ММ от 2000 до 500. При таком увеличении вязкости эффективность инициирования, по-видимому, не меняется, но уменьшается скорость обрыва цепи в результате снижения подвижности макрорадикалов ПБМА.

Для установления влияния состава полу-ВПС на процесс ее формирования исследованы смеси при соотношении ПУ/ПММА, равном 30/70, 20/80 и 10/90 % мас. с ПУ на основе ОДА-1500. Кинетические данные образования ПУ и ПММА для этих систем приведены на рис. 4–5 и в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры образования ПММА и ПУ на основе ОДА-1500 в полу-ВПС различного состава

ПУ/ПММА, % мас.	$K_{\text{ПУ}} \cdot 10^3$, л/моль·мин	t_0 , мин	α	t_1 , мин	W_{max} мин ⁻¹
30/70	7.78	65	0.150	123	0.0232
20/80	7.40	90	0.150	154	0.0210
10/90	6.68	120	0.138	200	0.0119

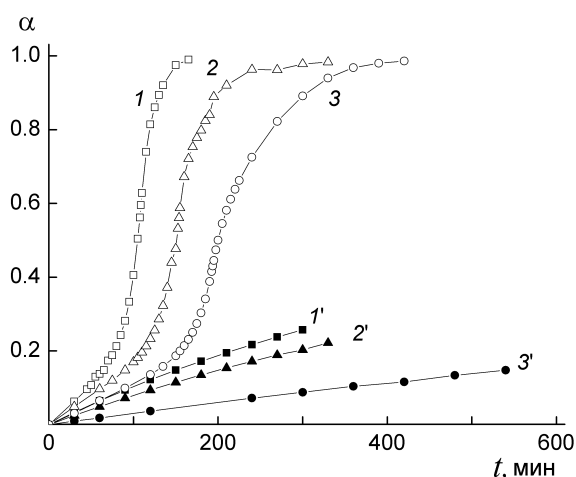


Рис. 4. Кинетические кривые образования ПММА (1—3) и ПУ на основе ОДА-1500 (1'—3') в смесях ПУ/ПММА состава 30/70 (1—1'), 20/80 (2—2') и 10/90 % мас. (3—3').

Из рис. 4 видно, что с ростом содержания ММА в смеси скорость обеих реакций падает, наблюдается тенденция к снижению и константы скорости уретанообразования, как и для смеси ПУ/ПС, изученной нами в работе [17]. Падение скорости реакции образования ПУ вызвано разбавлением системы, которое приводит к падению концентрации реагирующих веществ, а некоторое снижение константы скорости реакции связано с уменьшением доли ассоциатов гидроксилсодержащего сшивателя. Реакционная способность этих ассоциатов благодаря росту основности атома кислорода ОН-групп [18, 19] выше отдельных молекул спирта, а их количество определяется концентрацией последнего. С разбавлением смеси ММА количество ассоциатов уменьшается и падает $K_{\text{ПУ}}$.

Падение скорости полимеризации с увеличением концентрации ММА сопровождается увеличением индукционного периода и уменьшением степени превращения ММА в момент автоускорения (табл. 2). Приведенная скорость (рис. 5) также закономерно снижается с ростом содержания ММА, при этом увеличивается время достижения ее максимального значения.

Подобное поведение исследуемых систем закономерно: уменьшение скорости образования ПУ в смеси с увеличением содержания ММА связано с разбавлением системы мономером, а падение скорости полимеризации — со снижением вязкости исходных систем и уменьшением тем-

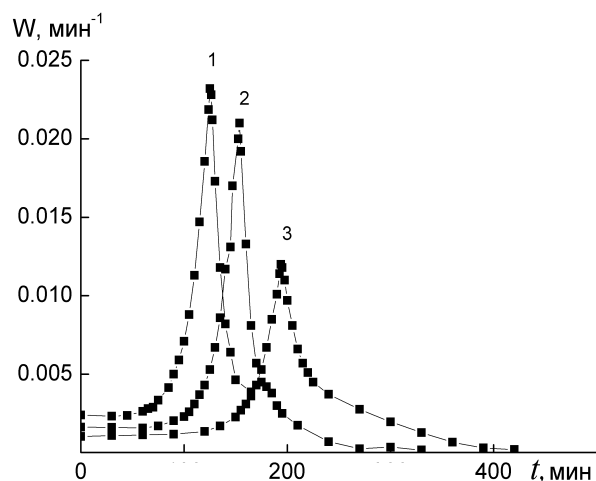


Рис. 5. Временная зависимость приведенной скорости полимеризации ММА в смесях ПУ/ПММА с ОДА-1500 состава 30/70 (1), 20/80 (2) и 10/90 % мас. (3).

па нарастания вязкости за счет более низкой скорости образования ПУ.

Фазовое разделение. Поскольку химические реакции образования компонентов смеси сопровождаются фазовым разделением, параллельно с ними этот процесс изучали методом светорассеяния. Известно, что независимо от механизма индуцированного реакцией фазового разделения (нуклеационного или спиновального) переход системы от однофазного к двухфазному состоянию сопровождается изломом на зависимости интенсивности светорассеяния I от времени реакции t . По этому излому определяют время начала фазового разделения. Если в процессе реакции фазовое разделение происходит по механизму спиновального распада, то зависимость $I = f(t)$ на начальных стадиях описывается соотношением [20]:

$$I = I_0 \exp [2R(q)t], \quad (1)$$

где $R(q)$ — фактор усиления, характеризующий скорость нарастания флуктуаций концентрации при фазовом разделении; q — волновое число ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$), где λ — длина волны света в среде, θ — угол рассеяния).

При механизме нуклеации и роста, а также при спиновальном механизме фазового разделения на поздних стадиях, когда происходит распад спиновальных структур, зависимость интенсивности светорассеяния от времени описывается соотношением [21, 22]:

$$I \sim (t - t_0)^\beta, \quad (2)$$

где t_0 — время начала фазового разделения.

Согласно уравнениям (1) и (2) зависимости $\ln I = f(t)$ и $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ должны быть прямолинейными с наклонами $2R(q)$ и β соответственно.

Для изученных нами смесей ПУ/ПММА состава 30/70 % мас., в которых ПУ образован на основе олигоэфиров с разной ММ, зависимости $\ln I = f(t)$ и $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6, а прямолинейные участки на зависимости $\ln I = f(t)$, свидетельствующие о спиновальном механизме фазового разделения, наблюдаются только на более поздних стадиях. На ранних стадиях такие линейные зависимости отсутствуют. В то же время два прямолинейных

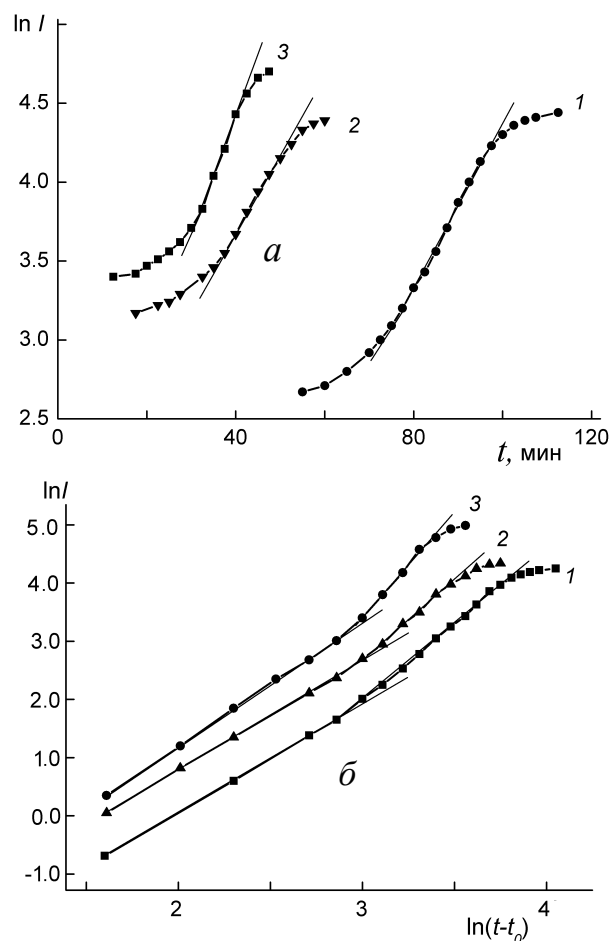


Рис. 6. Зависимость $\ln I = f(t)$ (а) и $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ (б) для смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. с ОДА-800 (1), ОДА-1500 (2) и ОДА-2500 (3). Для наглядности кривые разнесены по оси ординат.

Т а б л и ц а 3

Параметры фазового разделения полу-ВПС ПУ/ПММА состава 30/70 % мас.

ММ блока ПУ	t_0 , мин	β_1	β_2	$2R(q) \cdot 10^3$ *, c^{-1}	Степень превращения **, %		ПУ/ПММА **
					ПУ	ПММА	
800	55.0	1.90	2.62	0.83	10.0	11.0	0.29/0.71
1500	17.5	1.91	3.01	0.84	1.7	4.0	0.15/0.85
2500	12.5	2.06	4.00	1.28	0.8	2.5	0.12/0.88

* 2-й участок; ** в начале фазового разделения.

участка (на ранних и поздних стадиях фазового разделения) имеются на зависимости $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ (рис. 6, б). Это свидетельствует о том, что на этих стадиях фазовое разделение описывается соотношениями, справедливыми для нуклеационного механизма фазового разделения. Поскольку смесь ПУ/ПММА — это система с верхней критической температурой смешения (ВКТС) [11], а состав ее (30/70 % мас.) далек от критического, то в процессе реакций на первой стадии она пересекает бинодаль, входя в метастабильную область, где фазовое разделение осуществляется по механизму нуклеации и роста. На второй стадии, когда система пересекает спинодаль, входя в область неустойчивых состояний, фазовое разделение происходит по механизму спиноподального распада [23]. Прямолинейные зависимости $\ln I = f(t - t_0)$ и $\ln I = f(t)$ на этой стадии могут свидетельствовать о наложении двух механизмов фазового разделения — нуклеационного и спиноподального. Так как процесс нуклеации и роста происходит существенно медленнее спиноподального распада [24], скорость нарастания интенсивности светорассеяния на первой стадии будет меньше, чем на второй, о чем и свидетельствуют данные рис. 6, а.

Отметим, что две стадии фазового разделения наблюдались ранее при получении полу-ВПС на основе ПУ и ПС [25], ПБМА и сополимера стирола с дивинилбензолом [26], при формировании *in situ* смеси линейных полимеров ПУ и ПММА при некритических составах и разном содержании инициатора [27], а также в бинарных смесях готовых полимеров поликарбоната с ПММА [28], ненаполненных и наполненных разными наполнителями смесях поливинилацетата с ПММА [29]. Переход от нуклеационного к спиноподальному ме-

ханизму фазового разделения в полимеризующейся системе, состоящей из смеси диглицидилового эфира бисфенола А с сополимером акрилонитрила и бутадиена с концевыми карбоксильными группами с использованием в качестве отвердителя метиленаданилина (система с ВКТС), исследовали и авторы работы [30]. Такой переход фазового разделения из метастабильной области в нестабильную, авторы назвали вызванным нуклеацией спиноподальным распадом.

Параметры фазового разделения для смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. в зависимости от ММ олигоэфирного блока приведены в табл. 3. Видно, что чем больше ММ олигоэфирного блока, тем быстрее происходит фазовое разделение (уменьшается время начала этого процесса и увеличивается его скорость (возрастают величины $2R(q)$ и β)).

Из кинетических кривых образования компонентов в смесях ПУ/ПММА (рис. 2) определены степени превращения α в начале фазового разделения, на основании которых рассчитаны соотношение ПУ/ПММА и доли ПУ и ПММА (w) в полимерных смесях в этот момент по формуле:

$$w_{\text{ПУ}} = \frac{\alpha_{\text{ПУ}} P_{\text{ПУ}}}{\alpha_{\text{ПУ}} P_{\text{ПУ}} + \alpha_{\text{ПММА}} P_{\text{ПММА}}}, \quad (3)$$

где $P_{\text{ПУ}}$ и $P_{\text{ПММА}}$ — массовые доли исходных мономерных компонентов в реакционной смеси, $w_{\text{ПММА}} = 1 - w_{\text{ПУ}}$.

Эти данные также представлены в табл. 3. Видно, что фазовое разделение начинается на самых ранних стадиях реакций полиприсоединения и полимеризации (до автоускорения), когда степени превращения компонентов очень малы. При этом время начала фазового разделения, степень конверсии компонентов и соотно-

шение сформированных продуктов уменьшаются, а скорости фазового разделения повышаются с увеличением ММ олигоэфира как на ранних (нуклеация и рост), так и промежуточных (нуклеация + спиноподальный распад) стадиях фазового разделения. Увеличение скорости фазового разделения с увеличением ММ олигоэфирного блока ПУ может быть связано с увеличением скорости реакции полимеризации (рис. 1 и 2), в результате чего раньше достигаются ММ образующегося ПММА, при которых наступает несовместимость компонентов, а следовательно, раньше начинается фазовое разделение и увеличивается его скорость.

Для смесей ПУ/ПММА разного состава с ПУ на основе ОДА-1500 зависимости $\ln I = f(t)$ и $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ приведены на рис. 7, а параметры фазового разделения, соотношение ПУ/ПММА и доли ПУ и ПММА в начале фазового разделения — в табл. 4. Из рис. 7 видно, что характер фазового разделения в смесях ПУ/ПММА разного состава аналогичен таковому в смесях ПУ/ПММА с разной ММ олигоэфирного блока ПУ (рис. 6), то есть имеется один прямолинейный участок (на второй стадии) на зависимостях $\ln I = f(t)$ (рис. 7, а) и два прямолинейных участка (на первой и второй стадии) на зависимостях $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ (рис. 7, б). Их, вероятно, можно трактовать таким же образом, как и раньше, а именно: на первой стадии фазовое разделение протекает по механизму нуклеации и роста, а на второй — по смешанному, то есть с наложением двух механизмов — спиноподального и нуклеационного.

Из табл. 4, где приведены параметры фазового разделения для смеси ПУ/ПММА в зависимости от ее состава, следует, что увеличение содержания ПММА в смеси приводит к торможению процесса фазового разделения (время его начала

увеличивается, а скорость уменьшается). Это согласуется с результатами исследования кинетики образования компонентов в смесях, в соответствии с которыми скорости реакций образования как ПУ, так и ПММА уменьшаются при увели-

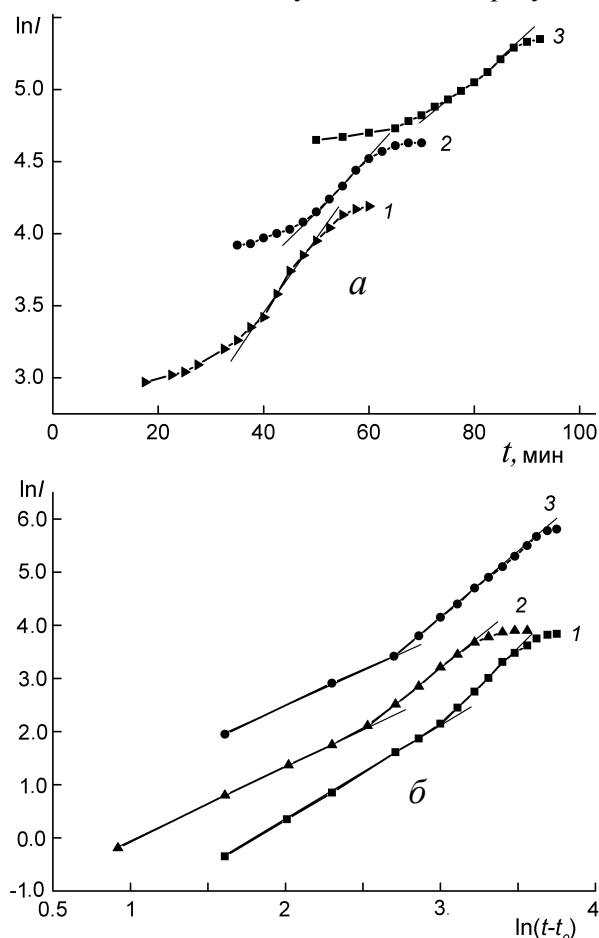


Рис. 7. Зависимость $\ln I = f(t)$ (а) и $\ln I = f[\ln(t - t_0)]$ (б) для смесей ПУ/ПММА с ОДА-1500 состава 30/70 (1), 20/80 (2) и 10/90 % мас. (3). Для наглядности кривые разнесены по оси ординат.

Т а б л и ц а 4

Параметры фазового разделения полу-ВПС ПУ/ПММА с ОДА-1500

ПУ/ПММА, % мас.	t_0 , мин	β_1	β_2	$2R(q) \cdot 10^3$, c^{-1}	Степень превращения **, %		ПУ/ПММА **
					ПУ	ПММА	
30/70	17.5	1.91	3.01	0.84	1.7	4.0	0.15/0.85
20/80	35.0	1.44	2.33	0.60	2.9	5.7	0.11/0.89
10/90	50.0	1.30	2.20	0.45	1.6	5.5	0.03/0.97

* 2-й участок; ** в начале фазового разделения.

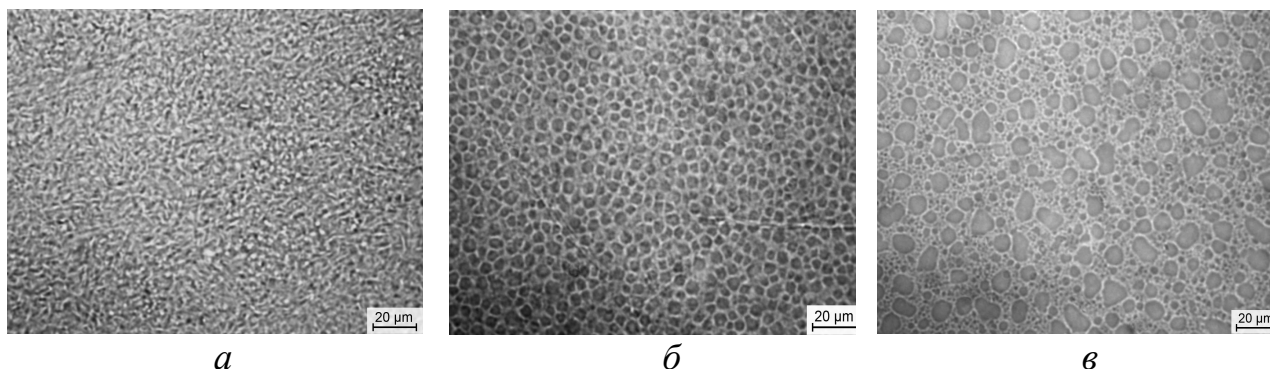


Рис. 8. Микрофотографии сформированной *in situ* смеси ПУ/ПММА состава 30/70 % мас. с ОДА-800 (а), ОДА-1500 (б) и ОДА-2500 (в).

чении содержания ПММА в системе (рис. 4, табл. 2). Уменьшается и соотношение сформированных компонентов в начале фазового разделения, несмотря на отсутствие симбатности в изменении их степеней превращения с увеличением содержания ММА в исходных смесях (табл. 4).

Морфология. Изменение скорости фазового разделения как в смесях ПУ/ПММА с разной ММ олигоэфирного блока ПУ, так и при изменении состава смеси ПУ/ПММА с ПУ на основе ОДА-1500, должно сказаться на их морфологии. На рис. 8 и 9 представлены микрофотографии изученных смесей, полученные с помощью оптической микроскопии. Из рис. 8 видно, как изменяется структура конечных продуктов с изменением ММ олигоэфирного блока ПУ. Так, для смеси ПММА с ПУ на основе ОДА-800 наблюдаются мелкие спинодальные структуры (рис. 8, а). С увеличением ММ олигоэфирного блока ПУ размеры этих структур увеличиваются (рис. 8, б, в). Такое изменение размеров спинодальных структур может быть объяснено тем, что фазовое разделение начинается и проходит на ранних стадиях реакций (до автоускорения реакции полимеризации ММА) (рис. 2), где скорость фазового разделения больше скорости химических реакций. Известно [27, 31], что в этих случаях фазовое разделение заканчивается до структурного замораживания в результате гелеобразования или застекловывания системы. Поскольку составы изучаемых смесей не критические, то в этих случаях в процессе реакций система, пересекая бинадаль, сначала входит в метастабильную область фазовой диаграммы с образованием капельной структуры, а затем — в область неустойчивых состояний с формированием непрерыв-

ной взаимосвязанной структуры с дальнейшим распадом спинодальных структур.

В смеси ПУ/ПММА с ПУ на основе ОДА-800 фазовое разделение начинается существенно позже и протекает медленнее, чем в смесях с ПУ на основе ОДА-1500 и ОДА-2500 (рис. 6, а и табл. 3). В результате этого в первой смеси происходит замораживание структур, образованных на стадии спинодального распада. Для смесей с ПУ на основе ОДА-1500 и ОДА-2500 фазовое разделение происходит быстрее и проходит до более глубоких стадий, вследствие чего размеры спинодальных структур увеличиваются с возможным их разрушением и образованием доменной структуры на последних стадиях формирования [22, 32, 33].

Из микрофотографий структуры смесей ПУ/ПММА разного состава (рис. 9) видно, что при увеличении содержания ПММА в смеси от 70 до 80 % мас. (рис. 9, а, б) формируются домены с меньшими размерами как результат замедления процесса фазового разделения (рис. 7, а, табл. 4). Еще меньшая скорость фазового разделения и скорость образования компонентов наблюдается для смеси ПУ/ПММА состава 10/90 % мас. Для этого состава характерна и некоторая глобулярная структура (рис. 9, в). Причиной этого может быть то, что данный состав смеси далек от критического и формирующиеся на промежуточных стадиях фазового разделения спинодальные структуры при дальнейшем протекании реакции разрушаются с образованием сферических частиц, как это наблюдали в работах [34, 35]. Наличие же спинодальных структур в смесях с таким малым содержанием одного из компонентов, вероятно, можно обнаружить лишь методом элект-

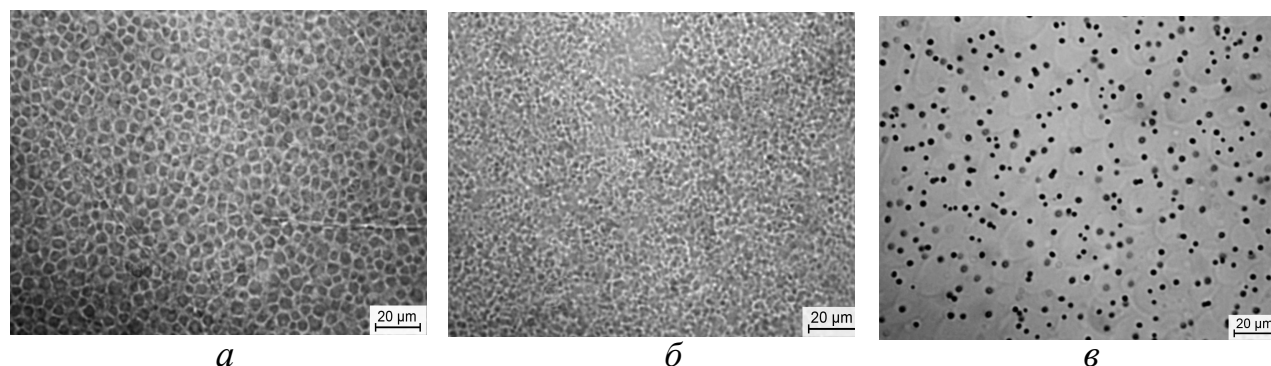


Рис. 9. Микрофотографии сформированных *in situ* смесей ПУ/ПММА состава 30/70 (а), 20/80 (б) и 10/90 % мас. (в) с ОДА-1500.

ронной микроскопии. По крайней мере, авторы работы [4] получали прозрачные образцы смеси ПУ/ПММА состава 5.6/94.4 % мас., в которых методом трансмиссионной электронной микроскопии наблюдали очень мелкие спиновидные структуры. По-видимому, для более корректной интерпретации данных рис. 9, в необходимо проводить дополнительные исследования структуры смесей на промежуточных стадиях фазового разделения.

ВЫВОДЫ. Изучены процессы формирования *in situ* полу-ВПС на основе линейного ПММА и сетчатого ПУ с разной ММ олигоэфирного блока (олигодигликольадипината с ММ 800, 1500 и 2500), а также при разном соотношении исходных компонентов смесей ПУ/ПММА с ПУ на основе ОДА-1500. Исследована кинетика одновременно протекающих реакций, индуцированное ими фазовое разделение и морфологические структуры конечных продуктов. Установлено, что с увеличением ММ олигоэфира растет скорость полимеризации и снижается скорость образования ПУ. При этом уменьшается время начала автоускорения реакции полимеризации и достижения ее максимальной скорости, а также степени превращения ММА в начале автоускорения. Эти эффекты обусловлены повышением вязкости исходных смесей ПУ/ПММА. Увеличение ММ олигоэфирного блока ПУ приводит к уменьшению времени начала фазового разделения, степени превращения компонентов и их соотношения в начале фазового разделения. При этом фазовое разделение начинается на самых ранних стадиях реакций и происходит по двум механизмам: на первой стадии по механизму нуклеации и роста, а на второй — по смешанному

(нуклеации и роста и спиновидному). Увеличение скорости фазового разделения с увеличением ММ олигоэфира приводит к формированию фазоразделенных структур с большими размерами.

В смесях ПУ/ПММА разного состава с увеличением содержания ПММА уменьшаются скорости обеих реакций, увеличивается время начала автоускорения и достижения максимальной скорости полимеризации ММА и уменьшаются степени превращения ММА в начале автоускорения. Уменьшение скоростей обусловлено разбавлением системы и уменьшением вязкости исходных смесей.

Как и в первом случае, фазовое разделение происходит по двум механизмам, при этом с увеличением содержания ПММА время начала фазового разделения увеличивается, а скорости фазового разделения на обеих стадиях уменьшаются, что обусловлено разбавлением системы и связанным с ним уменьшением вязкости исходных смесей. Это приводит к тому, что размеры фазоразделенных структур уменьшаются с увеличением содержания ПММА в смесях.

Авторы благодарят А.Е.Нестерова за полезное обсуждение результатов работы.

РЕЗЮМЕ. Вивчено процеси формування *in situ* напів-ВПС на основі лінійного поліметилметакрилату (ПММА) і сітчастого поліуретану (ПУ) з різною молекулярною масою (ММ) олігоефірного блока (олігодіглікольадипінату (ОДА) з ММ 800, 1500 і 2500), а також при різному співвідношенні вихідних компонентів сумішей ПУ/ПММА на основі ОДА-1500. Досліджено кінетику одночасних реакцій, індукований ними фазовий поділ і морфологічні структури кінцевих продуктів. Показано, що зі збільшенням ММ ОДА зростає швидкість полімеризації і знижується

швидкість утворення ПУ. При цьому пришвидшується процес фазового поділу, в результаті чого формуються фазовоподілені структури більшого розміру. В сумішах ПУ/ПММА різного складу зі збільшенням вмісту ПММА швидкість обох реакцій зменшується і процес фазового поділу уповільнюється, що приводить до утворення дрібніших фазовоподілених структур.

SUMMARY. The process of the *in situ* formation of a semi-IPN based on linear poly(methyl methacrylate) (PMMA) and cross-linked polyurethane (PU) with different molecular mass (MM) of oligoester block (oligo-diethylene adipate (ODA) with MM of 800, 1500 and 2500) has been studied. The PMMA/PU blends based on ODA-1500 with different ratio of the initial components have been studied too. Kinetics of the simultaneous reactions, phase separation induced by these reactions and morphology of final products were investigated. It has been shown that the increase of MM of ODA results in growth of polymerization rate and decrease of PU formation rate. In this case the process of phase separation accelerates and as a result the phase-separated structures with greater sizes are formed. In the PMMA/PU blends with different ratio of components the increase of PMMA amount leads to the decrease of rates of both reactions and to the delay of phase separation resulting in the smaller phase-separated structures.

ЛИТЕРАТУРА

1. Michler G.H. Electron microscopy of polymers. -2008. -Berlin: Springer. -P. 351—371.
2. Hur T., Manson J.A., Hertzberg R.W., Sperling L.H. // J. Appl. Polym. Sci. -1990. -**39**, № 9. -P. 1933—1947.
3. Kim S.C., Klempner D., Frisch K.C. et al. // Macromolecules. -1976. -**9**, № 2. -P. 258—263.
4. Heim Ph., Wrotecki C., Avenel M., Gaillard P. // Polymer. -1993. -**34**, № 8. -P. 1653—1660.
5. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Тодосийчук Т.Т. и др. // Доп. НАН України. -2011. - № 2. -С. 137—143.
6. Шумский В.Ф., Косянчук Л.Ф., Бабич О.В. и др. // Там же. -2012. -№ 6. -С. 122—128.
7. Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Протасеня Л.А. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 6. -С. 108—114.
8. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. -1989. -**307**, № 4. -С. 883—887.
9. Энциклопедия полимеров. -М.: Совет. энциклопедия, 1977. -Т. 3. -С. 553.
10. Stagg H.E. // Analyst. -1946. -**71**, № 849. -P. 557—559.
11. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Intern. -2002. -**51**, № 9. -P. 772—780.
12. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
13. Пронина И.А., Спирин Ю.Л., Благодравова А.А. и др. // Кинетика и катализ. -1966. -**7**, № 3. -С. 439—448.
14. Wissman H., Rand L., Frisch K. // J. Appl. Polym. Sci. -1964. -**8**. -P. 2971—2978.
15. Гладышев Г.И., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. -М.: Наука, 1974.
16. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -**32**, № 6. -С. 940—944.
17. Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И., Маслак Ю.В. // Там же. Сер. Б. -2010. -**52**, № 5. -С. 868—879.
18. Тигер Р.П., Бехли Л.С., Бондаренко С.П., Энтелис С.Г. // Журн. орган. химии. -1973. -**9**, № 8 -С. 1563—1569.
19. Липатова Т.Э., Бакало Л.А. Кинетика и механизм реакции образования полимеров, 1977. -Киев: Наук. думка. -С. 76—96.
20. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. // Eur. Polym. J. -1970. -**6**, № 8. -P. 1105—1112.
21. Chen W., Kobayashi S., Inoue T. et al. // Polymer. -1994. -**35**, № 18. -P. 4015—4021.
22. Okada M., Fujimoto K., Nose T. // Macromolecules. -1995. -**28**, № 6. -P. 1795—1800.
23. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. -1958. -**28**, № 2. -P. 258—267.
24. Siggia E.D. // Phys. Rev. A. -1979. -**20**, № 2. -P. 595—605.
25. He X., Widmaier J.-M., Meyer G.C. // Polym. Intern. -1993. -**32**, № 3. -P. 289—293.
26. Lipatov Yu.S., Grigor'yeva O.P., Kovernik G.P. et al. // Makromol. Chem. -1985. -**186**, № 7. -P. 1401—1409.
27. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. // Composite Interfaces. -2011. -**18**, № 3. -P. 185—236.
28. Kyu T., Saldanha J.M. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1987. -**28**, № 2. -P. 124—125.
29. Нестеров А.Е., Игнатова Т.Д. Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах / Под ред. Е.В. Лебедева. -2012. -Киев: Наук. думка. -С. 83—107.
30. Kyu T., Lee J.-H. // Phys. Rev. Lett. -1996. -**76**, № 20. -P. 3746—3749.
31. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Adv. Polym. Sci. -2007. -**208**. -P. 1—234.
32. Okada M., Sakaguchi T. // Macromolecules. -2001. -**34**, № 12. -P. 4027—4032.
33. Jyotishkumar P., Özdilek C., Moldenaers P. et al. // J. Phys. Chem. B. -2010. -**114**, № 42. -P. 13271—13281.
34. Poel G.V., Goossens S., Goderis B., Groeninckx G. // Polymer. -2005. -**46**, № 24. -P. 10758—10771.
35. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. // Ibid. -1993. -**34**, № 13. -P. 2809—2815.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 14.05.2014

УДК 678.01:66.096.4:547.488.8

С.М.Кобилінський, Т.В.Дмитрієва, С.В.Рябов, В.І.Бортницький, С.К.Кривовська, Ю.Ю.Керча
ВПЛИВ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ ХІТОЗАНУ
НА ДЕГРАДАБЕЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Досліджено вплив металокомплексів на основі хітозану та іонів Cu^{2+} , Co^{2+} та Zn^{2+} на деградабельні властивості поліетилену. Встановлено, що при введенні в поліетилен малих добавок комплексів хітозан— CuSO_4 і хітозан— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ міцність зразків після дії УФ-опромінення та природних чинників ґрунту зменшується наполовину. Методом піролітичної мас-спектрометрії проведено аналіз летких продуктів деструкції одержаних композитів та зміни інтенсивності деструкції.

ВСТУП. Проблеми, пов'язані з накопиченням відходів полімерів у навколишньому середовищі, стимулюють дослідження вчених щодо створення деградабельних полімерів [1]. Подвійним завданням при одержанні таких полімерів є збереження або покращення вихідних міцнісних характеристик і здатність до швидкої деструкції у довкіллі після використання.

Вирішенню цієї проблеми присвячено багато робіт із вивчення впливу різних типів прискорювачів на фото- і біодеградабельність полімерних композицій. Як прискорювачі процесів деструкції застосовують желатин [2], крохмаль [3], іони металів [4], пивну дробину, соєве борошно, целюлозу [5, 6], пластифікувальні добавки — гліцерин, гліколь, поліетиленовий віск, стеаринову кислоту, рослинні олії [5, 7, 8], пектин і хітозан [9]. Таким чином, одержання деградабельних багатотоннажних полімерів передбачає не лише пошук і дослідження нових функціональних добавок — прискорювачів деструкції, а й мінімізацію їх кількості для досягнення максимального ефекту деструкції полімерних матеріалів та економічної доцільності використання.

З огляду на це завдання нами синтезовано комплексні сполуки на основі хітозану та іонів Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} і вивчено їх вплив на деструкцію поліетилену у навколишньому середовищі. Відомо, що в природних умовах матеріал піддається одночасному впливу багатьох факторів — сонячних променів, температури, вологості, рН середовища, життєдіяльності мікро- і макроорганізмів і т.д. Цей комплексний вплив можна назвати “природним впливом”, а реакцію матеріалу на нього — “природною деструкцією”. Щоб змоделювати дію довкілля на композити, зразки

піддавали подвійній модифікації — опромінювали УФ-світлом або витримували в ґрунті. Такий підхід дає змогу порівняти ефективність різних складових природного впливу.

Хітозан — полісахарид, що складається з ланок $\beta(1\rightarrow4)$ -D-глюкозаміну, одержують шляхом лужного деацетилювання хітину. Завдяки наявності аміногруп хітозан утворює стійкі комплекси з іонами металів. Введення таких біополімерів, як крохмаль, целюлоза, хітозан, у композити на основі поліетилену (ПЕ) дає змогу прискорювати процес біодеградації в навколишньому середовищі. Композити ПЕ з хітозаном, біосумісним і нетоксичним полімером, окрім здатності до біодеградації, мають також антибактеріальні та покращені порівняно з вихідним ПЕ фізико-механічні властивості [10–13].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Комплекси металів із хітозаном синтезували шляхом адсорбції з водних розчинів солей металів CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ із концентрацією 0.1 моль/л. Будову комплексів описано в роботі [14].

Одержані комплекси в порошкоподібному стані додавали до поліетилену в кількості 0.5, 1, 3, 5, 10 % мас. Плівкові зразки отримували шляхом пресування, а потім випробовували на міцність за ГОСТ 14236-81. УФ-опромінення проводили в стандартній кліматермокамері за температури $38 \pm 2^\circ\text{C}$ і вологості $96 \pm 2\%$. Дію природних чинників ґрунту моделювали цілодобовою витримкою в універсальному ґрунті з рН 7.0–7.5 з термостатуванням при $38 \pm 1^\circ\text{C}$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1 приведено дані щодо міцнісних характеристик композитів до та після деградації, в залежності від концентрації металовмісної добавки. Як видно з

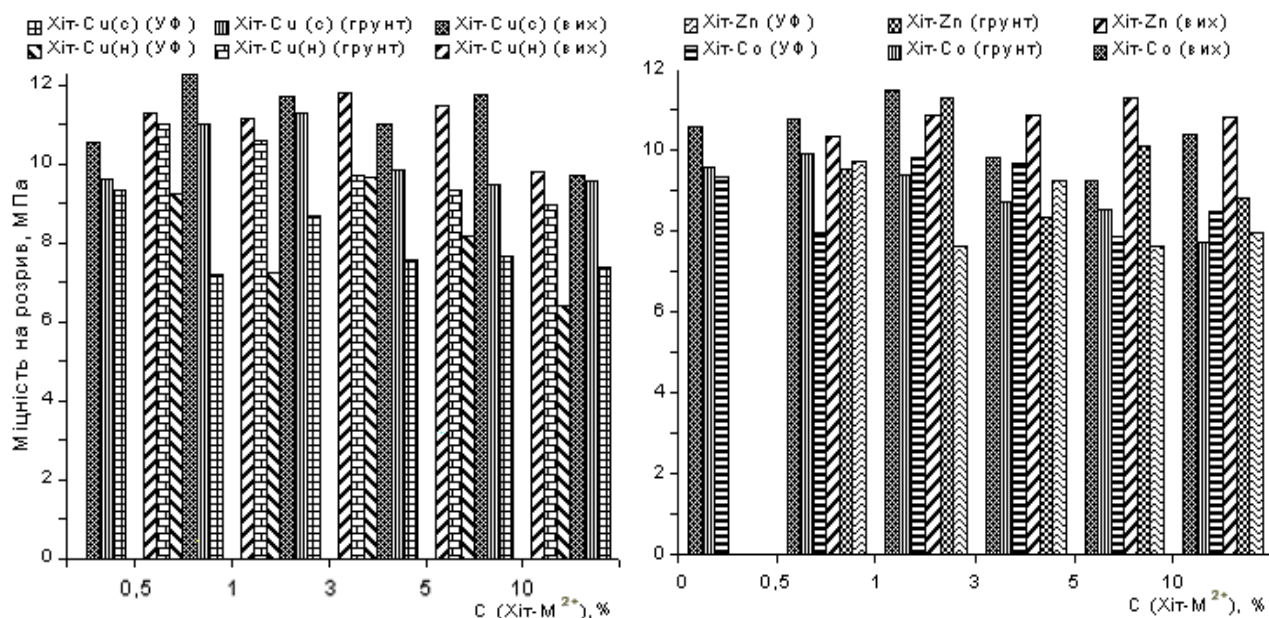


Рис. 1. Залежність міцності на розрив композитів на основі ПЕ від вмісту комплексу хітозан—метал.

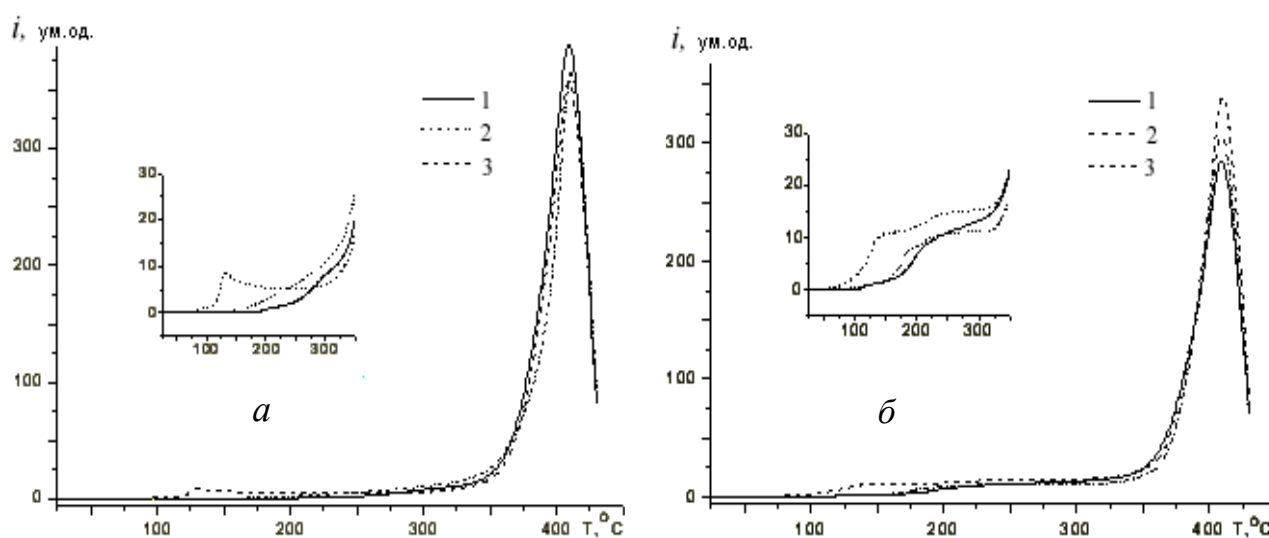


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму (i , ум.од.) виділення летких продуктів термодеструкції композитів на основі ПЕ з металокомплексом хітозан— CuSO_4 0.5 (а) та 5 % (б): вихідних (1), підданих дії УФ-опромінення (2) і природних чинників ґрунту (3).

рисунку, введення металокомплексів хітозану в поліетилен покращує вихідні характеристики міцності на 2—16 %.

Після УФ-опромінення і впливу природних чинників ґрунту протягом 120 діб сумарна втрата міцності становила: для комплексів хітозан— CuSO_4 та $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — від 30 до 54 %, залежно від концентрації прискорювача деградації; для ком-

плексів хітозан— $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — від 32 до 44 %; хітозан— $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ — від 30 до 45 %.

Для аналізу структурних змін у композитах на основі поліетилену і металокомплексів хітозану після впливу УФ-опромінення і дії природних чинників ґрунту були проведені дослідження термостабільності зразків та аналіз летких продуктів деструкції методом мас-спектрометрії.

На рис. 2 наведено температурну залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразка поліетилену з прискорювачем деградації на основі комплексу хітозан— CuSO_4 у кількості 0.5 (а) та 5 % (б) до і після УФ-опромінення та дії природних чинників ґрунту.

Інтенсивність виділення ($I_{\text{вид}}$) летких продуктів деструкції для зразків ПЕ та її зміна (ΔI) після УФ-опромінення і впливу природних чинників ґрунту

m/z	$I_{\text{вид}}$, ум.од.			ΔI , %	
	Вихідний зразок	УФ	ґрунт	УФ	ґрунт
ПЕ + 5 % хітозан— CuSO_4					
57	1.73	2.42	2.37	40	37
43	1.71	2.46	2.27	44	33
55	1.40	1.98	1.88	41	34
41	1.27	1.79	1.67	41	32
71	1.03	1.46	1.40	42	36
ПЕ + 5 % хітозан— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$					
57	2.39	1.51	1.76	-37	-26
43	2.31	1.48	1.83	-36	-21
55	1.91	1.17	1.51	-39	-21
41	1.72	1.03	1.33	-40	-23
71	1.43	0.85	1.04	-41	-27
ПЕ + 5 % хітозан— $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$					
57	1.86	2.52	2.79	35	50
43	1.88	2.57	2.87	37	53
55	1.54	2.12	2.27	37	47
41	1.41	1.77	2.13	26	51
71	1.13	1.51	1.62	34	43

Температура початку термодеструкції CuSO_4 -вмісного композиту після УФ-опромінення була такою ж, як і для вихідного зразка — 150 °С, тоді як після дії природних чинників ґрунту вона знижувалася на 50–60 °С, для обох досліджених концентрацій добавки. Інтенсивність (I) виділення летких продуктів при 410 °С для зразка ПЕ з 5 % добавки найвища після дії природних чинників ґрунту — 340 ум.од. (для вихідного зразка вона становить 282 ум.од.). Аналіз рис. 2, б свідчить, що добавка 5 % комплексу хітозан— CuSO_4 спричиняє структурні зміни в ПЕ, що зумовлює зниження його міцності і підвищення інтенсивнос-

ті виділення летких продуктів термодеструкції (таблиця). Аналогічний вплив чинить і комплекс хітозан— $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Натомість при введенні 0.5 % хітозан— CuSO_4 або 5 % комплексу хітозан— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ інтенсивність виділення летких продуктів термодеструкції зменшується (таблиця).

Характеристичний спектр композиту ПЕ—металокомплекс хітозану відповідає значенням m/z 57, 43, 55, 41, 71 і не залежить від деструктивного впливу.

Таким чином, встановлено, що добавка металокомплексів хітозану в концентрації 5 % посилює деградабельність поліетилену під дією як УФ-опромінення, так і природних чинників ґрунту.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние металлокомплексов на основе хитозана и ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} на деградабельные свойства полиэтилена. Установлено, что при введении в полиэтилен малых добавок комплексов хитозан— CuSO_4 и хитозан— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ прочность образцов после действия УФ-излучения и природных факторов ґрунта уменьшается наполовину. Методом пиролитической масс-спектрометрии проведен анализ летучих продуктов деструкции полученных композитов и изменения интенсивности деструкции.

SUMMARY. The influence of metal containing additives based on chitosan and metals ions such as Cu^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+} on degradation of polyethylene has been investigated. It was shown that introducing of these additives in an amount of 0.5–10 % into PE leads to increase of its strength and accelerates the destruction of the composites after UV exposure and natural factors of soil with pH 7–7.5. It was revealed that the presence of 0.5 % Chitosan— CuSO_4 and 1 % Chitosan— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in the composites resulted in the total loss of strength equals 52 and 40 %, respectively. The composition and intensity of the volatile products during degradation of the composites were characterized by pyrolysis mass spectrometry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Васнев В.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1997. -39, № 12. -С. 2073—2086.
2. Kaur J., Bhalla T., Deepika N., Gautam N. // J. Apple Polym. Sci. -2008. -107, № 6. -Р. 3878—3884.
3. Булах В.Ю., Костінова Т.А., Пахаренко В.В., Пахаренко В.О. // Хім. промисловість України. -2012. -№ 5. -С. 34—40.
4. Рибкіна С.П., Шостак Т.С., Пахаренко В.О. та ін. // Там же. -2009. -№ 6. -С. 42—45.
5. Хватов А.В., Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А. // Тез. докл. 19 Менделеев. съезда по

-
- общей и прикл. химии. -Волгоград. -2011. -С. 206.
6. *Sam S.T., Ismail H., Ahmad Z.S.* // Polymer-Plastics Technology and Engineering. -2011. -**50**, № 8. -С. 851—861.
7. *Li H., Li X., Wu Y.* // Plast. Sci. and Technol. -2011. -**39**, № 8. -С. 70—73.
8. *Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И.* // Успехи химии. -2000. -**69**, № 5. -С. 494—503.
9. *Пат. № 2458077 RU МПК C08 J 5/18.* -Опубл. 10.08.2012.
10. *Prasanna K., Sailaja R.R.N.* // J. Appl. Polym. Sci. -2012. -**124**, № 4. -Р. 3264—3275.
11. *Zhang H.Z., He Z.C., Liu G.H., Qiao Y.Z.* // Ibid. -2009. -**113**, № 3. -Р. 2018—2021.
12. *Vasile C., Darie R.N., Cheaburu-Yilmaz C.N., Pricope G.-M.* // Composites. Pt B.: Engineering. -2013. -**55**, № 12. -Р. 314—323.
13. *Husseinsyah S., Azmin A.N., Ismail H.* // Polymer-Plastics Technology and Engineering. -2013. -**52**, № 2. -Р. 168—174.
14. *Кобилінський С.М., Рябов С.В., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю.* // Полімер. журн. -2006. -**28**, № 4. -С. 284—291.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 21.05.2014

УДК 547.458:547.46:543.57

А.В.Губина, Т.В.Дмитриева, В.И.Бортницкий, Г.М.Нестеренко, А.А.Бровко

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КСАНТАНА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Проведена химическая модификация ксантана лимонной кислотой и исследованы термические свойства полученных пленок. Установлено, что образование сшитых систем происходит в результате формирования сложноэфирных связей. Методом пиролизической масс-спектрометрии обнаружено увеличение количества карбоксильных групп в ксантане за счет прививания лимонной кислоты. С помощью термогравиметрического анализа определено, что как дополнительные карбоксильные группы, так и химически несвязанная с ксантаном лимонная кислота значительно увеличивают гидрофильность полисахарида, а образование сложноэфирных связей повышает термостойкость ксантана. По данным динамического механического анализа подтверждено, что удерживаемая пленками вода выполняет функцию пластификатора и значительно влияет на динамические механические свойства сшитого полисахарида.

ВВЕДЕНИЕ. Химическая модификация природных полимеров, в частности полисахаридов, — перспективное направление при создании новых материалов, способных к биоразложению [1]. Наряду с такими биополимерами как целлюлоза, крахмал, а также хитин, гликоген следует отметить полисахариды микробного происхождения, в частности самый распространенный гидроколлоид — ксантан [2, 3]. В промышленности нашли широкое применение гидрогели ксантана [4, 5], однако нативный полисахарид и материалы на его основе обладают низкими водостойкостью, термостабильностью и механической прочностью. Одним из путей решения этих проблем является сшивание ксантана.

Среди самых распространенных сшивающих агентов следует выделить эпихлоргидрин и глютаровый альдегид [6]. Учитывая, что эти соединения не только токсичны, но и требуют применения органических растворителей при проведении синтеза на их основе, актуальным представляется использование водорастворимых экологически безопасных сшивающих агентов. Согласно литературным данным, такими агентами для полисахаридов могут выступать ди- и поликарбоновые кислоты [6, 7]. Например, прививание, а также сшивание крахмала лимонной кислотой увеличивает его термостойкость, прочность на разрыв, а также водостойкость благодаря образованию сложноэфирных связей между гидроксильными группами полисахарида и

кислотными группами лимонной кислоты [8]. Данная статья посвящена исследованию особенностей взаимодействия ксантана и лимонной кислоты в водном растворе, а также ее влиянию на термические свойства ксантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Реагенты — ксантан (Snork), лимонная кислота (Merck), соляная кислота (Merck) использовались без дополнительной очистки. Гидрогели ксантана готовили набуханием 1 г ксантана в 100 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой в течение 4 ч при температуре 70 °С. Пленки ксантана отливали на тефлон и сушили 48 ч при 40 °С до постоянной массы. Образцы с лимонной кислотой готовили добавлением к гидрогелю ксантана 0.1 г лимонной кислоты, растворенной в 10 мл дистиллированной воды с добавлением 1 мл HCl. Полученные растворы перемешивали при 90 °С в течение 2 ч, после чего получали пленки аналогично пленкам ксантана. Избыток лимонной кислоты (ЛК) вымывали в аппарате Сокслета смесью воды и изопропанола (30/70), затем сушили до постоянной массы при 40 °С. Количество вымытой лимонной кислоты составило 65 % от ее массы, введенной в реакционную смесь. Таким образом, были синтезированы пленки: ксантана (1), ксантана + лимонной кислоты (ксантан + ЛК) (2), ксантана + лимонной кислоты после экстракции лимонной кислоты (ксантан + ЛК (очищенная)) (3). Данные образцы в отличие от ксантана не растворимы в

воде. Пленки набухают в воде и ДМФА.

ИК-спектрометрические исследования проводили с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Tensor-37 Bruker в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, образцы прессовали в таблетки с KBr, для нормировки записанных спектров в качестве внутреннего стандарта использовали полосу валентных колебаний CH_2 -группы при 2928 см^{-1} .

Полимерные образцы изучали методом пиролитической масс-спектрометрии с помощью установки, которая состояла из масс-спектрометра МХ-1321 (Россия), способного фиксировать компоненты газовых смесей в диапазоне массовых чисел $1\text{--}4000$, и ячейки для линейно запрограммированного пиролиза в области температур $25\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образец вакуумировали в ячейке ($1.33 \cdot 10^{-4}$ Па) 30 мин при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такое же давление поддерживали во время эксперимента. Скорость нагрева составляла $(6 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Энергия ионизации в камере масс-спектрометра 70 эВ . Значение интенсивности выделения для каждого летучего фрагмента рассчитывалось как площадь интегральной кривой под соответствующими пиками масс-спектров.

Термоокислительную деструкцию исследовали методом термogrавиметрии с помощью дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik–J.Paulik–L.Erdey в интервале температур от 20 до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха с одновременным удалением газообразных продуктов деструкции. Скорость нагрева составляла $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса образца — 50 мг .

Динамический механический анализ выполняли с помощью анализатора Q-800. Исследования проводили в диапазоне температур $20\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере воздуха со скоростью нагрева $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, на частоте 10 Гц . Размеры образцов составляли $5 \times 40\text{ мм}$, толщина — 0.37 мм .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведены ИК-спектры как исходных соединений, так и синтезированных пленок. Учитывая аморфное строение ксантана [9], полосы в спектрах соединений на его основе разрешены нечетко. Заметные изменения положения и интенсивности полос в ИК-спектрах исходных и полученных

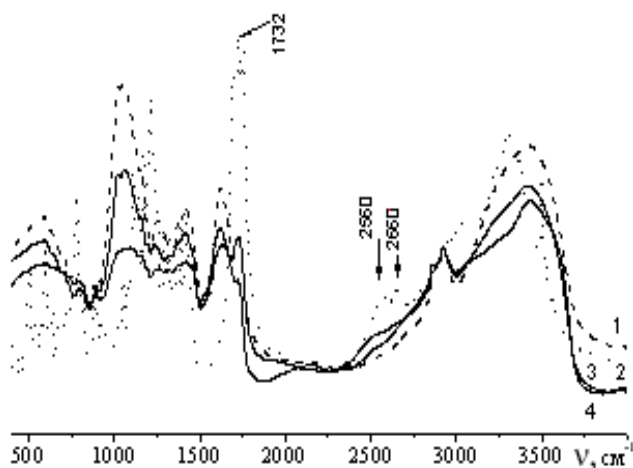


Рис. 1. ИК-спектры ксантана (1), ЛК (2), ксантана+ЛК (3), ксантана+ЛК (очищенная) (4).

Изменения положения и интенсивности полос в ИК-спектрах исследуемых соединений

Соединение	ОН _{карб. кислота}		ОН _{спирт}	
	свободная	связанная	свободная	связанная
Ксантан	—	3280	—	3400
Лимонная кислота	3040	2560–2660	3505	3285
Ксантан+ЛК	↓*	↓	↓	↓
Ксантан+ЛК (очищенная)	—**	—	↓	↓

* "↓" Интенсивность снижается; ** "—" полоса отсутствует.

веществ приведены в таблице.

Перераспределение интенсивностей в области валентных колебаний кислотных ($2560\text{--}2660\text{ см}^{-1}$) [10] и ОН-групп ($3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) кислоты и полисахарида соответственно указывают на возможность образования сложноэфирных связей [11]. Однако в области колебаний карбонильной связи для образованных пленок невозможно выделить характеристическую полосу, которая бы однозначно подтверждала это предположение (рис. 1).

Для подтверждения связывания лимонной кислоты с ксантаном полученные образцы были исследованы методом ПМС. Ниже приведена интенсивность ионного тока (I) летучих компонентов пиролиза изученных соединений: для ксантана она составляет 15749 , лимонной кис-

лоты — 12762, ксантана+ЛК — 7273, ксантана+ЛК (очищенная) — 10762 отн.ед.

Уменьшение интенсивности общего ионного тока продуктов пиролиза синтезированных образцов по сравнению с исходными веществами указывает на химическое взаимодействие компонентов системы. Ковалентный характер связывания подтверждает анализ состава ионного тока: количество ионных фрагментов на стадиях уменьшается, в частности при 180 °С с 20 у лимонной кислоты до 13 и 7 у образцов 2 и 3 соответственно.

На масс-термограммах лимонной кислоты и ксантана наблюдаются максимумы: при 175 и 260 °С соответственно, кроме того, для лимонной кислоты характерен интенсивный ионный ток в интервале температур 220—350 °С. Для обоих образцов ксантана, содержащих лимонную кислоту, характерно наличие пика в области 200 °С, однако для образца 3 также наблюдается интенсивный пик при 270 °С, в то время как для образца 2 в этой температурной области ионный ток значительно менее интенсивен (рис. 2).

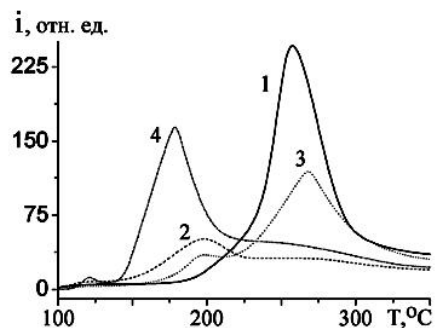


Рис. 2. Масс-термограммы ксантана (1), ксантана+ЛК (2), ксантана+ЛК (очищенная) (3), ЛК (4).

Согласно литературным данным [12, 13], лимонная кислота при температурах выше 150 °С теряет CO_2 и превращается в смесь ангидридов. По данным метода ПМС (рис. 3) основным ионным фрагментом продуктов пиролиза лимонной кислоты является фрагмент с массовым числом 44, который соответствует углекислому газу [14]. Для образцов на основе ксантана и лимонной кислоты (2 и 3) основным продуктом пиролиза является также фрагмент с массовым числом 44 (рис. 3). Учитывая отсутствие ионного тока для ксантана в этом температурном интервале, пик в области 200 °С для исследуемых пленок можно связать с процессом декарбоксилизации остатков лимонной кислоты. Однако в отличие от лимонной кислоты максимум данного пика сдвигается в область более высоких температур. По данным, приведенным на рис. 2, видно, что температура декарбоксилизации для образца 2 сдвигается к 200 °С, а образца 3 — к 220 °С. Это может быть связано с образованием ковалентных и водородных связей кислотных остатков ЛК с полисахаридной матрицей.

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопических и масс-спектрометрических исследований, можно предположить следующую схему взаимодействия ксантана с лимонной кислотой в рассматриваемых условиях реакции (см. с. 60).

Термические свойства исследовались методом термогравиметрического анализа. На рис. 4 приведены кривые ДТГ ксантана и пленок на основе ксантана и лимонной кислоты. На кривой ДТГ образца ксантан+ЛК можно выделить четыре стадии термического разложения. Первая стадия (<100 °С) связана с удалением сорбированной влаги, третья стадия в интервале 210—

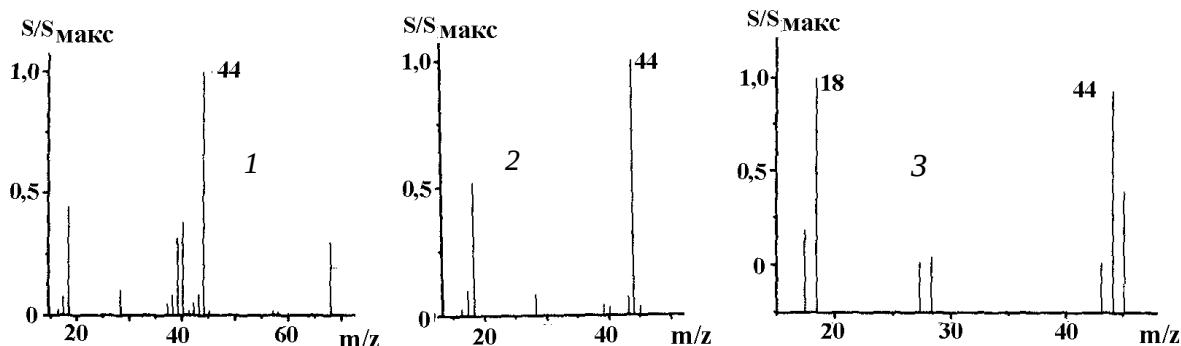


Рис. 3. Масс-спектры продуктов пиролиза: 1 — лимонной кислоты; 2 — ксантана+ЛК; 3 — ксантана+ЛК (очищенная) в интервале температур 180—200 °С.

Схема взаимодействия ксантана с лимонной кислотой.

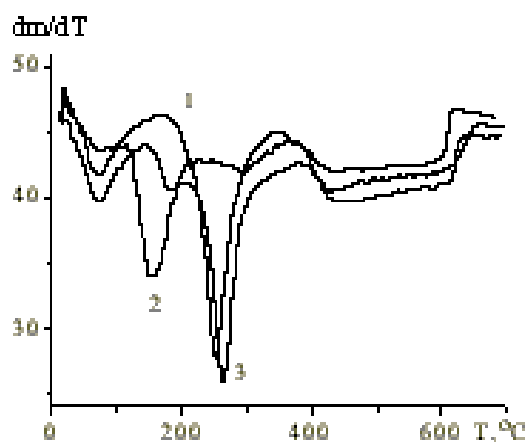
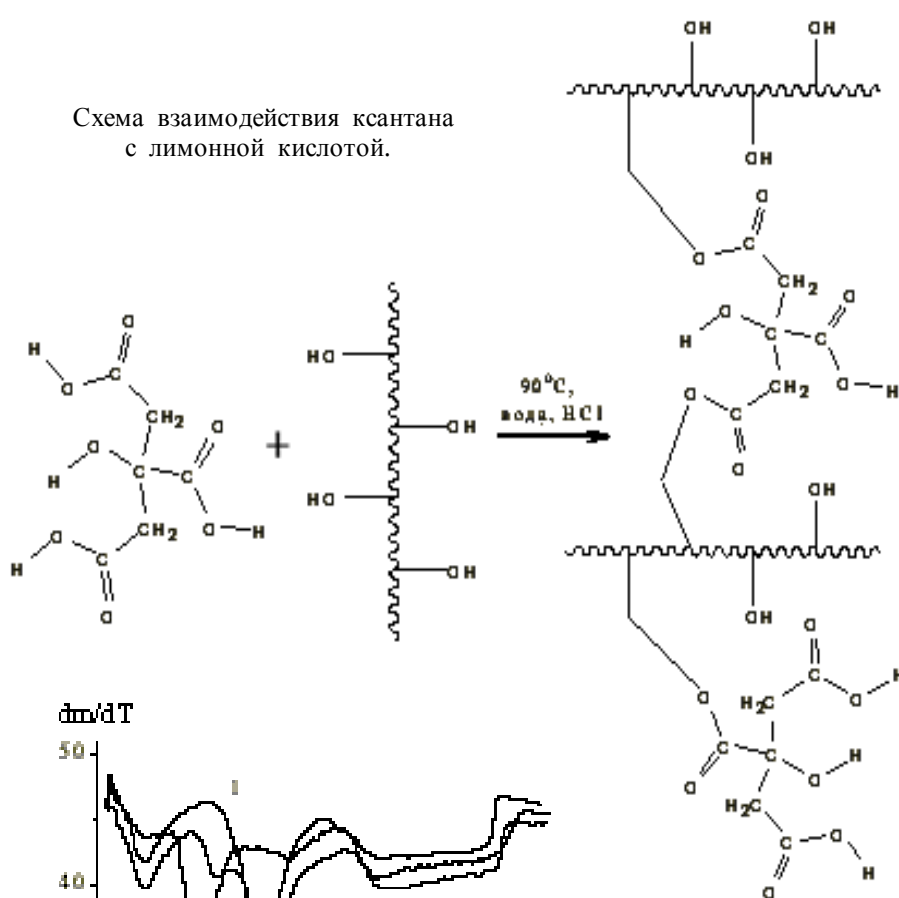


Рис. 4. Кривые ДТГ ксантана (1), ксантана+ЛК (2), ксантан+ЛК (очищенная) (3).

400 °С относится к дегидратации глюкопиранозных колец и частичной деструкции гликозидных связей, а также деструкции сложноэфирных связей, высокотемпературная стадия (<400 °С) отвечает разложению углеродного скелета. Вторая стадия, в интервале 120–200 °С, по всей видимости, представляет собой совокупность процессов удаления связанной воды (преимущественно) и потери массы вследствие декарбоксилирования кислотных групп. Данная стадия отсутствует на ДТГ образца ксантан+ЛК (очищенная) (стадии

удаления воды и декарбоксилирования четко разделены), что указывает на увеличение гидрофильности полисахарида (и, таким образом количества связанной воды) за счет наличия дополнительных кислотных групп и не связанной химически ЛК.

Температура максимума стадии дегидратации сдвигается на 10–20 °С для образцов с ЛК, таким образом, при введении ЛК в ксантановую матрицу повышается термостойкость полисахарида.

Динамические механические свойства ксантана и пленок на его основе исследовали методом ДМА. На рис. 5 представлены температу-

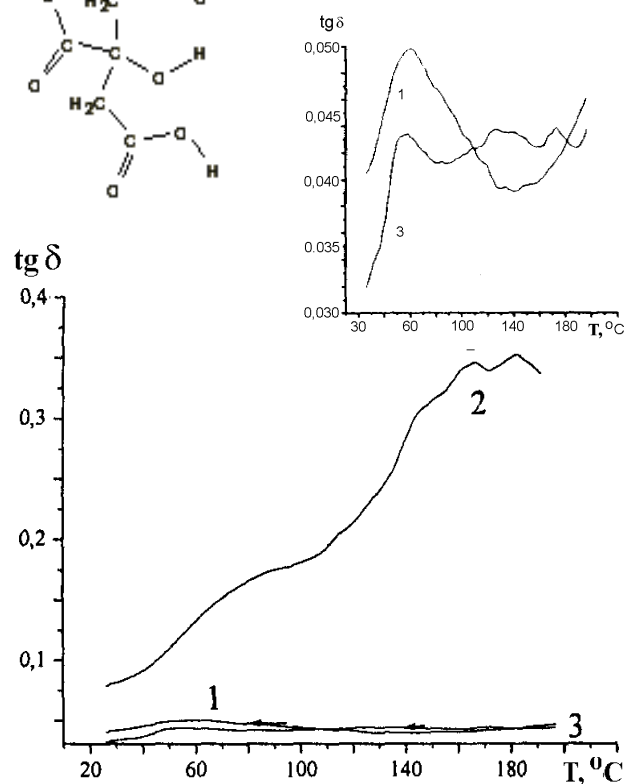


Рис. 5. Зависимость тангенса механических потерь от температуры для ксантана (1), ксантана+ЛК (2), ксантана+ЛК (очищенная) (3).

рные зависимости тангенса механических потерь для всех исследованных образцов. На кривых ксантана и ксантана + ЛК (очищенная) наблюдается выраженный максимум при 60 °С, который в ксантане, как правило, объясняют присутствием связанной воды и ее влиянием на релаксационные процессы в полисахариде [15, 16]. Причем для образца ксантан + ЛК (очищенная) максимум сдвигается в сторону более низких температур, что указывает на большее содержание влаги в образце [16].

Кроме того, для образцов ксантан + ЛК и ксантан + ЛК (очищенная) наблюдаются максимумы при 145, 165 и 180 °С. Эти максимумы, вероятно, относятся к релаксации фрагментов полисахарида, содержащие фрагменты лимонной кислоты, привитой к полисахариду по одной (145 °С) или двум (165, 180 °С) карбоксильным группам. Для образца ксантан + ЛК значение тангенса механических потерь по сравнению с двумя другими образцами возрастает в 10 раз. Такой эффект можно объяснить существенным увеличением количества релаксирующих фрагментов полимерной матрицы вследствие пластифицирующего эффекта воды, сорбированной полисахаридной матрицей благодаря присутствию как дополнительных кислотных групп, так и химически несвязанной ЛК.

ВЫВОДЫ. Установлено, что при взаимодействии ксантана с лимонной кислотой в присутствии соляной кислоты при 90 °С происходит как сшивание ксантана (целевой продукт нерастворим в воде и ДМФА), так и прививание лимонной кислоты к поверхности полисахарида (по данным метода ПМС) за счет образования сложноэфирных связей. Ковалентное связывание лимонной кислоты с ксантаном повышает термостойкость полисахарида, в частности сдвигает температуру дегидратации глюкопиранозных колец в сторону более высоких температур. Показано, что прививание дополнительных кислотных групп, а также присутствие в полисахаридной матрице несвязанной ковалентно ЛК увеличивает гидрофильность ксантана и количество воды, удерживаемой полисахаридом. При этом вода выступает в качестве пластификатора и увеличивает сегментальную подвижность полимерной матрицы. Таким образом, лимонная кислота является перспективным сшивающим аген-

том для получения термостойких трехмерных систем на основе ксантана.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования научными приборами (ЦККП) НАН Украины "Теплофизические исследования и анализ" в ИХВС НАН Украины за проведение теплофизических исследований методом ДМА.

РЕЗЮМЕ. Проведено хімічне модифікування ксантану лимонною кислотою і досліджено термічні властивості отриманих плівок. Показано утворення зшитих систем за рахунок формування естерних зв'язків. Методом піролітичної мас-спектрометрії виявлено збільшення карбоксильних груп в ксантані за рахунок прищеплення лимонної кислоти. За допомогою термогравіметричного аналізу встановлено, що як додаткові карбоксильні групи, так і хімічно незв'язана лимонна кислота значно підвищують гідрофільність полісахариду, а утворення естерних зв'язків збільшує термостійкість ксантану. За даними динамічного механічного аналізу підтверджено, що утримувана плівками вода виконує функцію пластифікатора і суттєво впливає на динамічні механічні властивості зшитого полісахариду.

SUMMARY. This paper is devoted to chemical modification of xanthan with citric acid and investigation of the structure of obtained films. cross-linking of the polysaccharide via ester bonds formation was shown. With the method of pyrolytic mass-spectrometry we confirmed that partial grafting occurs and the amount of the carboxylic groups grows. Thermogravimetry analysis revealed the increase of hydrophylity of the films due to additional carboxylic group content and free citric acid, besides thermal stability of the obtained films grows comparing to initial polysaccharide due to ester bond formation. DMA data confirmed that absorbed water works as plasticizer and influences dynamic mechanical properties of cross-linked polysaccharide.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кухар В.П. // Катализ и нефтехимия. -2007. -№ 15. -С. 1—15.
2. Гвоздяк Р.И., Матышевская М.С., Григорьев Е.Ф., Литвинчук О.А. Микробный полисахарид ксантан. -Киев: Наук.думка, 1989.
3. Hublik G. // Polym. Sci.: A Comprehensive rev. -2012. -10. -Р. 221—229.
4. Дедусенко Г.Я., Колодка Н.М., Гвоздяк Р.И. и др. Химическая обработка буровых растворов. -М., 1977. -С. 33—38.
5. Воцелко С.К., Гвоздяк Р.И., Гнидець В.П. // Вестн.

-
- Харьков. гос. техн. ун-та. -1999. -С. 294—297.
6. *Crini G.* Progress in Polymer Science. -2005. -**30**. -Р. 38—70.
7. *Hamcerencu M., Desbrieres J., Popa M. et al.* // Polymer. -2007. -**48**, № 7. -Р. 1921—1929.
8. *Narendra Reddy, Yiqi Yang.* // Food Chemistry. -2010. -**118**, № 3. -Р. 702—711.
9. *Губина А.В., Козак Н.В., Гомза Ю.П., Лобко Е.В.* // Укр. хим. журн. -2012. -**78**, № 1. -С. 55—60.
10. *Кочеткова Н.А., Шапошников А.А., Хмыров А.В. и др.* Научные ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. -2009. -**3**, № 8. -С. 133—136.
11. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
12. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
13. *Barbooti M.M., Al-Sammerrai A.D.* // Thermochim. Acta. -1986. -**98**. -Р. 119—126.
14. *Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1980.
15. *Raschip I.E., Yakimets I., Martin C.P. et al.* // Powder technol. -2008. -**182**. -Р. 436—443.
16. *Menard K.P.* Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction. -CRC Press, 2008.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 04.07.2014

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ В УКРАЇНІ — СЬОГОДЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ

"У цей історичний час наука здатна довести свою справді гуманістичну місію й покликання, стати тією силою, що дієво сприятиме об'єднанню України, накреслити ефективні шляхи перспективного розвитку країни".

(із звернення НАН України до науковців)

Сучасна неорганічна хімія є основною складовою частиною хімічної науки з вагомим капіталом накопичених фундаментальних знань та прикладних результатів, багато з яких використовуються в промисловій індустрії, сільському господарстві, медицині та інших сферах діяльності людини. Форуми з неорганічної хімії (конференції, сесії, наради) стали традиційною трибуною для виступів маститих учених і талановитої молоді, де обговорюються нові результати і ведуться дискусії.

З 8 по 10 вересня 2014 року в Одесі відбулась XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених. Організатори конференції — Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України (ІЗНХ) — основний науковий центр систематичних досліджень з неорганічної хімії в Україні, наукова рада НАН України з проблеми "Неорганічна хімія", Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України (ФХІ), Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова МОН України (ОНУ), спонсори — товариство "Інтерхім" та Одеський центр вірменської культури. Одночасно відбулась і звітна сесія наукової ради НАН України з проблеми "Неорганічна хімія".

У цей складний для нашої країни час конференція збрала близько 150 хіміків-науковців (у тому числі більшість складу наукової ради), серед яких члени Національної академії наук України, доктори і кандидати наук, співробітники академічних інститутів і викладачі вузів, інженери, аспіранти, студенти з усіх регіонів України, демонструючи єдність наукової спільноти. Учасників тепло привітали і побажали плідної роботи академіки НАН України — співголови оргкомітету конференції С.В.Волков та Г.Л.Камалов, проректор Одеського національного університету професор В.О.Іваниця, декан хімічного факультету університету В.В.Менчук.

Сучасні дослідження з проблем неорганічної

хімії представлені на конференції найбільш важливими напрямками: координаційна та біокоординаційна хімія, фізико-неорганічна хімія і нанохімія, хімія твердого тіла, хімія "м'якої" речовини. Заслухано 39 пленарних і усних доповідей (більшість з яких виголошена саме членами наукової ради), представлено і обговорено 95 постерів. У збірнику опубліковано 268 тез доповідей (українською, російською або англійською мовами) учасників конференції за матеріалами оригінальних досліджень, виконаних останнім часом в академічних та науково-дослідних установах, вищих навчальних закладах та інших організаціях, у тому числі з України — 231, спільних доповідей українських та іноземних науковців — 28, доповідей із зарубіжжя — 9.

На першому пленарному засіданні було виголошено п'ять доповідей членів НАН України.

Академік С.В.Волков (ІЗНХ) відзначив, що у сучасній неорганічній хімії досить чітко простежуються наступні головні напрямки: хімія координаційних (комплексних) сполук, хімія твердого тіла, хімія розчинів, розплавів, розчинників і розчинених речовин тощо, що може бути позначена як хімія "м'якої речовини", фізико-неорганічна хімія з її фізичною і матеріалознавчою сутністю. В свою чергу головні напрямки неорганічної хімії складаються з більш вузьких і цілеспрямованих наукових розділів. Для координаційної хімії можна виділити функціональну гетерогенну (гетерофазну) координаційну хімію, біо- і фармакоординаційну хімію, які найчастіше реалізуються в нанорозмірних діапазонах. Хімія твердого тіла складається з розділів отримання та вивчення речовин і матеріалів з цінними макрорівностями: хімія провідників (ВТСП, суперіонних); напівпровідників (гнучких, мультифероїків), ізоляторів; метастабільних систем. Серед різноманіття хімії "м'якої" речовини особливої уваги заслуговує "зелена хімія" з її загальнолюдською цінністю та істинна супрамолекулярна хімія. Фізико-неорганічну хімію як найбільш "мо-

лодий" напрямок, що "передбачив" нанохімію, очікує активний подальший розвиток з ряду причин, які виділив С.В.Волков, — прагнення до мікромініатюризації виробництва, перехід від синтезу речовин до матеріалів і деталей, скорочення шляху від науки до виробництва тощо.

Розповідаючи про тонкощі і вплив умов синтезу на структуру і властивості феромагнітних наноструктур, академік А.Г.Білоус (ІЗНХ) зробив наголос на слабкоагломерованих, суперпарамагнітних наночастках феромагнітних матеріалів, які представляють значний науковий і практичний інтерес і можуть бути використані в медицині, наприклад, в якості носіїв ліків, у діагностиці методом магнітно-резонансної томографії, в онкології як індукторів гіпертермії злоякісних пухлин. Крім цього, наночастки феромагнітних матеріалів можуть знайти застосування при створенні постійних магнітів нового покоління, високощільних систем магнітного запису. Значний інтерес представляють і тонкі плівки феромагнітних матеріалів для НВЧ-техніки.

У своїй доповіді академік Г.Л.Камалов (ФХІ) на прикладах рідкофазного окиснення ряду органічних субстратів (з активованими СН-зв'язками) киснем повітря і пероксидом водню, а також розкладання відповідних моногідропероксидів і пероксиду водню у присутності гомо- і гетерометалічних (Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, VO), гомо- і гетеролігандних карбоксилатів, піразолатів і піразолат-карбоксилатів (більше 200 комплексів з нуклеарністю від 1 до 12) висвітлив вплив природи, співвідношення та ступеня окиснення металів, характеру місткових і термінальних лігандів, а також нуклеарності досліджених комплексів на швидкість, селективність і альтернативні маршрути утворення продуктів реакцій. Розглянуто можливі механізми активації субстратів і інтермедіатів, а також особливості утворення каталітичних систем, які обумовлені структурою і складом вихідних комплексів і характером субстратів і продуктів цих реакцій.

При синтезі складноокисних сполук і матеріалів на їх основі процеси заміщення і дефектоформування у катіонних та аніонних підгратках мають безпосередній і вирішальний вплив на їх практичні фізико-хімічні характеристики. Проте направлена реалізація ізо- та гетеровалентного заміщення в базовій матриці далеко не завжди приводить до очікуваного результату у змінах

певних властивостей, особливо у випадку оптичних, люмінесцентних та електрофізичних характеристик. Відмічені властивості залежать як від природи елементів-замісників, так і від умов отримання конкретної сполуки, можливостей появи чи зникнення певної системи додаткових кристалографічних позицій атомів або дефектів у ґратці. В доповіді члена-кореспондента НАН України М.С.Слободяника та д.х.н. І.В.Затовського (КНУ) розглянуто та узагальнено ряд зазначених питань на прикладах різнометалічних та змішано-аніонних складно-окисних сполук (фосфатів, ванадатів, молібдатів, вольфраматів та інш.).

Доповідь члена-кореспондента НАН України В.В.Павліщука (ІФХ) присвячена дослідженню будови і функціональних властивостей координаційних полімерів, зокрема, розглянуто вплив просторової і хімічної будови 1D-, 2D- і 3D-координаційних полімерів на їх магнітні, люмінесцентні, адсорбційні властивості, а також каталітичну активність у різноманітних реакціях. Показано, що ряд функціональних властивостей визначається не тільки молекулярною будовою координаційних полімерів, хімічною природою органічних лігандів та іонів металів, що входять до складу "будівельних блоків", але й існуючими специфічними взаємодіями ліганд—ліганд, метал—метал і метал—ліганд. Інколи тип упаковки координаційного полімеру в кристалічній ґратці має вирішальний вплив на магнітні властивості, а кристалічна будова шаруватих супрамолекулярних ансамблів на основі металокраунів і пористих координаційних з'єднань впливає на селективність абсорбції спиртів, що дозволяє в ряді випадків розділяти їх стереоізомери.

За програмою засідання з хімії координаційних та біокоординаційних сполук усні і стендові доповіді присвячені проблемам синтезу і всебічного вивчення координаційних сполук (гомо-, гетеро-, поліядерних комплексів, супрамолекулярних структур і координаційних полімерів), їх будові, властивостям і функціональному призначенню, можливостям застосування у біології, медицині, інших галузях.

У ключовій доповіді д.х.н. І.Й.Сейфулліної та к.х.н. Н.В.Шматкової (ОНУ) узагальнено результати систематичних досліджень, які стосуються таутомерії і координації гідрозидів і гідрозонів у біологічно активних комплексах германію (IV) і олова (IV), виявлено фактори, що визначають

здатність гідразидів і гідразонів до хелатування, зв'язування з комплексоутворювачем у певній таутомерній формі конкурентної координації; також наведено приклади перспективного використання координаційних сполук германію (IV) і олова (IV) в якості протизапальних препаратів. Виконане дослідження складає основу докторської дисертації Н.В.Шматкової, що готується до захисту. Усні доповіді на секції представили доктори наук В.М.Кокозей (КНУ), С.В.Колотилов (ІФХ), О.В.Штеменко (УДХТУ), О.К.Трунова, В.Я.Черній (ІЗНХ), кандидати наук Ю.І.Сливка (ЛНУ), О.М.Козачкова (ІЗНХ), Д.М.Хоменко (КНУ).

На другому секційному засіданні з сучасних фізико-неорганічних і наанохімічних досліджень мова йшла про досягнуті результати у наанохімії при отриманні нанорозмірних вуглецевих матеріалів, нанопористих і нанодисперсних оксидних сполук, нових сполук і матеріалів, перспективних для окремих галузей нової техніки і технологічного використання.

В оглядовій доповіді члена-кореспондента НАН України В.М.Огенка (ІЗНХ) висвітлено основні напрямки і перспективи "графенової революції". Наведено велику кількість літературних даних, які стосуються електронних властивостей графену і подальшого розвитку його широко-масштабних досліджень, охарактеризовано поєднання унікальних фізичних, хімічних, механічних, структурних, теплопровідних, оптичних характеристик і властивостей графену, що дозволяє розглядати його як один з найбільш перспективних базових наноматеріалів майбутньої "графенової революції" в різних областях науки і техніки. Розглянуто ряд пріоритетних робіт у технології отримання окисненого графіту і похідних сполук на його основі, обговорено перспективи подальшого прориву в розвитку інформаційних технологій, хімічних, біологічних сенсорів, спектроскопії тощо, у вирішенні практичних проблем у каталізі, при створенні фільтрів і мембран паливних елементів, активних мас джерел струму, суперконденсаторів, селективних іонних мембран для очищення води та інш.

На прикладі редокс-реакцій за участю газоподібних токсичних речовин (PH_3 , CO , O_3 і SO_2) професором Т.Л.Ракитською (ОНУ) проаналізовано вплив фізико-хімічних і структурно-адсорбційних властивостей носія, природи центрально-

го атома і лігандів, а також співвідношення метал—ліганд на механізми формування і каталітичну активність нанесених металокомплексних сполук. Дані про адсорбційно-десорбційні властивості носіїв щодо іонів металів у сукупності з результатами дослідження кінетики тієї чи іншої реакції дозволяють розмежувати області та механізми формування поверхневих комплексів залежно від ступеня заповнення поверхні іонами металів і встановити кореляцію між міцністю зв'язку металокомплексів з поверхнею і їх каталітичною активністю. Створено серію нових низькотемпературних металокомплексних каталізаторів, які використовуються в засобах індивідуального захисту органів дихання від PH_3 , CO і SO_2 .

Згідно з програмою усних доповідей на секції фізико-неорганічної хімії було виголошено ще 4 доповіді докторами наук Л.Л.Товажнянським (НТУ"ХПІ"), В.Ф.Зінченком (ФХІ), Ю.С.Дзязько (ІЗНХ), Л.В.Карабановою (ІХВС).

У виступі професора Л.Л.Товажнянського від колективу співавторів мова йшла про вирішення проблем, які виникають при промислово-му багатотоннажному виробництві аміаку з природного газу, а саме про пошук шляхів зниження енерговитрат на його виробництво. Такими є перехід на альтернативну природному газу сировину і зниження надлишку водяної пари на стадії конверсії CO . Проведено термодинамічне обґрунтування можливості зниження надлишку водяної пари на низькотемпературних ступенях конверсії CO ; при цьому доведено, що сажоутворення на поверхні низькотемпературних каталізаторів не відбувається.

Синтезу нанорозмірних оксидних структур на основі неорганічних сполук європію у сольових розтопах присвятив виступ В.Ф.Зінченко. Сполуки європію (II) посідають особливе місце у цьому плані через можливості одержання наноструктур (квантових точок), що здатні до яскравого блакитно-синього випромінювання. Шляхом кристалізації розчинів EuS та EuSe у сольових розтопах (NaCl , KCl та системі NaCl — KCl) вченими одержано нанорозмірні структури. Застиглі плави виявляють високоінтенсивну люмінесценцію завдяки $5d$ — $4f$ -електронним переходам в іонах Eu^{2+} у діапазоні 420—500 нм.

Про одержання композитів на основі стирол-дивінілбензольної і поліакрилової матриць з сильно- і слабокислотними функціональними гру-

пами відповідно і неорганічної складової (гідрофосфат цирконію), інкорпорованої в полімер у вигляді наночастинок та/або їх агрегатів розповіла Ю.С.Дзязько. Досліджено механізм дії і залежність набухання, обмінної ємності, електропровідності іонітів у міру наповнення їх неорганічною складовою. Одержані композити вилучають переважно органічні домішки і катіони токсичних металів з промислових стоків і можуть бути застосовані як для традиційного іонного обміну, так і в електромембранних процесах.

Близькою до тематики створення нових композитів була доповідь Л.В.Карабанової про одержання нанокompозитів на основі поліуретанової матриці і наанонаповнювача — багатостінних карбонанотрубок з хімічно модифікованою поверхнею. Введення таких нанотрубок у поліуретанову матрицю приводить до зміцнення нанокompозитів за рахунок присутності високоміцного наповнювача, але в той же час — до зміни структури вихідного поліуретану, порушення впорядкованості жорстких і гнучких сегментів. Властивості нанокompозиту є результатом конкуренції цих двох процесів. Кращі показники фізико-механічних властивостей отримані для нанокompозитів з ковалентними (хімічними) зв'язками між матрицею і поверхнею наповнювача.

На стендовій сесії було представлено близько 30 постерів з фізико-неорганічної та нанохімії.

Дослідження і розв'язання важливих питань хімії і кристалохімії твердого тіла складали тематику доповідей четвертого засідання. Власне, становлення хімії твердого тіла як науки починалося саме з вивчення хімічного зв'язку і структури кристалів, з виявлення ролі дефектів кристалів у хімічних реакціях, механізму дифузійних явищ у твердих тілах, термодинамічних і кінетичних закономірностей твердофазних перетворень.

Про різні способи заміщення атомів у структурах сполук систем $R-T-M$ йшла мова у ключовій доповіді члена-кореспондента НАН України Р.Є. Гладішевського (ЛНУ ім. І.Франка). У структурах багатокомпонентних інтерметалічних сполук спостерігаються різні способи заміщення атомів: на атом іншого хімічного елемента, на два атоми (гантель), три атоми (трикутник) або вакансію. Заміщення бувають впорядкованими або частково чи повністю невпорядкованими; вони можуть супроводжуватися пониженням симетрії і реалізацією нових структурних типів. Представ-

лені структури нових сполук потрібних систем $R-T-M$, де R — рідкісноземельний метал, T — перехідний d -метал, M — p -елемент, і обговорені фактори, що визначають різні способи заміщення атомів. Здійснене дослідження розширює хімічні уявлення про інтерметалічні сполуки і сприяє можливості їх цілеспрямованого використання.

Серед сучасних матеріалів важливими є бінарні, потрібні та більш складні сполуки: провідні структури, магніти, каталізatori, люмінофори, різноманітні конструкційні матеріали та інші речовини. Увагу учасників конференції професор С.А.Неділько (КНУ) привернув до надпровідних сполук, що утворюються в системах $RM-Cu-O$ (де $R = Y$ і PZE , а $M = Ca, Sr, Ba$). Високотемпературні надпровідні купрати ітрію — це один з перспективних класів оксидних керамічних матеріалів і цікавий об'єкт для фундаментальних і прикладних досліджень. Нещодавно відкритий новий надпровідний склад у сімействі ітрій-барієвих купратів викликав новий етап пошуку ВТНП у системі $R-Ba-Cu-O$, де $R = Y$ і PZE . Авторам повідомлення вдалося виявити залежності між складом, структурою і властивостями купрумвмісних ВТНП-оксидів і сформулювати структурні і хімічні критерії для виникнення цих властивостей.

Ще низку нових результатів представили доповідачі: доктори наук В.П.Доценко (ФХІ), Г.М. Розанцев (ДонНУ), кандидати наук С.О.Солопан (ІЗНХ), К.В.Теребіленко (КНУ), аспірант А.М.Пузан (ІМон НАНУ).

На секції хімії “м'якої” речовини доповіді стосувались властивостей неводних розчинів, розплавів, іонних рідин, колоїдних розчинів, рідкокристалічних нанокompозитів, полімерів. Про концентраційну залежність колоїдних властивостей наноалмазів у водному середовищі розповів професор М.О.Мчедлов-Петросян (ХНУ). Охарактеризовані колоїдно-хімічні властивості дисперсій наноалмазів у водному середовищі. Значення порогів коагуляції гідрозолей різними неорганічними і органічними електролітами знаходяться в згоді з класичним правилом Шульце-Гарді. Доведено кислотну природу поверхневого позитивного заряду колоїдних частинок. Виявлено ефект укрупнення частинок при розведенні: від 2.8 ± 0.6 нм у концентрованому гідрозолі до декількох десятків нанометрів у розведених розчинах. Явище інтерпретовано в термінах утворення і руху періодичних колоїдних структур.

Ключова доповідь д.х.н. В.Л.Чергинця (ІСМА НАНУ) стосувалась глибокого очищення від кисневмісних домішок розплавів іонних бромідів, які часто використовуються для вирощування оптичних монокристалів. Прогноз можливостей методів очищення залежить від спорідненості катіонної основи розплаву до оксид-іонів, яке кількісно характеризується індексом основності розплаву. Систематичні дослідження авторського колективу дозволили побудувати шкалу кислотності хлоридних і бромідних розплавів, що дає можливість прогнозувати ступінь очистки в залежності від складу розплаву. Більшість результатів, отриманих у хлоридних розплавах, можна використовувати без суттєвого корегування для трактування процесів у бромідних аналогах.

Усні доповіді на секції зробили доктори наук Т.А.Мирна (ІЗНХ), С.Б.Мешкова (ФХІ), С.О.Кириллов (МВЕЕ), професори О.М.Калугін (ХНУ), В.І.Булавін (НТУ "ХПІ"), аспірант К.В.Рощина (ХНУ).

На другому пленарному засіданні увазі слухачів представлено доповідь професора І.О.Фрицького (КНУ) зі співавторами, присвячену останнім досягненням в області хімії металокраунів — перспективного класу дискретних самоорганізованих поліядерних комплексів. Металокрауни (МК) — структурні аналоги краун-ефірів, у яких замість $(-C_6O-)_n$ присутня послідовність $(-MNO-)_n$. В останні роки МК привертають увагу дослідників, що пов'язано з їх оригінальними властивостями і перспективами використання в різних областях хімії, у медицині та для розробки функціональних матеріалів. Наприклад, для селективного зв'язування іонів різних важких (у тому числі радіоактивних) елементів, як реагенти для молекулярного розпізнавання аніонів різних кислот, хіральных молекул, в якості люмінесцентних матеріалів, контрастних реагентів для магніто-резонансної діагностики, для селективної сорбції різних речовин, а також як перспективні прекурсори для створення молекулярних магнітних матеріалів. У доповіді подано результати синтезу і дослідження комплексоутворюючих властивостей ряду нових функціоналізованих лігандів гідроксаматного типу, зокрема, гетероциклічних гідроксамових кислот, молекулярної та кристалічної структури, магнітних і сорбційних властивостей координаційних полімерів, отриманих на основі гідроксаматних МК.

У доповіді д.х.н. В.О.Гельмбольдта із співавторами (ОНМУ) представлено результати вивчення гексафторосилікатів з N-вмісними "онієвими" катіонами в контексті оцінки можливості їх застосування в якості агентів фторидної терапії карієсу. Авторами виділені у твердому стані 14 сполук "онієвих" солей, проведені спектроскопічні, рентгеноструктурні дослідження, розшифровані структури, вивчені розчинність, термостабільність, гідроліз. Основна роль у формуванні та стабілізації кристалічних структур "онієвих" гексафторосилікатів належить межіонним Н-зв'язкам. У розбавлених водних розчинах солей аніони SiF_6^{2-} піддаються практично кількісному гідролізу з утворенням розчинної форми діоксиду кремнію і фторид-іонів. Продукти гідролізу відповідних "онієвих" катіонів мають потенційну здатність до імуностимулюючої активності та інші.

Дослідження стану і умов протікання реакцій на поверхні гібридних органо-кремнеземних матеріалів з іммобілізованими комплексоутворюючими реагентами, які знаходять широке застосування в сорбції, хроматографії, при створенні гетерогенних металокомплексних каталізаторів, електрохімічних та оптичних сенсорів, було провідною темою виступу від групи авторів д.х.н. Ю.В.Холіна (ХНУ). За результатами зондування поверхні сольватохромними і флуоресцентними зондами, а також іонами водню і міді (II) охарактеризовано стан приповерхневого шару кремнеземів і ормосилів із закріпленими комплексоутворюючими групами, визначені кількісні характеристики полярності і кислотності поверхні. Отримана інформація про рівноваги за участю закріплених реагентів дозволяє обрати оптимальні умови використання органо-кремнеземних матеріалів при створенні вольт-амперометричних сенсорів і сорбентів для видалення з розчинів металів-токсикантів і аніонних барвників.

Дизайн комплексних сполук, перспективних для застосування в різних галузях науки та техніки, є невід'ємною складовою координаційної хімії. Етапи дослідження нових комплексів у ланці: підбір складових → синтез → склад → будова → властивості → функція тісно взаємзв'язані, а остання ланка є визначальною в побудові даного алгоритму, а отже, і в конструюванні нових комплексів у цілому. В доповіді к.х.н. С.І.Орисик (ІЗНХ) розглянуто роль природи лігандів (функціонально заміщених гідразонів, тіосечовин, тіосеми-

карбазонів, гідроксиімінів) та ряду *d*-металів (Fe (III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh (III), Pd(II), Pt(II), Ag(I)) у розробці стратегії синтезу координаційних сполук прогнозованої будови — перспективних об'єктів аналітичної хімії (визначення, розділення та вилучення Ru(III), Rh (III) і Pd (II) у вторинній сировині) та медицини (нові сполуки протипухлинної дії). Виявлено, що найбільшу протипухлинну активність проявив комплекс $[Pd(syn-A)Cl_2]$, де А — гідроксиіміноцтова кислота, що має геометричну схожість з будовою *цис*-платину. Виконане дослідження є фундаментом для майбутньої докторської дисертації.

На заключному засіданні констатовано високий рівень виголошеного і представленого у постерах наукового матеріалу, новизну і різноплановість доповідей — суто неорганічні об'єкти, металокомплекси, нанохімія, фундаментальний, технологічний і матеріалознавчий напрям досліджень. Майже у повному обсязі від заявленої представлено стендову частину доповідей — в основному молодих авторів. Дипломами молодого вченого і пам'ятними подарунками оргкомітет конференції нагородив трьох авторів кращих стендових доповідей: аспірантів Н.М.Камнєву (ХНУ), Т.В.Слівінського (ЛНУ) та студентку С.В.Черній (КНУ).

Підводячи підсумки, голова оргкомітету академік С.В.Волков звернув увагу на те, що без комплексного вивчення умов утворення сполук, визначення їхньої структури та з'ясування впливу особливостей внутрішньої будови на фізичні властивості неможливий цілеспрямований, результативний пошук нових матеріалів. Практична потреба результатів суспільством має бути відмінною рисою всіх напрямків неорганічної хімії, у тому числі привабливих і багатообіцяючих ідей завтрашнього дня біохімічної, біоорганічної хімії і т.п. Майбутнє неорганічної хімії С.В.Вол-

ков бачить у фундаментальних наукових засадах створення нових поколінь речовин і технологій функціональних неорганічних і гібридних матеріалів, таких як нанокompозити; матеріали з унікальними електромагнітними, каталітичними, високотемпературними надпровідними характеристиками; матеріали фотоніки, фармацевтики, біо-кераміки, спецпрепарати; самоорганізовані структури з цінними властивостями і т.п. І при цьому з усе більш проникаючим впливом на їх синтез, дослідження і технологію фізичних, до того ж безвідходних, методів активації.

У постанові, прийнятій на конференції, є рекомендації щодо:

— інтенсифікації досліджень у галузі неорганічної та фізико-неорганічної хімії, особливо таких її напрямів, які мають кінцеву практичну направленість та необхідні суспільству, у вирішенні задач “зеленої” хімії — захисту довкілля від забруднень, утилізації цінних відходів різних галузей промисловості та інші;

— розширення й укріплення творчих контактів між фахівцями різних галузей науки і техніки, активного залучення молоді до участі у вирішенні важливих наукових завдань, які стоять перед нашою країною.

На конференції було затверджено звіт наукової ради НАН України з проблеми “Неорганічна хімія” за роки після проведення XVIII Української конференції, роботу визнано задовільною. Наступну сесію наукової ради заплановано провести весною 2015 року у Львові, а XX Українську конференцію з неорганічної хімії — у 2017 році в Дніпропетровську.

Висловлено подяку оргкомітету, співробітникам Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАН України, Одеського національного університету ім. І.І.Мечникова та спонсорам за дієву допомогу в проведенні конференції.

Л.Коваль