

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 9

Том 79
сентябрь
2013

Научный журнал

Основан в январе, 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- БАРАНЕЦЬ С.О., ФОКІНА З.А., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., НИКОЛЕНКО А.С., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Е., ВОЛКОВ С.В. Изоструктурні селеногалогеніди родію $Rh_2Se_9Hal_6$ (Hal — Cl, Br) 3
- МИРНА Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., ТОКМЕНКО І.І., АСАУЛА В.М. Фазові діаграми бінарних систем каприлатів цинку, кадмію та свинцю 10
- КОЧЕТОВА С.А., БУРЯК М.І., САВЧУК А.В., МАЛИШЕВ В.В. Синтез металевих наночастинок родію в карбамід- та ацетамід-хлоридних розплавах із його комплексних сполук 14
- КОРБУТ І.О., НАУМОВА Д.Д., НЕДІЛЬКО С.А. Вплив заміщення Ві на властивості сполук $Bi_{1.8-x}Pb_{0.2}Ti_xSr_2CaCu_2O_y$ та $Bi_{1.8-x}Pb_{0.2}Ti_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ 17
- ДМИТРЕНКО Ю.О., МАМЧЕНКО А.О. Співставлення сорбції сапонітом соляної кислоти та десорбції обмінних і структуроутворюючих катіонів 20
- РОЩІНА К.В., ЄЛЬЦОВ С.В., МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН М.О. Кінетика реакцій лужного обезбарвлення брильянтового зеленого і малахітового зеленого в присутності поверхнево-активних речовин різного типу 25

Електрохімія

- ПРИСЯЖНИЙ В.Д., ГЛОБА Н.І., СІРОШ В.А. Склад соль-сольватних електролітів та питома ємність природного піриту 31
- КОЗІН В.Х., БЛИЗНЮК А.В. Анодні і катодні процеси при електрохімічній поляризації свинцевого електрода в сірчаноокислих електролітах 38
- МОЛОТОВСЬКА Л.А., ШАХНІН Д.Б., МАЛИШЕВ В.В. Термодинамічне обґрунтування метало-термічного та високотемпературного електрохімічного синтезу силіцидів хрому 46

Хімія високомолекулярних сполук

- СЛІСЕНКО О.В., ЛЕБЕДЕВ Є.В. Синтез гібридних нанокомпозитів на основі органомодифікованого силікагелю 51
- БАРДАШ Л.В., ФАЙНЛЕЙБ О.М., ГРИГОР'ЄВА О.П., БУАТО Ж., УЛАНСЬКИЙ Я. Вплив вуглецевих нанотрубок на формування нанокомпозитів на основі термостійких сітчастих полііануратів 58

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- БАРАНЕЦ С.А., ФОКИНА З.А., ДЕМЧЕНКО П.Ю., ЯНКО О.Г., НИКОЛЕНКО А.С., ХАРЬКОВА Л.Б., ГЛАДИШЕВСКИЙ Р.Е., ВОЛКОВ С.В. Изоструктурные селеногалогениды родия $Rh_2Se_9Hal_6$ (Hal — Cl, Br) 3
- МИРНАЯ Т.А., ЯРЕМЧУК Г.Г., ТОКМЕНКО И.И., АСАУЛА В.Н. Фазовые диаграммы бинарных систем каприлатов цинка, кадмия и свинца 10

Бібліотека Інституту

КОЧЕТОВА С.А., БУРЯК Н.И., САВЧУК А.В., МАЛЫШЕВ В.В. Синтез металлических наночастиц родия в карбамид- и ацетамид-хлоридных расплавах из его комплексных соединений	14
КОРБУТ И.О., НАУМОВА Д.Д., НЕДИЛКО С.А. Влияние замещения Bi на свойства соединений $Bi_{1.8-x}Pb_{0.2}Tl_xSr_2CaCu_2O_y$ и $Bi_{1.8-x}Pb_{0.2}Tl_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$	17
ДМИТRENKO Ю.А., МАМЧЕНКО А.В. Сопоставление сорбции сапонитом соляной кислоты и десорбции обменных и структурообразующих катионов	20
РОЩИНА Е.В., ЕЛЬЦОВ С.В., МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН Н.О. Кинетика реакций щелочного обесцвечивания бриллиантового зеленого и малахитового зеленого в присутствии поверхностно-активных веществ различного типа	25

Электрохимия

ПРИСЯЖНЫЙ В.Д., ГЛОБА Н.И., СИРОШ В.А. Состав соль-сольватных электролитов и удельная емкость природного пирита	31
КОЗИН В.Ф., БЛИЗНЮК А.В. Анодные и катодные процессы при электрохимической поляризации свинцового электрода в сернокислых электролитах	38
МОЛОТОВСКАЯ Л.А., ШАХНИН Д.Б., МАЛЫШЕВ В.В. Термодинамическое обоснование металлотермического и высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов хрома	46

Химия высокомолекулярных соединений

СЛИСЕНКО О.В., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Синтез гибридных нанокомпозитов на основе органо-модифицированного силикагеля	51
БАРДАШ Л.В., ФАЙНЛЕЙБ А.М., ГРИГОРЬЕВА О.П., БУАТО Ж., УЛАНСКИ Я. Влияние углеродных нанотрубок на формирование нанокомпозитов на основе термостойких сетчатых полициануратов	58

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

BARANETS S.A., FOKINA Z.A., DEMCHENKO P.Yu., YANKO O.G., NIKOLENKO A.S., KHARKOVA L.B., GLADYSHEVSKII R.Ye., VOLKOV S.V. Isostructural rhodium selenogalogenides $Rh_2Se_9Hal_6$ (Hal — Cl, Br)	3
MYRNAYA T.A., YAREMCHUK G.G., TOKMENKO I.I., ASAULA V.N. Phase diagrams of binary system caprylates Zn, Cd and Pb	10
KOCHETOVA S.A., BURYAK N.I., SAVCHUK A.V., MALYSHEV V.V. Synthesis of metal's nanoparticle of rhodium in the carbamide and acetamide-chloride melts from its complex compounds	14
KORBUT I.O., NAUMOVA D.D., NEDILKO S.A. Influence of Bi substitution on compounds properties $Bi_{1.8-x}Pb_{0.2}Tl_xSr_2CaCu_2O_y$ and $Bi_{1.8-x}Pb_{0.2}Tl_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$	17
DMITRENKO Yu.A., MAMCHENKO A.V. Comparison of hydrochloric acid sorption by saponite and desorption of exchangeable and structure-forming cations	20
ROSHCHINA Ye.V., YELTSOV S.V., MCHEDLOV-PETROSSYAN N.O. Kinetics of alkaline bleaching reactions of brilliants green and malachite green in the presence of surfactants of different type	25

Electrochemistry

PRISYAZHNYI V.D., GLOBA N.I., SIROSH V.A. Composition of the salt-solvate electrolyte and capacity of natural pyrite	31
KOZIN V.F., BLIZNYUK A.V. Anodic and cathodic processes in the electrochemical polarization of lead electrode in sulfuric acid solutions	38
MOLOTOVSKAYA L.A., SHAKHNIN D.B., MALYSHEV V.V. Thermodynamical substantiation of metallothermic and high-temperature electrochemical synthesis of chromium silicides	46

Chemistry of High-Molecular Compounds

SLISENKO O.V., LEBEDEV Ye.V. Synthesis of hybrid nanocomposites based on organically modified silica gel	51
BARDASH L.V., FAINLEIB A.M., GRIGORYEVA O.P., BOITEUX G., ULANSKI J. Effect of carbon nanotubes on formation of nanocomposites based on thermostable crosslinked polycyanurates	58

УДК 546.97.23.14.13

С.А.Баранец, З.А.Фокина, П.Ю.Демченко, О.Г.Янко,
А.С.Николенко, Л.Б.Харькова, Р.Е.Гладышевский, С.В.Волков

ИЗОСТРУКТУРНЫЕ СЕЛЕНОГАЛОГЕНИДЫ РОДИЯ $Rh_2Se_9Hal_6$ (Hal — Cl, Br)

Реакции взаимодействия кристаллогидратов тригалогенидов родия с избытком моногалогенидов селена создают благоприятные условия для синтеза изоструктурных комплексов $Rh_2Se_9Hal_6$ и формирования в них необычной, неизвестной в свободном состоянии аллотропной формы Se_9 . Синтезы происходят по методу “возникающих реагентов”. В ходе гидролитического диспропорционирования $4Se^+ \rightarrow Se^{4+} + 3Se^0$ возникающие атомы селена стремятся объединяться в цепи с четным числом звеньев, но присутствие в реакционных средах молекул активных комплексообразователей $RhHal_3$ симметрии D_3 снимает кинетические затруднения образования колец с нечетным числом звеньев и способствует формированию девятичленного кольца Se_9 , термодинамическая стабильность которого была подтверждена расчетами. Номенклатурное название комплексов — бисродиогексагалогенононаселенотрисгомо-кубаны, а общая формула — $[Rh_2Hal_6-\mu_6-(Se_9)_{\text{кольцо}}]$ с шестидентатным лигандом Se_9 .

ВВЕДЕНИЕ. Первые халькогенгалогенидные комплексные соединения платиновых металлов, в частности платины и палладия, были получены нами в 1977 году [1]. В дальнейшем в результате систематических исследований комплексообразования галогенидов халькогенов в расплавах и неводных средах синтезировано около пятидесяти комплексов таких металлов как Mo, W, Re, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru, Au, изучены их физические, магнитные, кристаллографические, спектроскопические (ИК, КРС, ЯКР, СДО, РЭ) свойства, что позволило установить строение этих соединений. С помощью РСА расшифрованы структуры многих из них [2—10].

Для родия на данный момент получено около десяти халькогенгалогенидных комплексов, однако структуры известны только для некоторых. Первым халькогенгалогенидом родия, для которого выполнен РСА, является селенохлорид $RhSe_2Cl_7$, синтезированный при взаимодействии кристаллогидрата $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ со смесью элементарного селена и его тетрахлорида в среде хлористого тионила. Соединение имеет димерное строение $Rh_2Cl_6(SeCl_2)_4$. Атомы родия находятся в шестикоординационном окружении четырех атомов хлора, два из которых мостиковые, и двух атомов селена двух молекул $SeCl_2$ [11].

Тиохлориды родия $RhCl_3S \cdot 2H_2O$ и $RhCl_3S_3 \cdot H_2O$ получены при взаимодействии гидроксида

родия (III) с монохлоридом серы и с раствором серы в монохлориде серы соответственно. Методом обратного Монте-Карло определена их локальная структура и предложено строение $[RhCl_3S(H_2O)_2]$ и $[RhCl_2S_3(H_2O)]Cl$, где атом Rh (III) находится в окружении шести лигандов [12].

В работе [13] описан тиохлорид родия (III) $RhSCl_5$, который образуется в результате взаимодействия металлического родия или RhI_3 с дихлоридом серы и представляет собой гексамерный молекулярный комплекс, в котором шесть октаэдрических группировок $RhCl_5(SCl_2)$ с помощью мостиковых атомов хлора объединены в молекулы $[RhCl_5(SCl_2)]_6$.

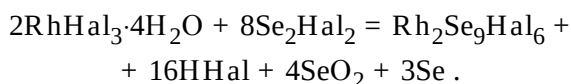
Определена кристаллическая структура и для соединения $RhTeCl$ [14], которое является первым представителем слоистых структур среди халькогенгалогенидов платиновых металлов.

Таким образом, для родия в его соединениях с халькогенами и галогенами характерно образование комплексов октаэдрического строения — как моноядерных, так и многоядерных.

Цель настоящей работы — сравнение спектроскопических (ИК, КРС, РЭ) характеристик и строения новых изоструктурных селеногалогенидов родия состава $Rh_2Se_9Hal_6$ (Hal — Cl, Br).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Селеногалогениды родия $Rh_2Se_9Hal_6$ образуются при нагревании гидратированных га-

логенидов родия $\text{RhHal}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с избытком моногалогенидов селена Se_2Hal_2 в запаянных Г-образных стеклянных реакторах при 100°C по реакции [15]:



Галогеноводороды выделяются из реакционной среды в газообразном виде (при нагревании незапаянного реактора), остальные побочные продукты реакции (элементарный селен и оксид селена (IV)) растворяются в избытке моногалогенида селена. После отделения жидкой фазы, промывания и высушивания в вакууме твер-

дых продуктов, получают оранжево-красный ($\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$) и коричневатый-черный ($\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$) кристаллические порошки с экспериментально найденными на рентгенфлуоресцентном спектрометре ElvaX Light элементными составами, %: Rh – 18.52, Se – 63.44, Cl – 18.04 и Rh – 14.40, Se – 50.43, Br – 35.17; расчетные для $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$: Rh – 18.23, Se – 62.93, Cl – 18.84, для $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$: Rh – 14.74, Se – 50.91, Br – 34.35. Путем химического и рентгенофазового анализов установлено, что оранжево-красный мелкокристаллический порошок состава $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ образуется в среде монохлорида селена не только из исходного $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но и из $\text{RhBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, то есть более активный хлор

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния (δ) и валентные углы (ω) в структурах соединений $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$

$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$		$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$		$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$		$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$	
Связь	δ , Å	Связь	δ , Å	Угол	ω , град	Угол	ω , град
Rh–Cl2	2.301(10)	Rh1–Br2	2.483(4)	Cl2–Rh–Se3	81.0(3)	Se3–Rh1–Br2	81.17(16)
Rh–Cl1	2.322(10)	Rh1–Br1	2.454(3)	Se1–Rh–Cl3	82.2(2)		
Rh–Se3	2.380(6)	Rh1–Se3	2.388(3)	Cl3–Rh–Se2	83.9(2)		
Rh–Cl3	2.398(8)	Rh1–Br3	2.522(3)	Cl1–Rh–Se2	84.3(3)	Se2–Rh1–Br1	84.77(16)
Rh–Se2	2.415(5)	Rh1–Se2	2.415(3)	Cl1–Rh–Se3	85.5(3)	Se3–Rh1–Br1	86.30(17)
Rh–Se1	2.422(6)	Rh1–Se1	2.417(3)	Se1–Rh–Cl2	88.5(3)	Se1–Rh1–Br2	87.52(19)
Se1–Se5	2.367(6)	Se1–Se5	2.354(4)	Cl1–Rh–Cl2	89.3(4)	Br1–Rh1–Br2	89.87(16)
Se1–Rh	2.422(6)	Se1–Rh1	2.417(3)	Cl1–Rh–Cl3	91.8(3)		
Se1–Se3	2.437(6)	Se1–Se3	2.457(4)	Cl2–Rh–Cl3	95.2(3)		
Se2–Se4	2.358(7)	Se2–Se4	2.385(4)	Se1–Rh–Se2	97.7(2)	Se1–Rh1–Se2	97.78(18)
Se2–Se2	2.395(5)	Se2–Se2	2.414(4)	Se2–Rh–Se3	99.49(18)	Se2–Rh1–Se3	98.66(17)
Se2–Rh	2.415(5)	Se2–Rh1	2.415(3)	Se1–Rh–Se3	100.4(2)	Se1–Rh1–Se3	100.02(19)
Se3–Se4	2.369(6)	Se3–Se4	2.383(4)	Cl1–Rh–Se1	173.3(3)	Se1–Rh1–Br1	172.7(2)
Se3–Rh	2.380(6)	Se3–Rh1	2.388(3)	Cl2–Rh–Se2	173.5(3)	Se2–Rh1–Br2	174.6(2)
Se3–Se1	2.437(6)	Se3–Se1	2.457(4)	Cl3–Rh–Se3	175.3(3)		
Se4–Se2	2.358(7)	Se4–Se2	2.385(4)	Se3–Se1–Se5	94.53(18)	Se3–Se1–Se5	94.88(20)
Se4–Se3	2.369(6)	Se4–Se3	2.383(4)	Rh–Se1–Se5	104.67(18)	Rh1–Se1–Se5	105.5(2)
Se5–Se1	2.367(6)	Se5–Se1	2.354(4)	Rh–Se1–Se3	105.7(2)	Rh1–Se1–Se3	105.95(18)
Cl1–Rh1	2.322(11)	Br1–Rh1	2.454(4)	Se2–Se2–Se4	94.5(2)	Se2–Se2–Se4	93.58(17)
Cl2–Rh1	2.301(10)	Br2–Rh1	2.483(3)	Rh–Se2–Se2	105.0(2)	Rh1–Se2–Se2	105.60(17)
Cl3–Rh1	2.398(8)	Br3–Rh1	2.522(3)	Rh–Se2–Se4	109.1(2)	Rh1–Se2–Se4	109.88(18)
				Se1–Se3–Se4	96.3(2)	Se1–Se3–Se4	96.99(18)
				Rh–Se3–Se4	104.9(2)	Rh1–Se3–Se4	105.65(17)
				Rh–Se3–Se1	105.7(2)	Rh1–Se3–Se1	105.24(19)
				Se2–Se4–Se3	95.9(2)	Se2–Se4–Se3	94.83(17)
				Se1–Se5–Se1	97.65(16)	Se1–Se5–Se1	97.4(2)

вытесняет менее активный бром из координационного окружения родия.

ИК-спектры соединений в виде суспензий в нуйоле записаны на спектрометре Magna-IR 750 фирмы Nicolet.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводили в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью рамановского спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым CCD детектором. Для возбуждения использовали линию Ar-Kr ионного лазера с длиной волны 514.5 нм, сфокусированную на образце в пятно диаметром ~1 мкм, при мощности излучения около 0.1 мВт.

Рентгеноэлектронные спектры записаны на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2402. Источником возбуждения была рентгеновская пушка с магнитным анодом ($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253.6$ эВ, $P = 300$ Вт). Калибровку спектрометра выполняли в начале и конце энергетической шкалы с использованием металлических образцов золота и меди по положению максимумов $\text{Au}4f_{7/2}$ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ -линий. Полученные после калибровки значения энергии связи были такими: $E_{\text{св}}\text{Au}4f_{7/2} = 84$ эВ, $E_{\text{св}}\text{Cu}2p_{3/2} = 932.6$ эВ, что соответствует стандартным значениям этих линий. Абсолютное разрешение, измеренное по $\text{Au}4f_{7/2}$ -пику золота, составляло 1.0 эВ, точность определения максимума $\text{Ta}4f_{7/2}$ -линии 0.5 эВ. Рабочий вакуум — $2 \cdot 10^{-17}$ Па.

Расшифровка и уточнение кристаллической структуры соединений проведены рентгеноструктурным анализом по методу поликристалла [15, 16]. Массивы экспериментальных интенсивностей и углов отражений получены на дифрактометре STOE STADI P с линейным позиционно-прецизионным детектором по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод на прохождение ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, изогнутый монохроматор Ge(111) типа Иогансона, $2\theta/\omega$ -сканирование) [17]. Для визуализации структур использована программа DIAMOND [18].

Исследуемые соединения $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ являются аналогами по составу и имеют идентичную структуру — локальную симметрию C_2 элементарной ячейки с небольшим отклонением от D_3 -симметрии. Как видно из табл. 1, строение центрального фрагмента Se_9 по всем параметрам — длинам связей Se–Se и углам меж-

ду атомами селена — полностью совпадают в обоих комплексах. Также близки и длины связей Rh–Se (2.38—2.42 Å). Наблюдаемое удлинение на 0.15 Å связи Rh–Br, по сравнению с Rh–Cl, вызвано увеличением ковалентного радиуса брома (1.14 Å) по сравнению с атомом хлора (0.99 Å). Увеличение параметров и объема элементарной ячейки ($a = 12.3999$ Å, $c = 24.8813$ Å, $V = 3825.72$ Å³, $Z = 8$) для селенобромидов родия по сравнению с селенохлоридами ($a = 12.2034$ Å, $c = 23.7125$ Å, $V = 3531.38$ Å³, $Z = 8$) также связано с большим размером атома брома.

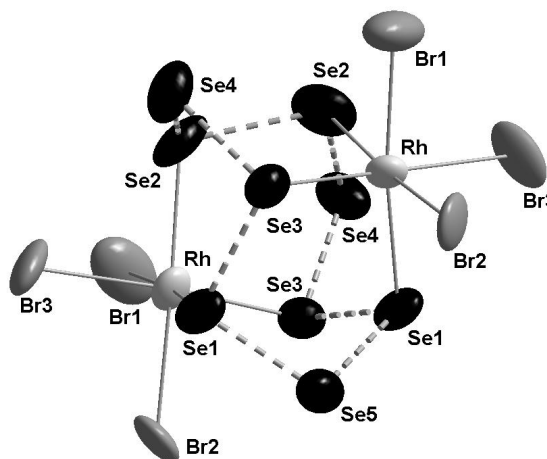


Рис. 1. Структура соединений $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ на примере селенобромидов родия $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$. Показана формульная единица — “молекула” $(\text{Rh}^{3+}\text{Br}_3^-)_2\text{Se}_9^0$, с выделенными штрих-пунктиром связями в кольце Se_9 . Эллипсоиды параметров смещения атомов в анизотропном приближении представлены с вероятностью 95 %, нумерация атомов соответствует табл. 1.

Структуру селеногалогенидов родия можно представить в виде укладки изолированных структурных формульных единиц состава $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ (рис. 1). Для атомов родия наблюдается координационное число 6 и координационный многогранник в виде деформированного октаэдра $\text{Rh}[\text{Hal}_3\text{Se}_3]$, что характерно для родия (III). Таким образом, во время реакции синтеза происходит замещение молекул воды в октаэдре $\text{Rh}[\text{Hal}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ исходного соединения $\text{RhHal}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на атомы селена. Для атомов Se1, Se2 и Se3 характерно координационное число 3 и неплоская треугольная координация: координационные многогранники в виде треугольников $\text{Se}[\text{Se}_2\text{Rh}]$, где центральные атомы находятся приблизительно напротив центра треугольников. Для атомов Se4

и Se5 координационное число равно 2, и ему соответствует угловая координация Se[Se₂]. Два октаэдра Rh[Hal₃Se₃] соединяются между собой через грани из атомов селена посредством двух связей Se1–Se3 и одной связи Se2–Se2 (рис. 2), в то время как атомы Se4 и Se5 непосредственного участия в соединении октаэдров не принимают. Все атомы селена связаны в кольцевую, короноподобную структуру Se₉.

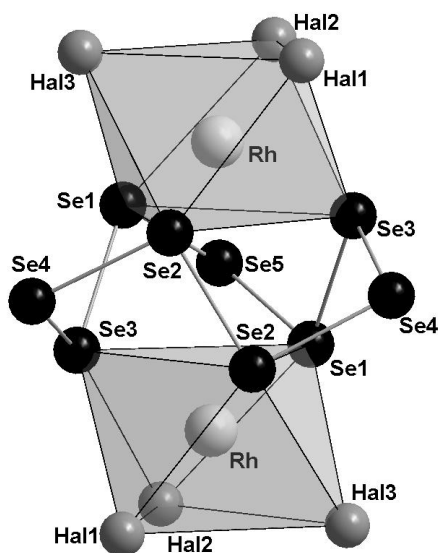


Рис. 2. Деформированные октаэдры Rh[Hal₃Se₃] в структуре соединений Rh₂Se₉Hal₆.

Спектры комбинационного рассеивания света (КРС, рис. 3) и инфракрасные (ИК, рис. 4) полученных соединений сложны, однако аналогия составов и строения существенно облегчает их анализ и отнесение частот (табл. 2). Используя фрагментарный подход и привлекая литературные данные для КРС и ИК-спектров молекул Se₆ и Se₈ [19], удается вычлени из спектров частоты колебаний для Se₉ — центрального фрагмента обеих молекул. Валентные колебания связи Se–Se (табл. 2): 267_{ср}, 253_с, 220_{ср} см^{–1} (КРС, рис. 3,а) и 276_{ср}, 250_{сл}, 220_{пл}

см^{–1} (ИК, рис. 4,а) для хлорида и 265_с, 256_с, 226_с см^{–1} (КРС, рис. 3,б) и 267_{ср}, 255_{сл}, 220_{пл} см^{–1} (ИК, рис. 4,б) для бромида; деформационные колебания Se–Se–Se: 151_с, 135_{ср}, 120_с, 110_{пл} см^{–1} (КРС, рис. 3,а) и 146_с, 135_{пл}, 121_{сл}, 110_{пл} см^{–1} (ИК, рис. 4,а) для хлорида и 153_с, 137_{сл}, 121_{ср}, 112_{сл} см^{–1} (КРС, рис. 3,б) и 158_{ос}, 142_{ср}, 120_{ср}, 112_{ср} см^{–1} (ИК, рис. 4,б) для бромида. Небольшие отклонения в положении частот и в интенсивности от спектров Se₆ и Se₈ свидетельствуют о правильности отнесения спектров и подтверждают идентичность фрагмента Se₉ в обоих комплексах.

В высокочастотной области спектров лежат валентные колебания связей Rh–Cl (табл. 2): 330_{ср}, 325_{ср}, 310_{пл} см^{–1} (КРС, рис. 3,а) и 333_с, 315_с, 310_{пл} см^{–1} (ИК, рис. 4,а); деформационные колебания Cl–Rh–Cl (табл. 2) находятся при 180_{сл}, 178_{ср} см^{–1} (КРС, рис. 3,а) и 191_{ср}, 170_{сл} см^{–1} (ИК, рис. 4,а), что хорошо соответствует значениям этих частот для шестикоординатных хлорокомплексов родия (III) [20].

Частоты валентных колебаний в бромидных комплексах находятся на 100–120 см^{–1} ниже [21], что связано в первую очередь с увеличением в 2.5 раза атомной массы брома по сравнению с хлором. К валентным колебаниям связи Rh–Br (табл. 2) в спектре КРС (рис. 3,б) отнесены частоты 188_с, 178_{ср} см^{–1}, а в спектре ИК — 195_{ср}, 189_{ср}, 178_{сл} см^{–1} (рис. 4,б), что близ-

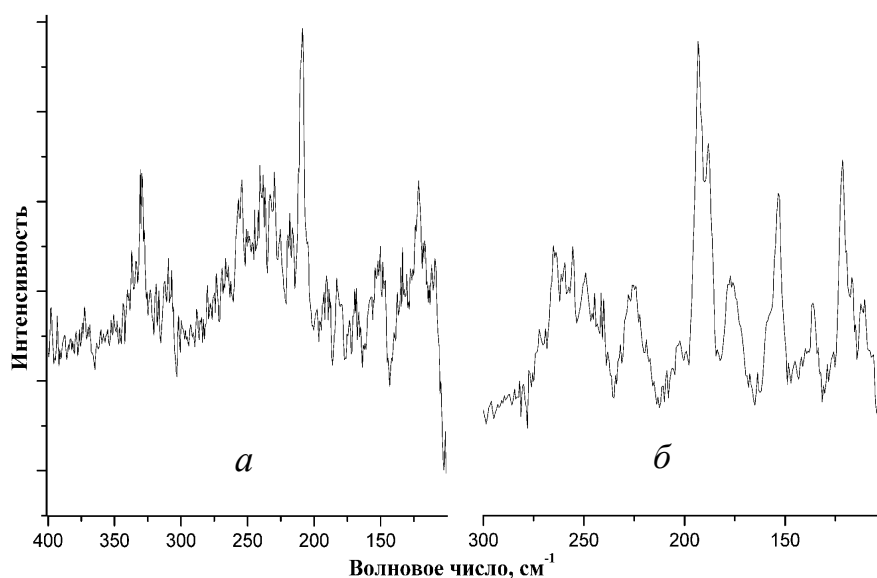


Рис. 3. Спектры КРС соединений Rh₂Se₉Cl₆ (а) и Rh₂Se₉Br₆ (б).

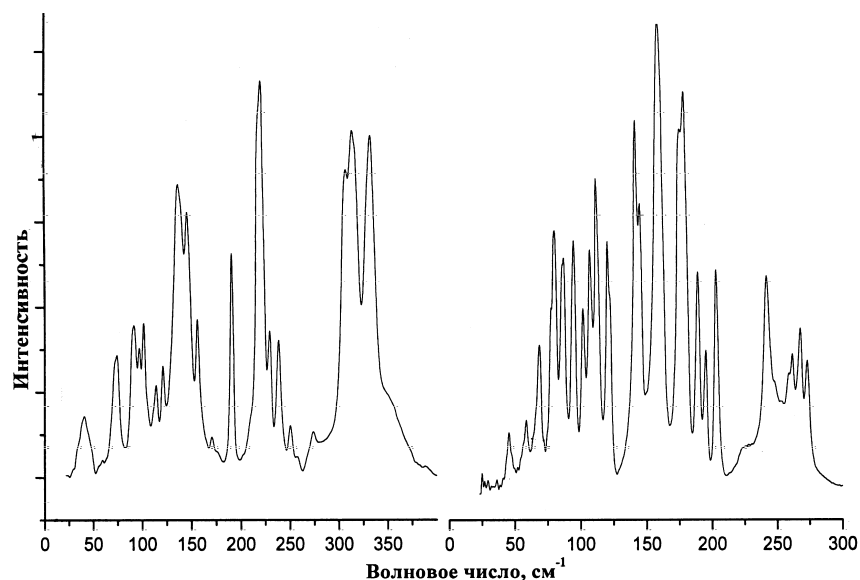


Рис. 4. ИК-спектры соединений $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ (а) и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ (б).

Т а б л и ц а 2

Отнесение линий в спектрах КРС и полос поглощения в ИК-спектрах соединений $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$

Вид и частота колебания	$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$		$\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$	
	КРС	ИК	КРС	ИК
n Rh–Hal	330 _с	333 _с		195 _{сл}
	325 _с	315 _с	188 _с	189 _{ср}
	310 _{сл}	310 _{пл}	178 _{ср}	178 _с
n Rh–Se	208 _{ос}	214 _{ос}	193 _{ос}	203 _с
d Hal–Rh–Hal	180 _{сл}	191 _{ср}		
	178 _{ср}	170 _{сл}		
n Se–Se*	240 _{ср}	239 _{ср}	240 _{сл}	241 _{ср}
n Se–Se	267 _{ср}	276 _{ср}	265 _с	267 _{ср}
	253 _с	250 _{сл}	256 _с	255 _{сл}
	220 _{ср}	220 _{пл}	226 _с	220 _{пл}
d Se–Se–Se	151 _с	146 _с	153 _с	158 _{ос}
	135 _{ср}	135 _{пл}	137 _{сл}	142 _{ср}
	120 _с	121 _{сл}	121 _{ср}	120 _{ср}
	110 _{пл}	110 _{пл}	112 _{сл}	112 _{ср}

* Отнесение сделано произвольно, так как этих линий и полос нет в спектрах Se_6 , Se_8 [18].

ко к имеющимся в литературе [21]. Деформационные колебания, видимо, лежат значительно ниже.

Интерес представляет очень сильная полоса поглощения при 210 см^{-1} в ИК-спектре (рис. 4,а) селенохлорида родия, которой соответствует интенсивная линия при 208 см^{-1} в спектре КРС (рис. 3,а). В спектрах селено-бромидов родия это 203 (ИК, рис. 4, б) и 193 (КРС, рис. 3,б) см^{-1} . Сопоставление спектров обоих комплексов дает основание отнести эти частоты и сильные линии к валентному колебанию связей Rh–Se (табл. 2). При записи спектра КРС селенохлорида родия с лазерным источником возбуждения He–Ne (632.8 нм) интенсивность этой линии резко уменьшалась, в то время как интенсивность остальных линий практически не изменялась. По-видимому, под действием лазерного излучения происходит распад комплекса с разрывом связей Rh–Se. Использование Ar–Kr лазера с длиной волны 514.5 нм , под действием которого соединения сохраняют свой состав, позволило записать качественные спектры КРС для обоих исследуемых комплексов.

Похожая структура комплексов $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ позволяет совместно рассматривать их рентгеноэлектронные спектры (РЭС). Так, например, РЭС $\text{Rh}3d_{5/2}$ обоих комплексов идентичны, величина $E_{\text{св}} \sim 309\text{ эВ}$ (табл. 3) свидетельствует об эквивалентности двух атомов родия в обоих соединениях и вообще характерна для комплексов родия (III) [22].

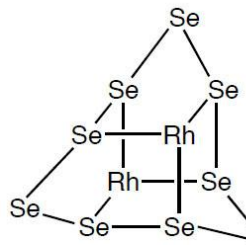
Однотипны и РЭС атомов галогенов обоих комплексов. Значения $E_{\text{св}} \text{Cl}2p_{1/2}$ и $\text{Cl}2p_{3/2}$ находятся в интервале $197\text{—}199\text{ эВ}$ (табл. 3), характерном для хлорокомплексов металлов [22]. Для бромидного комплекса значения $E_{\text{св}} \text{Br}3d$ находятся в интервале $69\text{—}70\text{ эВ}$ (табл. 3), причем значение 70.07 эВ несколько превышает имеющиеся литературные данные о РЭС брома в бромосоединениях металлов [22].

РЭС $\text{Se}3d$ комплексов $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$ и $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Br}_6$ содержат несколько компонент с $E_{\text{св}}$ в интервале $56\text{—}58\text{ эВ}$ (табл. 3), что превышает значение $E_{\text{св}} \text{Se}3d = 54.8\text{ эВ}$ для аллотропа селена [23]. Это

свидетельствует также об отсутствии селенид-иона, для которого значения $E_{\text{CB}} \text{ Se3d} = 53\text{—}54$ эВ еще ниже, что связано с появлением отрицательного заряда на атоме селена. В свою очередь образование координационной связи $\text{Se} \rightarrow \text{Rh}$ приводит к росту положительного заряда на атомах селена и возрастанию $E_{\text{CB}} \text{ Se3d}$ в РЭС. Подтверждение получено в расчетах, которые показали суммарный положительный заряд $2+$ на кольцевой структуре Se_9 [15].

Для формирования необойчной, неизвестной в свободном состоянии аллотропной формы Se_9 оказываются благоприятными условия, описанные выше, — реакции взаимодействия кристаллогидратов тригалогенидов родия с избытком моногалогенидов селена. Комплексы $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ образуют твердые фазы, не растворимые в реакционных средах; газообразные HHal удаляются из области реакции; селенсодержащие продукты растворяются в маточниках. Синтезы происходят по методу “возникающих реагентов”. Возникающие в ходе реакции гидролитического диспропорционирования $4\text{Se}^{+} \rightarrow \text{Se}^{4+} + 3\text{Se}^0$ атомы селена стремятся объединиться в цепи с четным числом звеньев, но присутствие в реакционных средах молекул активных комплексообразователей RhHal_3 симметрии D_3 снимает кинетические затруднения для образования колец с нечетным числом звеньев и способствует формированию девятичленного кольца Se_9 , термодинамическая стабильность которого была подтверждена расчетами [15]. Следуя принятой номенклатуре, название комплексов бисродиогексагалогенононаселенотрисгомокубаны, а общая формула — $[\text{Rh}_2\text{Hal}_6\mu_6\text{-(Se}_9\text{)}_{\text{кольцо}}]$ с шестидентатным селенсодержащим лигандом Se_9 . Таким образом, наличие в комплексах $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ фрагментов $\mu_3\text{-Rh}$ и $\mu_3\text{-Se}$ приводит к формированию кубаноподобной структуры — D_3 -трисгомокубана. Бисродионнаселенотрисгомокубановый остов соединений $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ имеет следующий вид:

В завершение следует отметить, что недавно были идентифицированы селеновые гомоциклы с большой молекулярной массой: Se₁₂ в



клы с боль
[Ag₂Se₁₂][F
Se₁₉ в [Cu₂Se
= [Al(OR^F)₄
лить в тверд
рмы селена,
мент не уда:
многочислен



елена: Se₁₂ в
[C₆H₄F₂] [24] и
5Na[A] ([A] =
)днако выде
тропные фо
а данный мо
твердой фазе
тм серы (до
S₂₀, включая S₉) [26, 27] указывает на возмож
ность получения таких циклических аллотропов
и для селена, что, несомненно, представляет фун
даментальный интерес для неорганической химии.

РЕЗЮМЕ. Реакції взаємодії кристалогідратів тригалогенідів родію з надлишком моногалогенідів селену створюють сприятливі умови для синтезу ізоструктурних комплексів $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ та формування в них незвичайної, невідомої у вільному стані алотропної форми Se_9 . Синтези відбуваються по методу “виникаючих реагентів”. У ході гідролітичного диспропорціонування $4\text{Se}^{2-} \rightarrow \text{Se}^{4+} + 3\text{Se}^0$ виникаючі атоми селену намагаються об’єднатися у ланцюги з парним числом ланок, але присутність у реакційних середовищах молекул активних комплексоутворювачів RhHal_3 симетрії D_3 знімає кінетичні утруднення утворення кільця з непарним числом ланок і сприяє формуванню дев’ятичленного кільця Se_9 , термодинамічну стабільність якого було підтверджено розрахунками. Номенклатурна назва комплексів — бісродіогексагалогенононаселенотрисгомокубіни, а загальна формула — $[\text{Rh}_2\text{Hal}_6\text{-}\mu_6\text{-(Se}_9\text{)}_{\text{кільце}}]$ із шестидентатним лігандом Se_9 .

SUMMARY. Reactions of interaction of crystalline hydrates of rhodium trihalides with excess of selenium monohalides present favourable conditions for the synthesis of isostructural complexes $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Hal}_6$ and for the formation in these compounds of unusual Se_9 allotropic form, unknown in the free state. The syntheses occur by the "emerging reagents" method. During the hydrolytic disproportionation $4\text{Se}^+ \rightarrow \text{Se}^{4+} + 3\text{Se}^0$ arising selenium atoms tend to combine in a chains with an even number of links, but the presence in the reaction media of molecules of active complexing agents RhHal_3 with symmetry D_3 removes kinetic difficulties for the formation of rings with an odd number of links and facilitates to the formation of the nine-membered Se_9 ring; its thermodynamic stability has been confirmed by calculations. The nomenclatures of the complexes are bisrhodioxahalogenononaselenotrishomocubanes and the general formula is $[\text{Rh}_2\text{Hal}_6\text{-}\mu_6\text{-(Se}_9\text{)}_{\text{ring}}]$ with Se_9 ligand in

form of hexadentate ring in crown conformation.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фокина З.А., Кузнецов С.И., Брюхова Е.В., Тимощенко Н.И. // Координац. химия. -1977. -**3**, № 8. -С. 1235—1236.
 2. Волков С.В., Фокина З.А., Тимощенко Н.И. // Там же. -1979. -**5**, № 3. -С. 443—449.
 3. Volkov S.V., Fokina Z.A., Timoshchenko N.I. // Rev. chim. miner. -1983. -**20**, № 4–5. -P. 776—785.
 4. Volkov S.V., Kolesnichenko V.L., Timoshchenko N.I. // J. Coord. Chem. -1988. -**17**, № 4. -P. 367—372.
 5. Рыбаков В.Б., Асланов Л.А., Волков С.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, № 10. -С. 2534—2535.
 6. Волков С.В., Пехньо В.И. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 6. -С. 457—468.
 7. Volkov S.V., Pechnyo V.I., Fokina Z.A., Rybakov V.B. // Polyhedron. -1996. -**15**, № 23. -P. 4145—4154.
 8. Kolesnichenko V.L., Rybakov V.B., Aslanov L.A., Volkov S.V. // J. Cluster Science. -1997. -**8**, № 1. -P. 1—19.
 9. Fokina Z.A. // Z. Naturforsch. -2000. -**55a**, № 1–2. -P. 160—166.
 10. Рыбаков В.Б., Янко О.Г., Асланов Л.А. и др. // Координац. химия. -2000. -**26**, № 7. -С. 516—520.
 11. Рыбаков В. Б., Асланов Л. А., Волков С. В. и др. // Журн. структур. химии. -1992. -**33**, № 3. -С. 146—148.
 12. Казимиров В.П., Степаненко И.Н., Роик А.С. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 1. -С. 3—7.
 13. Herzog F., Thiele G. // Z. anorg. allg. Chem. -2002. -**628**, № 7. -P. 1461—1464.
 14. Kohler J., Urland W. // Ibid. -1997. -**623**, № 1–6. -P. 583—586.
 15. Demchenko P.Y., Gladyshevskii R.E., Volkov S.V. et al. // Chem. Commun. -2010. -**46**, № 25. -P. 4520—4522.
 16. Altomare A., Camalli M., Cuocci C. et al. // J. Appl. Crystallogr. -2009. -**42**, № 6. -P. 1197—1202.
 17. STOE WinXPOW. Version 3.03. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany). -2010.
 18. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g // Crystal Impact, Bonn (Germany). -2011.
 19. Kohara S., Goldbach A., Koura N. et al. // Chem. Phys. Let. -1998. -**287**, № 3–4. -P. 282—288.
 20. Пехньо В.И., Степаненко И.Н., Александрова Н.Г. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 4. -С. 67—69.
 21. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. // Spectrochim. acta. -1974. -**30A**, № 1. -P. 139—150.
 22. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984. -С. 32.
 23. Rupp H., Weser U. // Bioinorg. Chem. -1975. -**5**, № 1. -P. 21—32.
 24. Kochner T., Trapp N., Engesser T.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2011. -**50**, № 47. -P. 11253—11256.
 25. Schaefer J., Steffani A., Plattner D.A., Krossing I. // Ibid. -2012. -**51**, № 24. -P. 6009—6012.
 26. Steudel R., Eckert B. // Top. Curr. Chem. Springer, Heidelberg. -2003. -**230**, № 1. -P. 1—80.
 27. Steudel R., Bergemann K., Buschmann J., Luger P. // Inorg. Chem. -1996. -**35**, № 8. -P. 2184—2188.
- Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Львовский национальный университет
им. Ивана Франко
Институт физики полупроводников
им. В.Е.Лашкарева НАН Украины, Киев

Поступила 14.06.2013

УДК 532.783 : 541.48

Т.А.Мирная, Г.Г.Яремчук, И.И.Токменко, В.Н.Асаула

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ КАПРИЛАТОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА

Методами дифференциального термического анализа и поляризационной микроскопии исследованы фазовые равновесия и определены концентрационно-температурные интервалы существования жидких кристаллов и стекол в бинарных системах: каприлат кадмия—каприлат цинка, каприлат кадмия—каприлат свинца и каприлат свинца—каприлат цинка. В системах установлено образование граничных или непрерывных жидкокристаллических растворов смектической модификации (тип А).

ВВЕДЕНИЕ. Алканоаты металлов являются типичными представителями ионных металло-мезогенов, которые образуют термотропные и лиотропные жидкие кристаллы, изотропные и мезоморфные стекла [1]. Мезоморфные алканоатные стекла, представляющие собой замороженную жидкокристаллическую фазу, перспективны для создания современных оптических материалов, сред для генерации/модулирования лазерного излучения и голографической записи информации [2]. В последнее время системы на основе алканоатов металлов также используются в качестве матриц для получения наночастиц различной природы [3]. Известно, что среди алканоатов металлов $(C_nH_{2n+1}COO)_2M$ наиболее низкими температурами плавления и способностью к переохлаждению и стеклованию обладают алканоаты (с $5 \leq n \leq 10$) некоторых двухвалентных металлов, таких как свинец, кадмий, цинк [3]. Ранее нами были изучены фазовые равновесия в бинарных системах на основе капронатов и деканоатов кадмия, свинца и цинка [4, 5].

Данные о систематическом исследовании термодинамических свойств систем на основе каприлатов кадмия, цинка и свинца в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Каприлаты металлов $(C_7H_{15}COO)_2M$ получали метатезисом при добавлении насыщенных водных растворов нитрата двухвалентного металла к раствору каприлата калия в метаноле (Fluka, puriss grade) и перекристаллизовывали из горячего толуола. Соли сушили в вакуумном нагревательном шкафу при $50^\circ C$ в течение суток. Данные ИК-спектров свидетельствовали об отсутствии в синтезированных солях воды, каприловой кислоты и нитратных

солей. Взвешенные в нужном мольном соотношении компоненты тщательно механически перемешивали и сплавляли в атмосфере аргона для предотвращения возможного разложения образцов. Хранение образцов осуществляли также в атмосфере аргона.

Температуры фазовых равновесий в бинарных системах изучали методами политермической поляризационной микроскопии и ДТА. Использовали дериватограф Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500 D (Венгрия) с Pt/Pt-Rh-термопарой, стандартное вещество — Al_2O_3 . Скорость нагрева во всех экспериментах $2.5^\circ C/мин$.

Идентификацию мезофазы и определение температур фазовых равновесий кристалл—мезофаза (температура плавления) и мезофаза—изотропная жидкость (температура просветления) осуществляли с помощью поляризационного микроскопа Ампливал, оснащенного нагревательным столиком и цифровой фотокамерой. Синтезированные соли, за исключением немезоморфного каприлата цинка, образуют энантиотропную жидкокристаллическую фазу смектического А типа.

Каприлат цинка $(C_7H_{15}COO)_2Zn$ не образует жидкокристаллическую фазу, плавится при $140^\circ C$ с переходом в вязкую изотропную жидкость, что согласуется с литературными данными [6]. Термическое поведение каприлата кадмия $(C_7H_{15}COO)_2Cd$ в литературе не описано, по нашим данным, он плавится при $98^\circ C$ с образованием смектической мезофазы, которая просветляется при $168^\circ C$. При охлаждении мезофаза стеклется. Каприлат свинца $(C_7H_{15}COO)_2Pb$ обнаруживает твердофазный переход при $79^\circ C$, плавится с образованием смектической мезофазы при $81^\circ C$, которая имеет температуру про-

Значения частот характеристических полос поглощения в ИК-спектрах каприлатов некоторых двухвалентных металлов

Соединение	Частота, см^{-1}				$\frac{\Delta\nu,}{\text{см}^{-1}}$ (COO^-)
	ν_{ac}	ν_c	ν_{ac}	ν_c	
	(COO^-)		(CH_2)		
$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}$	1550	1405	2930	2850	145
	1535	1395	2960	2870	140
$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd}$	1545	1420	2940	2860	125
	1530	1405	2970	2880	125
$(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pb}$	1510	1405	2940	2860	105
			2970	2880	

светления 107 °С, что совпадает с данными, полученными ранее [7].

ИК-спектры синтезированных солей каприлатов некоторых двухвалентных металлов имеют такие же характеристические полосы, как и ИК-спектры каприлатов щелочных и щелочно-земельных металлов, описанные ранее. Отличие заключается в положении характеристических полос асимметрических и симметрических валентных колебаний карбоксильных групп (таблица). Изменяется также величина расщепления карбоксильных полос $\Delta\nu$, позволяющая оценить тип взаимодействия между катионами металлов и карбоксильной группой алканоксид-аниона. В структурах каприлатов изученных двухвалентных металлов $\Delta\nu = 105\text{—}145 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о существенно ионной связи катион металла–анион и о том, что каприлат-анион выполняет роль бидентатного лиганда, но степень ковалентности катион-анионных связей больше, чем в каприлатах одновалентных металлов [8].

На рис. 1–3 представлены фазовые диаграммы изученных бинарных систем.

Система $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$. В системе образуется граничный жидкокристаллический раствор смектической модификации по эвтектической реакции между твердыми фазами исходных компонентов и существует в концентрационном диапазоне $50 < x \leq 100$ % мол. (рис. 1). Эвтектическая точка наблюдается при 85 °С, $x = 85$ % мол. Кривая температур просветления мезофазы пересекает кривую плавкости при 108 °С, $x = 56$ % мол. В этой инвариантной (метатектической) точке твердая фаза сосуществует с двумя жидкими: изотроп-

ной и мезоморфной. Существует также перитектическая точка при 92 °С, $x = 70$ % мол. Фазовая диаграмма свидетельствует об образовании инконгруэнтно плавящегося соединения вероятного состава $7(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 3\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOZn}$ (Р). Двухфазная область сосуществования мезофазы и изотропной жидкости в наших экспериментах составляет менее 2 °С и на диаграмме не указана. При охлаждении мезоморфных расплавов образуются оптически анизотропные стекла при $80 < x \leq 100$ % мол.

Система $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pb}\}$. В системе образуются непрерывные жидкокристаллические раство-

ры смектической модификации и непрерывные твердые растворы с минимумом при 80 °С, $x = 50$ % мол. (рис. 2). Значения температуры просветления мезофазы имеют отрицательные отклонения от аддитивной прямой, соединяющей значения температур просветления исходных компонентов. В системе наблюдается выраженное переохлаждение мезоморфного расплава с образо-

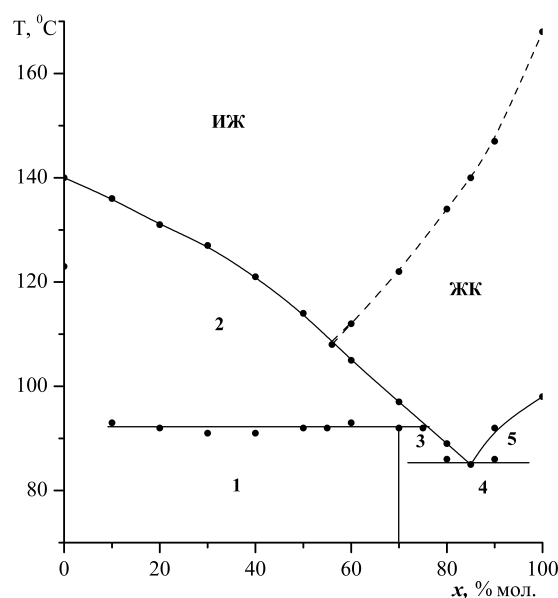


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOZn}\}$. ИЖ и ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллических растворов: 1 — ЖК+К_Р; 2 — ЖК+К_{Зн}; 3 — ЖК+К_Р; 4 — К_Р+К_{Сд}; 5 — ЖК+К_{Сд}, где К_Р, К_{Зн}, К_{Сд} — твердая фаза соединения, плавящегося инконгруэнтно, твердая фаза каприлата цинка и кадмия соответственно.

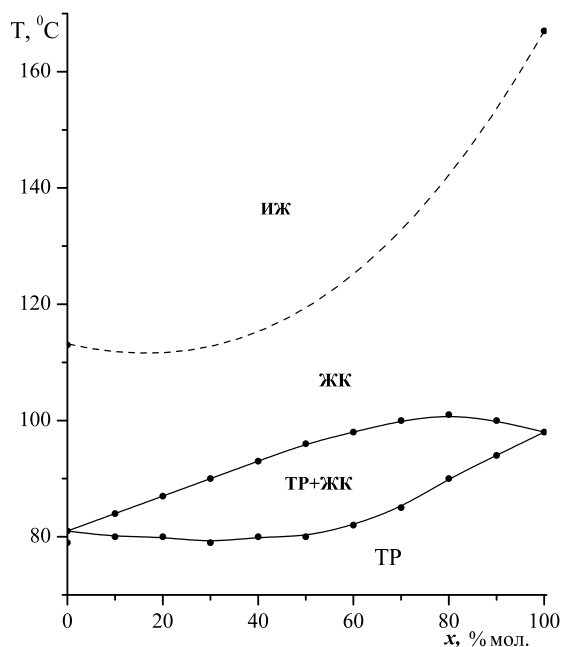


Рис. 2. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cd} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOPb}\}$. Здесь и на рис. 3 ИЖ и ЖК — однофазные области изотропного расплава и жидкокристаллических растворов. ТР — однофазная область непрерывных твердых растворов; ТР+ЖК — двухфазная область существования твердых и жидкокристаллических растворов.

ванием оптически анизотропных стекол в широком концентрационном интервале при $20 < x \leq 100$ % мол.

Система $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pb} + (100-x)(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}\}$. Фазовая диаграмма системы (рис. 3) свидетельствует об образовании граничных жидкокристаллических растворов смектического А-типа по эвтектической реакции между твердыми фазами исходных компонентов. Две ветви линии плавкости пересекаются в эвтектической точке при 82°C , $x = 7$ % мол. Инвариантная точка при 95°C , $x = 15$ % мол. является метатектической. В этой точке твердая фаза сосуществует с двумя жидкими — изотропной и мезоморфной.

Образование жидкокристаллических стекол наблюдалось в интервале при $75 < x \leq 100$ % мол.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что жидкокристаллические фазы мезогенных каприлатов кадмия и свинца обладают неограниченной растворимостью в бинарной системе на их основе. Немезогенный каприлат

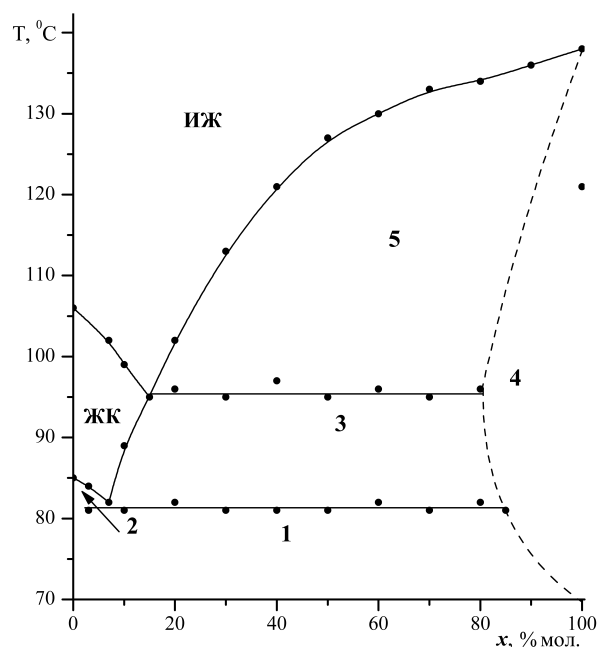


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний бинарной системы $\{x(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Pb} + (100-x)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOZn}\}$: 1 — $\text{K}_{\text{Pb}} + \text{K}_{\text{Zn}}$; 2 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{Pb}}$; 3 — $\text{ЖК} + \text{K}_{\text{Zn}}$; 4 — S_{Zn} ; 5 — $\text{ИЖ} + \text{K}_{\text{Zn}}$, где K_{Pb} , K_{Zn} — твердая фаза каприлата свинца и цинка, S_{Zn} — твердые растворы на основе каприлата цинка.

цинка растворяется в мезофазе каприлатов кадмия или свинца ограничено. Широкие области мезофазо- и стеклообразования обуславливают возможность использования данных бинарных систем для получения нелинейно-оптических жидкокристаллических композитов.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційного термічного аналізу і поляризаційної мікроскопії досліджено фазові рівноваги і визначено концентраційно-температурні інтервали існування рідких кристалів і стекол у бінарних системах каприлат кадмію—каприлат цинку, каприлат кадмію—каприлат свинцю, каприлат свинцю—каприлат цинку. Встановлено утворення в системах граничних чи безперервних рідкокристалічних розчинів смектичної модифікації (тип А).

SUMMARY. Phase equilibria in some binary systems: cadmium caprylate—zinc caprylate, cadmium caprylate—lead caprylate, lead caprylate—zinc caprylate have been studied by differential thermal analysis and polythermal polarizing microscopy. Concentration and temperature intervals of existence of liquid crystals and

glasses in these binary systems was defined. Formation of boundary and continuous liquid-crystalline solutions smectic A modification in these systems are established.

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Gorbovskiy Yu.A., Gridyakina A.V., Klimusheva G.V. et al.* // Liq. Cryst. -2010. -**37**, № 11. -P. 1411—1418.
3. *Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 3. -С. 27—29.
4. *Асаула В.М., Мирна Т.А., Яремчук Г.Г., Волков С.В.* // Там же. -2012. -**78**, № 12. -С. 83—86.
5. *Mirnaya T.A., Sudovtsova L.S., Yaremchuk G.G.* // Z. Naturforsch. -2000. -**55a**. -P. 899—901.
6. *Taylor R.A., Ellis H.A.* // Spectrochim. Acta. Pt A. -2007. -**68**. -P. 99—107.
7. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I., Cheda J.A.R.* // Liq. Cryst. -1995. -**18**, № 3. -P. 431—441.
8. *White N.A.S., Ellis H.A.* // J. Mol. Struct. -2008. -**888**. -P. 386—393.

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

Поступила 20.05.2013

УДК 541.138+541.135.3

С.А.Кочетова, М.І.Буряк, А.В.Савчук, В.В.Малишев

СИНТЕЗ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК РОДІЮ В КАРБАМІД-ТА АЦЕТАМІД-ХЛОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ ІЗ ЙОГО КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Встановлено, що в карбамід- та ацетамід-хлоридних розплавах при анодному розчиненні родію утворюються змішані комплекси $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ квазіоктаедричної будови симетрії D_{4h} . При катодному відновленні отриманих комплексів Rh(III) у досліджуваних розплавах здійснено синтез наночастинок Rh і нанопокриття ними Fe, Cu, Mo.

ВСТУП. Наночастинки та матеріали на їх основі проявляють унікальні електричні, хімічні, магнітні, оптичні, каталітичні та інші властивості, і тому їх дослідженню приділяється значна увага [1—3]. А в зв'язку із широкою областю використання нанокompatитних матеріалів у сучасних технологіях і матеріалознавстві розвиваються препаративні методи їх синтезу [4]. Важливе значення у вирішенні цієї проблеми мають методи електрохімічного відновлення комплексних сполук металів у низькотемпературних розплавах. Розробка методів синтезу наночастинок металів у низькотемпературних іон-органічних розплавах із застосуванням комплексних сполук сприяє створенню нових технологій їх одержання.

У даній роботі проведено електрохімічний синтез по одержанню комплексних сполук іонів родію в іон-органічних розплавах на основі карбаміду та ацетаміду, ретельне дослідження їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів та катодне осадження нанопокриттів Rh на різних металевих основах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для визначення електрохімічних властивостей розчинника та дослідження електрохімічної поведінки Rh у карбамід- та ацетамідмістких розплавах використаний метод циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостату ПІ-50-1.1. В якості анода застосовували пластину із досліджуваного металу, допоміжного електрода — платиновий дріт, електрода порівняння — Ag/Ag^+ (0.07 моль/см³ AgNO_3 у розчині карбамід— NH_4NO_3 (16 % мол.). Дослідження проводили в температурному інтервалі 80—130 °С в атмосфері аргону.

Для визначення стану іонів металу в розплавах після електрохімічного розчинення, стру-

ктури та складу комплексних сполук, що утворилися з компонентами розплаву, використовували спектроскопічні методи: електронну спектроскопію поглинання (ЕСП) у процесі електролізу (Specord UV/VIS), ІЧ-спектроскопію затверділих після електролізу розплавів (Specord M-80), газову хроматографію (ЛХМ-80).

Склад одержаних металевих осадів визначали рентгенофазовим методом (ДРОН-3), а структуру осадів — за допомогою методу електронної просвічуваної мікроскопії (JEOL-100), растрової електронної мікроскопії (РЕМ-101).

Анодне розчинення родію проводили у розплаві індивідуального карбаміду та в евтектичному розплаві карбамід— NH_4Cl (16.8 % мол.) при 130 °С. В чистому розплавленому карбаміді розчинення металу ускладнюється пасивацією, із-за слабкої електропровідності розплаву підйом катодного та анодного струмів погано виражені. Додавання NH_4Cl до карбаміду підвищує електропровідність розплаву, що приводить до формування поляризаційних кривих, на яких чітко відображені електродні процеси. В карбамід-хлоридному розплаві електрохімічне розчинення родію спочатку відбувається без обмежень, але вже при другій зйомці спостерігається пасивація аноду, що відображається в появі площадки на анодній частині циклограми (рис. 1,а). Зменшення ваги родієвого анода в карбамід-хлоридному розплаві зростає у порівнянні з індивідуальним карбамідом, інтенсивність забарвлення зростає та досягає глибокого жовто-коричневого кольору. Електрохімічне розчинення родію супроводжується утворенням іонів Rh(III).

Анодне розчинення родію також проводили в ацетамідному розплаві при температурі 108 °С і розплаві ацетамід— NH_4Cl при 80 °С. Поляри-

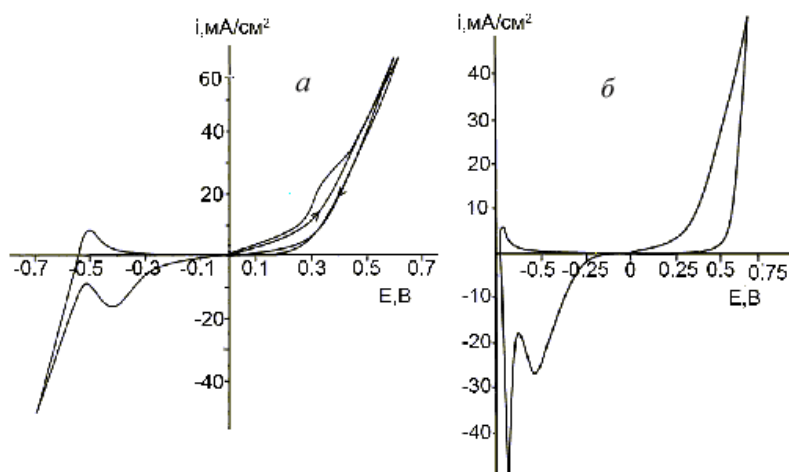


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми родієвого електрода в розплаві карбамід— NH_4Cl при 120°C (а) та ацетамід— NH_4Cl при 100°C (б). $V_{\text{пол}} = 0.1 \text{ В/с}$.

заційні криві в ацетамідному розплаві розмиті, тому електродні процеси не можуть бути коректно інтерпретовані. Додавання хлористого амонію к ацетаміду до утворення евтектичного складу розплаву ацетамід— NH_4Cl (22.3 % мол.) [5] дозволило поступово одержати поляризаційні криві, які чітко відображають електрохімічні процеси розчинення родієвого аноду та відновлення його іонів. Родій розчинюється в ацетамід-хлоридному розплаві без пасивації (рис. 1, б). Швидкість розчинення складає $4.7 \cdot 10^{-5} \text{ г/хв}$, що більше, ніж у карбамід-хлоридному розплаві, в той час як питома електропровідність розплаву карбамід—хлорид ($0.06 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) вища, ніж у ацетамід-хлоридного ($0.015 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [6]. Цей результат може бути пояснений відсутністю пасивації електрода при електророзчиненні в ацетамід-хлоридному розплаві. При розчиненні родій переходить у розплав у вигляді іонів Rh(III) .

В ЕСП при анодному розчиненні Rh в карбамід-хлоридному розплаві фіксуються смуги 28000 та 37000 см^{-1} , а в ацетамід-хлоридному — 28000 та 36000 см^{-1} (рис. 2), в ІЧ-спектрах “загартованих” зразків виявлено присутність коливань $\nu(\text{Rh}-\text{N})$ — 480 та $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$ — 330 см^{-1} . Відповідно до літературних даних [7—9] це характеризує утворення в карбамідвмісних та ацетамідвмісних розплавах змішаних квазіоктаедричних комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ симетрії D_{4h} . Отримані значення спектроскопічних параметрів для комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ в карбамід-хлоридно-

му та ацетамід-хлоридному розплавах складає: $10Dq = 31000$ (30650) см^{-1} ; $B = 562$ (500) см^{-1} ; $\beta = 0.78$ (0.70). Сила поля лігандів у змішаних комплексах $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ слабша, ніж в чисто аміачних комплексах $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, де $10Dq = 33200 \text{ см}^{-1}$ [7], що ще раз підтверджує утворення в розплавах при анодному розчиненні родію змішаних комплексів $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

Комплексна сполука $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ у досліджуваних розплавах є електроактивною, її відновлення спостерігається на катодній частині циклограми у вигляді максимуму на рис. 1. Поляризаційні криві знімали в широкому діапазоні швидкостей поляризації: $0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 \text{ В}$.

Згідно з експериментальними даними встановлено, що процес відновлення Rh(III) відбувається в дифузійному режимі, необоротно в одну стадію до металу.

Виходячи з рівняння, наведеного в монографії Галюса [10]:

$$E_{p/2} - E_p = 2.2RT/nF, \quad (1)$$

розраховане значення різниці потенціалу напівпіку та піку не дорівнює теоретичному значенню для оборотного процесу, що підтверджує необоротність процесу розряду комплексних іонів родію. Електрохімічний коефіцієнт αn_α визначали згідно з рівнянням Матсуди—Аябе для необоротного процесу [10]:

$$E_p - E_{p/2} = -1.857 \cdot RT/nF. \quad (2)$$

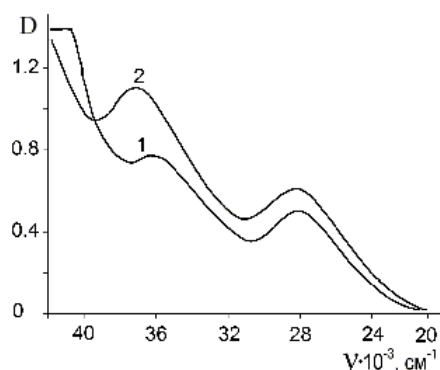


Рис. 2. ЕСП комплексних іонів Rh(III) в ацетамід-хлоридному (1) та карбамід-хлоридному (2) розплавах при 120°C .

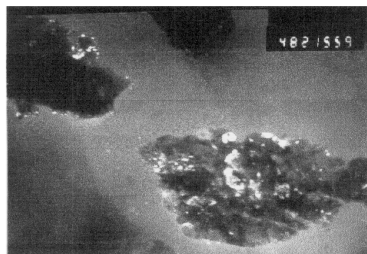


Рис. 3. Мікрофотографія родієвих наночастинок (10–22 нм), отриманих на катоді в розплаві карбамід— NH_4Cl (JEOL-100).

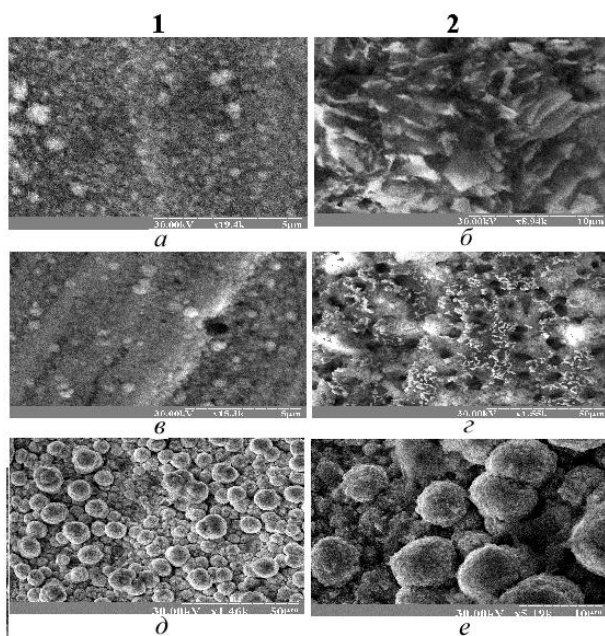


Рис. 4. Вигляд нанокмпозитів Rh на поверхні Fe (а,б), Cu (в, г), Мо (д, е) після електролізу карбаміда (1) ацетамід-хлоридного розплаву (2) з розчинним родієвим анодом (отримано на мікроскопі РЕМ-101).

У карбамідвмісному розплаві α_{Rh} дорівнює 0.1, в ацетамідному — 0.12. Значення коефіцієнту дифузії іонів родію в карбамід-хлоридному та ацетамід-хлоридному розплавах становить $8.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Мікрофотографію отриманого родієвого осаду приведено на рис. 3. Частинок осаду нанорозмірні (10–22 нм), але значна їх частина має вигляд глобул. Величина кристалітів родію, оцінена по фізичному розширенню піків [11], становить для Rh 5 нм. Це свідчить про утворення

в досліджуваних розплавах нанокмпозитів Rh на поверхні металів Fe, Cu, Мо. Одержані родієві покриття із розплавів на основі карбаміду та ацетаміду з розчинним родієвим анодом рівномірні, сірого кольору, товщиною 1–6 мкм (рис. 4). При осадженні Rh у вигляді покриття було отримано 0.05–0.7 г металу в залежності від часу електролізу. При цьому вихід по струму становив 85–90 %.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что в карбамид- и ацетамид-хлоридных расплавах при анодном растворении родия образуются смешанные комплексы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ квазиоктаэдрического строения симметрии D_{4h} . При катодном восстановлении комплексов Rh(III) в исследуемых расплавах осуществлен синтез наночастичек Rh и нанопокрития ими Fe, Cu, Мо.

SUMMARY. The electrochemical behaviour of rhodium at low-temperature carbamide-chloride and acetamide-chloride melts was investigated. The composition and structure of complex ions formed after anodic dissolution have been studied. After electrochemical reduction of $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ complexes, the nanoparticles of Rh and layer of rhodium is formed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 11. -С. 1026–1050.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. -М.: Физматлит., 2008.
3. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашина Р.Б. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 1. -С. 65–90.
4. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 635–662.
5. Tumanova N., Bojko O., Taxill P., Volkov S. // Int. Symp. on Ionic Liquid. -Trondheim-Norway, 2003. -Р. 459–469.
6. Туманова Н.Х., Бойко О.И., Трифонова Т.В. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 11. -С. 52–55.
7. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
8. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1997.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
10. Галлюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
11. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Забод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76–78.

І.О.Корбут, Д.Д.Наумова, С.А.Неділько

**ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ ВІ НА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$
ТА $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$**

Синтезовано та досліджено високотемпературні надпровідники складу $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ та $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). За даними рентгенографічного аналізу визначено області гомогенності, зміну параметрів елементарної комірки. Показано, що зі збільшенням ступеня заміщення x у системі $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ спостерігається зростання параметра a , об'єму елементарної комірки V та зменшення параметра c ; у зразках системи $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ зі збільшенням ступеня заміщення параметри a , c і V зменшуються. Вивчено залежність температури переходу в надпровідний стан від ступеня заміщення.

ВСТУП. Відкриття надпровідників La-Ba-Cu-O з $T_c = 30$ К [1] та Y-Ba-Cu-O з $T_c = 90$ К [2] стало стимулом для вчених в усьому світі до пошуку нових надпровідних сполук з температурою переходу в надпровідний стан, наближеною до кімнатної. Це зумовлено, з одного боку, особливими властивостями складних оксидних сполук, що входять до складу ВТНП, з іншого — тією роллю, яку ВТНП-матеріали можуть відігравати в науці та техніці.

За більш ніж 25 років існування високотемпературної надпровідності одним з визначних є відкриття надпровідників Bi-Sr-Ca-Cu та надпровідників на основі талію Tl-Ca-Ba-Cu [3, 4].

Досить перспективними високотемпературними надпровідниками з точки зору величини критичної температури є сполуки на основі оксиду талію, оскільки для них характерна одна з найвищих температур переходу в надпровідний стан ($T_c = 125$ К). Однак при синтезі оксидних надпровідників, що містять леткі компоненти, виникають певні труднощі. При нагріванні реакційної суміші, що містить оксид талію, відбувається його часткове випаровування і, як наслідок, неконтрольована зміна складу. Отже, питання вивчення способів захисту від факторів зовнішнього середовища та встановлення оптимальних добавок для стабілізації талієвої надпровідної фази викликає певний інтерес для подальших досліджень.

Метою даної роботи є дослідження впливу заміщення бісмуту на талій на електрофізичні властивості та параметри елементарної комірки ВТНП-кераміки складу Bi_{2212} і Bi_{2223} .

Синтез надпровідників на основі бісмуту можливий як за наявності, так і за відсутності в системі плюмбуму. Вплив додавання плюмбуму на надпровідність у системі з номінальним складом $(\text{BiPb})_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$ було вивчено та проілюстровано в роботі [5].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Одержання полікристалічних зразків складних купратів бісмуту ВТНП складу $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ та $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) отримували твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору [6]. Всі вихідні речовини були кваліфікації не нижче х.ч. Усі реактиви, що використовувались для синтезу керамічних матеріалів, були проаналізовані на вміст катіону відповідного металу [7]. На першій стадії порошки SrCO_3 , CaCO_3 і CuO , взяті у стехіометричному співвідношенні, ретельно перетирали в агатовій ступці та відпалювали у фарфорових тиглях у муфельній печі протягом 12 год при температурі 840°C до зникнення коливань груп CO_3^{2-} на ІЧ-спектрах. До одержаного прекурсору додавали розраховані кількості Bi_2O_3 та PbO , гомогенізували суміш, пресували в таблетки діаметром ≈ 10 мм та відпалювали у муфельній печі протягом 100 год при температурі 820°C на повітрі з проміжними перетираннями. На третій стадії, на якій відбувається формування ВТНП-фази, зразки ретельно перетирали з оксидом талію, формували таблетки та відпалювали в струмі кисню протягом 10 хв. Tl_2O_3 брали в надлишку близько 10 % від стехіометричного розрахунку. Температура в печі контролювалася за допомогою термопари хромель-

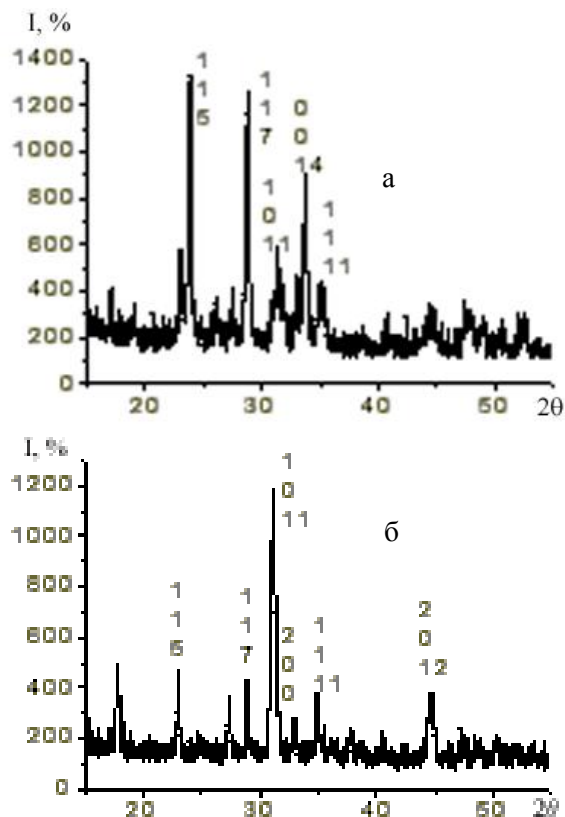


Рис. 1. Рентгенограми зразків складу $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (а) і $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (б).

алюмель, що була під'єднана до регулятора температури (точність регулювання $\pm 5^\circ\text{C}$).

Зразки загартували при швидкому охолодженні від температури прожарювання до кімнатної температури, поміщаючи одержані зразки в ексикатор.

ІЧ-спектри поглинання продуктів термолізу записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН-ЗМ, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з Ni-фільтром. Зйомку проводили зі швидкістю $1\text{--}4^\circ/\text{хв}$. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) виконували на ПК, використовуючи програми Origin, Match, X-ray та Difwin.

Електроопір зразків і його температурну залежність в інтервалі $300\text{--}77\text{ K}$ вимірювали на ус-

тановці ПІУС-1УМ чотирьохзондовим методом.

Рентгенографічні дослідження зразків складу $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) показали, що гомогенність в них зберігається для складів до $x < 0.4$. Для системи складу $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) зразки є однофазними до $x \leq 0.3$. На рис. 1, як приклад, наведені рентгенограми зразків складу $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ та $\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Сингонія 2212- та 2223-фаз з частковим заміщенням бісмуту на талій за даними рентгенографічного аналізу для всіх значень x є тетрагональною.

Зі збільшенням ступеня заміщення x у системі $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ спостерігається збільшення параметру a , зменшення параметру c , а також збільшення об'єму елементарної комірки V (таблиця). Виявляється майже повна подібність зміни параметрів із $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ з тією лише відмінністю, що в останній системі параметр c збільшується. Щодо системи $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, то, як і в зразках складу $\text{Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, зі збільшенням ступеня заміщення параметри a , c і V зменшуються.

Параметри кристалічних ґраток для зразків складу $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ та $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}$

Параметри елементарної комірки для систем складу $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ та $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Вихідний склад	a	c	$V, \text{Å}^3$
	Å		
$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.833(5)	30.89(5)	454(2)
$\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.832(5)	30.92(5)	454(2)
$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.1}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.834(6)	30.99(5)	456(2)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.838(9)	30.91(7)	455(3)
$\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.3}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.841(1)	30.95(1)	457(4)
$\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.850(7)	30.84(6)	457(7)
$\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	3.150(7)	30.48(1)	455(3)
$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.851(1)	37.28(1)	553(9)
$\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.05}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.851(2)	37.26(1)	553(10)
$\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.833(1)	37.16(1)	546(8)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.842(2)	37.12(3)	548(16)
$\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.829(3)	36.89(5)	541(26)
$\text{Bi}_{1.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.880(3)	37.70(3)	568(20)
$\text{Bi}_{1.3}\text{Pb}_{0.2}\text{Tl}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	3.837(5)	36.63(6)	539(39)

$\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) наведені у таблиці.

Для гомогенних зразків було досліджено резистивні характеристики та встановлена критична температура переходу в надпровідний стан. Для зразків системи $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.4$) надпровідний перехід при температурі вище 77 К не простежується (T_c чистого BiPb2212 зразка складає ~ 78 К). Вимірювання залежності опору від температури зразків з початковим складом $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.3$), що наведена на рис. 2, показало, що критична температура переходу в надпровідний стан зменшується зі збільшенням ступеня заміщення x : T_c ($x = 0$) ~ 102 К, T_c ($x = 0.05$) ~ 100 К, T_c ($x = 0.1$) ~ 80 К. Зразки з більшими значеннями x при температурах вище 77 К у надпровідний стан не переходять.

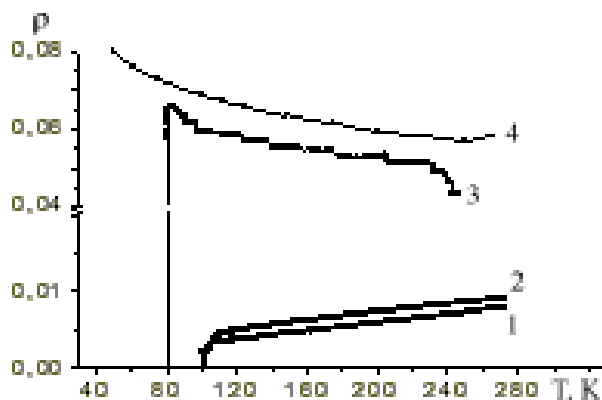


Рис. 2. Температурна залежність електроопору для зразків складу $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, де $x = 0$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.4 (4).

ВИСНОВКИ. В результаті експерименту визначено межі гомогенності, фазовий склад, параметри елементарної комірки та резистивні характеристики зразків складу $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ та $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Показано, що заміщення бісмуту на талій відбувається в досить широких межах ($x = 0.4$). За даними, одержаними в результаті досліджень, можна зробити висновок, що надпровідність у

зразках системи $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ відчутна за дуже низьких температур. У системі $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ надпровідність має місце, але вже при ступені заміщення $x = 0.1$ T_c різко зменшується до показника ~ 80 К.

РЕЗЮМЕ. Синтезированы и исследованы высокотемпературные сверхпроводники состава $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ и $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). По данным рентгенографического анализа определена область гомогенности, смена параметров элементарной ячейки. Показано, что при изменении степени замещения x в системах наблюдается изменение параметров a , c , объема элементарной ячейки V . Изучена зависимость температуры перехода в сверхпроводимое состояние от степени замещения.

SUMMARY. High-temperature superconductors $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ and $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) were synthesized and researched. The homogeneity region, change of unit cell parameters were determined by X-ray diffraction analysis. The unit cell parameters a and V of $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ system increase and parameter c decreases with the increase of substitution degree x ; in the $\text{Bi}_{1.8-x}\text{Pb}_{0.2}\text{Ti}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples the unit cell parameters a , c and V decrease with the increase of substitution degree x . The dependence of transition temperature in superconducting state from substitution degree was determined.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bednorz J.G., Muller K.A. // Z. Phys. B. -1986. -**64**, № 2. -P. 189—193.
2. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.T. et al. // Phys. Rev. Lett. -1987. -**58**. -P. 908.
3. Maeda H., Tanaka Y., Fucutomi M., Asano T. // Jap. J. Appl. Phys. -1988. -**27**. -P. L207.
4. Sheng Z. Z., Hermann A.M. // Nature. -1988. -**332** (6160). -P. 138—139.
5. Mohamed N.H., Awad Ramadan, Abou-Aly, A.I. et al. // Materials science and applications. -2012. -**3**. -P. 224—233.
6. Зенькович О.Г. // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Хімія. -2010. -Вип. 48. -С. 32—36.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. -М.: Химия, 1965.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 29.03.2013

УДК 541.181:628.515

Ю.А.Дмитренко, А.В.Мамченко

СОПОСТАВЛЕНИЕ СОРБЦИИ САПОНИТОМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ДЕСОРБЦИИ ОБМЕННЫХ И СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИХ КАТИОНОВ

Исследована зависимость десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} из сапонита Варваровского месторождения Хмельницкой области (Украина) от количества прореагировавшей соляной кислоты при различных солевых фонах в равновесном растворе, варьируемых добавлением хлорида натрия. Определена удельная обменная емкость сапонита по OH^- -группам.

ВВЕДЕНИЕ. В работе [1] получены кривые потенциометрического титрования соляной кислотой природной руды Варваровского месторождения, включающей сапонит. Одновременно определены величины десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} и Al^{3+} из минерала.

Цель данной работы — сопоставление зависимости количества десорбированных катионов и прореагировавшей соляной кислоты для количественного описания изменений химического состава минерала.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Расчеты суммарного количества вытесненных из руды катионов $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$ выполнены на основании данных, полученных в работе [1] по соотношению:

$$E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}} = \frac{V}{m} \sum C_i, \quad (1)$$

где m — навеска руды в каждом опыте, кг; V — объем равновесного раствора, м^3 ; C_i — концентрация катионов i -го вида в равновесном растворе, моль/м^3 в эквивалентах вещества (далее по тексту — экв. в-ва).

Методики проведения эксперимента и определения концентраций компонентов в растворе описаны в работе [1].

На рис. 1 представлено сопоставление величин $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$ в зависимости от количества прореагировавшей с сапонитом соляной кислоты E_{HCl} при отсутствии солевого фона во внешнем растворе. Видно, что экспериментальные данные подчиняются линейной зависимости, причем продолжение кривой 1 пересекает ось ординат в области отрицательных значений $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$. Это указывает на то, что часть соляной кислоты реагирует с рудой сапонита без вытеснения в

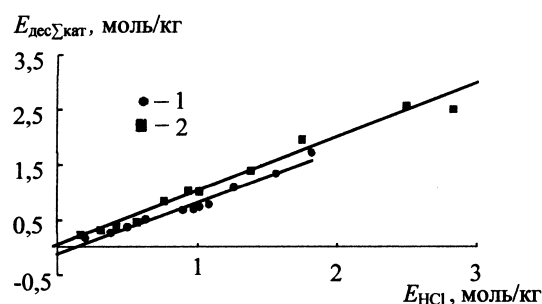


Рис. 1. Зависимости десорбции из сапонита суммарного количества катионов $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$ от количества прореагировавшей кислоты E_{HCl} при солевом фоне хлорида натрия, моль/м^3 : 0 (1), 10 (2).

раствор катионов. Такое явление может быть обусловлено только реакцией соляной кислоты с анионообменными группами сапонита, находящимися в основной OH^- -форме.

Предполагая, что вытеснение в раствор катионов и нейтрализация OH^- -групп руды соляной кислотой протекают стехиометрически, из уравнения материального баланса в системе можно записать:

$$E_{\text{HCl}} = E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}} + E_{\text{OH}^-}, \quad (2)$$

где E_{OH^-} — удельная обменная емкость сапонита по OH^- -группам, моль/кг в экв. в-ва.

Если анионообменные OH^- -группы руды сапонита нейтрализуются в первую очередь (до начала вытеснения из руды катионов), зависимость $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$ от E_{HCl} должна быть линейной и отсекается на оси ординат отрезок, численно равный значению E_{OH^-} . Кроме того, при справедливости указанных выше соображений тангенс угла наклона кривой должен быть равен единице.

Статистический анализ зависимостей $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$

Т а б л и ц а 1

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах $y = E_{\text{дес.кат}}$ от $x = E_{\text{НСЛ}}$ по методу наименьших квадратов, исходя из линейного уравнения $y = ax + b$

Параметры статистической обработки эксперимента	Значения параметров при концентрациях фонового электролита NaCl, моль/м ³	
	0	10
a	0.93	0.95
S_a	0.06	0.05
b	-0.12	0.05
S_b	0.06	0.07
S_y	0.09	0.14
r^2	0.97	0.98
F	284.38	377.75
df	9	9
F_k	5.117	5.117

П р и м е ч а н и я. a и b — подгоночные коэффициенты, вычисленные по методу наименьших квадратов; S_a — стандартная ошибка для оценки a , S_b — для оценки b , S_y — стандартная ошибка для оценки y ; r^2 — коэффициент детерминированности; F — критерий Фишера; df — степени свободы; F_k — критическое значение.

от $E_{\text{НСЛ}}$ показывает, что экспериментальные данные действительно адекватно аппроксимируются линейной зависимостью $y = ax + b$, где $y = E_{\text{дес.кат}}$; $x = E_{\text{НСЛ}}$ (табл. 1).

Все экспериментальные данные ложатся на единую кривую 1 с большим коэффициентом корреляции r^2 (рис. 1). Значение критерия Фишера (F) заметно превышает критическую величину (F_k), что свидетельствует об адекватности регрессионной модели. Тангенс угла наклона в пределах погрешности эксперимента равен единице, что соответствует уравнению (2). Продолжение кривой (рис. 1) отсекает на оси ординат отрезок с отрицательным значением, что позволяет определить величину анионообменной емкости ОН^- -групп сапонита. Эта величина относительно невелика и равна 0.12 моль/кг руды сапонита. Таким образом, использование уравнения (2) позволяет определить величину $E_{\text{ОН}^-}$.

При наличии фонового электролита в растворе, в качестве которого использовали хлорид натрия, может происходить два процесса пере-

вода ОН^- -групп руды сапонита в солевую форму. В первом процессе, как и в случае проведения экспериментов без применения фонового электролита, ОН^- -группы могут превращаться в солевую форму путем их нейтрализации соляной кислотой, во втором — если анионообменные группы в ОН^- -форме достаточно хорошо диссоциированы, их перевод в солевую форму может осуществляться Cl^- -ионами хлорида натрия без участия кислоты. В связи с этим исследование зависимости $E_{\text{дес.кат}}$ от $E_{\text{НСЛ}}$ в присутствии солевого фона (хлорида натрия) позволяет судить о кислотно-основных свойствах ОН^- -групп сапонита. Однако десорбция катионов натрия из сапонита вследствие их малого содержания в обменном комплексе минерала невелика (рис. 2). Как следует из рисунка, десорбция катионов натрия не зависит от количества поглощенной

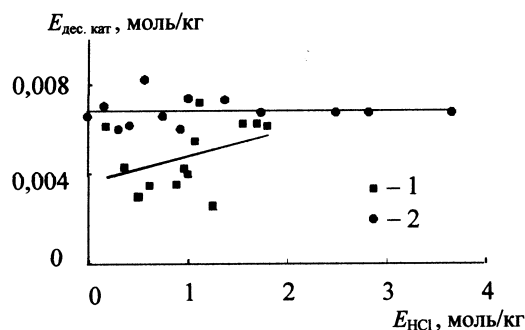


Рис. 2. Зависимости десорбции из сапонита катионов Na^+ от количества прореагировавшей кислоты $E_{\text{НСЛ}}$ без добавления фонового электролита (1) и катионов K^+ в присутствии солевого фона — хлорида натрия 10 моль/м³ (2).

сапонитом соляной кислоты (этот катион десорбируется соляной кислотой из обменного комплекса очень легко).

При статистической обработке экспериментальных данных по линейному уравнению выявлено (табл. 2), что тангенс угла наклона кривой 1 ($E_{\text{дес.кат}}$ от $E_{\text{НСЛ}}$) (рис. 2) в пределах ошибки определения близок к нулю, а полная обменная емкость руды сапонита по этому катиону составляет 0.004 ± 0.001 моль/кг. Таким образом, даже в области малых значений $E_{\text{НСЛ}}$ величина $E_{\text{дес.кат}}$ пренебрежимо мала по сравнению с десорбцией катионов жесткости $E_{\text{дес.ж}}$ ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) (рис. 3). Поэтому вытеснение ионов натрия из руды сапонита соляной кислотой не может су-

Т а б л и ц а 2

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах $y = E_{\text{дес.кат}}$ от $x = E_{\text{HCl}}$, по методу наименьших квадратов, исходя из линейного уравнения $y = ax + b$

Параметры статистической обработки эксперимента	Значения параметров при концентрациях фонового электролита NaCl, моль/м ³			
	0 ($E_{\text{дес. Na}^+}$)	10 ($E_{\text{дес. K}^+}$)	10 ($E_{\text{дес. Fe}^{n+}}$)	10 ($E_{\text{дес. Al}^{3+}}$)
a	0.001	0.00002	0.3	0.27
S_a	0.001	0.0002	0.02	0.015
b	0.004	0.007	-0.3	-0.11
S_b	0.001	0.0003	0.05	0.03
S_y	0.001	0.001	0.05	0.05
r^2	0.082	0.001	0.98	0.97
F	0.805	0.011	196.69	312.3
df	9	11	5	8
F_k	5.117	4.844	6.608	5.318

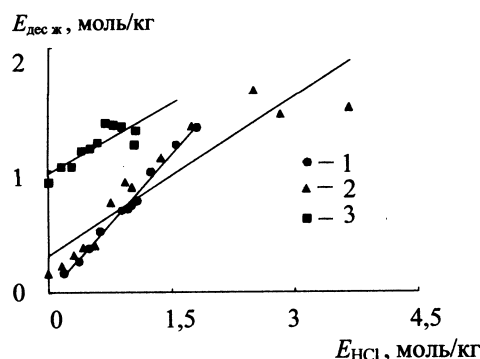


Рис. 3. Зависимости десорбции сапонита катионов жесткости ($\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$) от количества прореагировавшей кислоты E_{HCl} в присутствии солевого фона — хлорида натрия, моль/м³: 0 (1), 10 (2), 100 (3).

существенно сказаться на значении $E_{\text{дес.кат}}$ и концентрации хлорида натрия как солевого фона.

На рис. 1 представлена зависимость $E_{\text{дес.кат}}$ от E_{HCl} в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м³). Как и в системах, где фоновый электролит отсутствует, указанная зависимость линейна, причем тангенс угла наклона кривой 2 близок к единице. Разброс экспериментальных данных относительно аппроксимирующей кривой невелик, о чем свидетельствуют величины r^2 , F , S_y (табл. 1). Отрезок, отсекаемый

кривой 2 на оси ординат, в отличие от кривой 1, полученной без добавок солевого фона (хлорид натрия), положителен. Его значение составляет 0.05 моль/кг. Хотя ошибка определения этого параметра достаточно велика (табл. 1), полученный результат позволяет заключить, что наличие катионов натрия в растворе с концентрацией не более 10 моль/м³ (характерно для питьевых вод) не приводит к дополнительной десорбции катионов жесткости, которая происходит за счет изменения pH (кислотности) равновесного раствора.

На рис. 3 представлена зависимость $E_{\text{дес.ж}}$ от E_{HCl} в присутствии солевого фона — хлорида натрия (100 моль/м³). Как и в предыдущих случаях, получена линейная зависимость (кривая 3), однако тангенс ее угла наклона значительно меньше единицы. Ее продолжение отсекает на оси ординат положительное значение, превышающее аналогичную величину для солевого фона 10 моль/м³. Ошибка в определении этого параметра сравнительно невелика и позволяет утверждать, что присутствующий в растворе индифферентный электролит не только нейтрализует анионообменные группы руды сапонита, но и вытесняет из материала двухзарядные катионы. Это подтверждает и существенное отклонение значения тангенса угла наклона кривой 3 в присут-

Т а б л и ц а 3

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах $y = E_{\text{дес.ж}}$ от $x = E_{\text{HCl}}$, по методу наименьших квадратов, исходя из линейного уравнения $y = ax + b$

Параметры статистической обработки эксперимента	Значения параметров при концентрациях фонового электролита NaCl, моль/м ³		
	0	10	100
a	0.751	0.432	0.38
S_a	0.024	0.055	0.08
b	-0.013	0.302	0.97
S_b	0.025	0.092	0.05
S_y	0.037	0.216	0.09
r^2	0.991	0.848	0.71
F	987.544	61.459	19
df	9	11	9
F_k	5.117	4.844	5.117

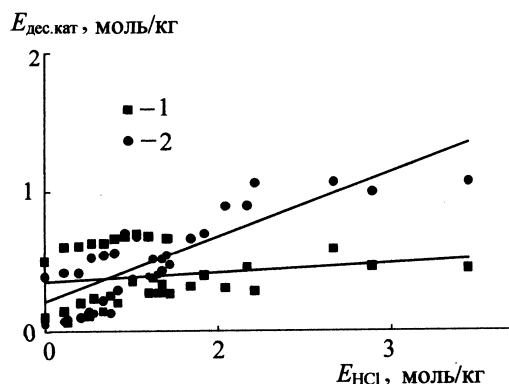


Рис. 4. Зависимости десорбции из сапонита катионов Ca^{2+} (1) и Mg^{2+} (2) от количества прореагировавшей кислоты $E_{\text{НСІ}}$ (кривые обобщены для всех солевых фонов).

Т а б л и ц а 4

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах $y = E_{\text{дес.кат}}$ от $x = E_{\text{НСІ}}$ по методу наименьших квадратов исходя из линейного уравнения $y = ax + b$

Параметры статистической обработки эксперимента	$E_{\text{дес. Ca}^{2+}}$	$E_{\text{дес. Mg}^{2+}}$
a	0.042	0.308
S_a	0.042	0.036
b	0.358	0.217
S_b	0.062	0.044
S_y	0.198	0.168
r^2	0.029	0.688
F	0.978	72.88
df	33	33
F_{κ}	4.139	4.139

ствии солевого фона — хлорида натрия (100 моль/м³) от единицы (табл. 3). Следовательно, заметное увеличение солевого фона внешнего раствора приводит как к нейтрализации основных групп сапонита, так и к увеличению загрязнения равновесного раствора десорбирующимися катионами жесткости.

Ответ на вопрос, какими из катионов жесткости преимущественно загрязняется обрабатываемая вода, содержит рис. 4, на котором представлены данные о десорбции катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в зависимости от количества поглощен-

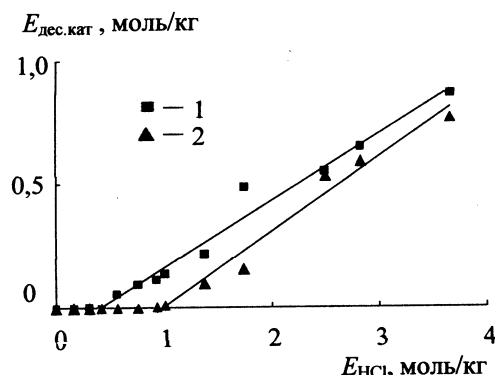


Рис. 5. Зависимости десорбции из сапонита катионов Fe^{3+} (1) и Al^{3+} (2) от количества прореагировавшей кислоты $E_{\text{НСІ}}$ в присутствии солевого фона — хлорида натрия 10 моль/м³.

ной кислоты $E_{\text{НСІ}}$. Видно, что тангенс угла наклона кривой 1 зависимости $E_{\text{кат. Ca}^{2+}}$ от $E_{\text{НСІ}}$ меньше, чем тангенс угла наклона для кривой 2 зависимости $E_{\text{кат. Mg}^{2+}}$ от $E_{\text{НСІ}}$ (табл. 4). Это подтверждает, что десорбция Ca^{2+} соляной кислотой происходит легче, чем Mg^{2+} . Причем катионы Ca^{2+} занимают обменные позиции, а катионы Mg^{2+} входят как в обменный комплекс, так и в структуру минерала, и за счет этого прочнее связаны с сапонитом [2–7].

На рис. 5 приведены зависимости $E_{\text{дес.кат}}$ от $E_{\text{НСІ}}$ для катионов Fe^{3+} и Al^{3+} , из которых следует, что существенная десорбция этих катионов происходит после полной десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} из руды сапонита (рис. 2, 4). Таким образом, загрязнение питьевой воды этими наиболее опасными для здоровья человека катионами при правильном применении сапонита для очистки питьевой воды исключено, поскольку ранее будут достигнуты предельно допустимые значения концентраций ионов жесткости. С другой стороны, такое обстоятельство значительно упрощает аналитический контроль процесса, поскольку необходим только контроль качества воды в отношении ионов жесткости.

ВЫВОДЫ. Полученные результаты в комплексе с изложенными в работе [1] позволяют проводить количественные расчеты в отношении загрязнения воды выделенными из сапонита катионами, поскольку дают возможность определить, сколько катионов при данных условиях (рН воды, содержание солей) может поступить в воду из единицы массы сорбента.

РЕЗЮМЕ. Досліджено залежності десорбції катіонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} із сапоніту Варварівського родовища (Хмельницька область, Україна) в залежності від кількості прореагованої соляної кислоти при різних сольових фонах у рівноважному розчині, що варіювалися додаванням хлориду натрію. Отримано дані стосовно питомої обмінної ємності сапоніту по OH^- -групам.

SUMMARY. Dependence Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} cations desorption from saponite (Ukraine, Varvarovsky deposit of the Khmelnytsk region) of hydrochloric acid amount with different salt content by adding sodium chloride in equilibrium solution was investigated. Saponite specific exchange capacity of OH^- -groups was determined.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dmitrenko Y.A., Mamchenko A.V.* // J. Water Chem. Technol. -2013. -**35**, № 1. -Р. 29—42.
2. *Polyakov V.E., Tarasevich Yu.I.* // Ibid. -2012. -**34**, № 1. -Р. 11—16.
3. *Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Косоруков А.А., Грицьук В.Е.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 2. -С. 95—99.
4. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
5. *Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Ivanova Z.G., Trifonova M.Y.* // J. Water Chem. Technol. -2011. -**33**, № 4. -С. 224—229.
6. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
7. *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. -Киев: Наук. думка, 2011.

Поступила 22.04.2013

Е.В.Рощина, С.В.Ельцов, Н.О.Мchedлов-Петросян**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЩЕЛОЧНОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ
БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕНОГО И МАЛАХИТОВОГО ЗЕЛЕНОГО
В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА**

При помощи спектрофотометрического метода исследовано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на константу скорости взаимодействия трифенилметановых катионных красителей бриллиантового зеленого и малахитового зеленого с ионом OH^- в водных растворах. Установлено, что константа скорости значительно изменяется даже при концентрациях ПАВ, существенно меньших критических концентраций мицеллообразования — снижается при малых добавках анионного додецилсульфата натрия и повышается в присутствии как катионного ПАВ бромида цетилтриметиламмония, так и неионного — Тритона X-100.

ВВЕДЕНИЕ. Скорость химических реакций, протекающих в растворах, зависит от многих факторов. Одним из них является присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их агрегатов [1]. Явление изменения скорости реакций в присутствии мицелл ПАВ часто называют мицеллярным катализом. Хотя такое название и не является вполне корректным, однако оно прочно закрепилось в научной литературе благодаря определенному сходству этого явления с механизмом действия ферментов [2]. Первыми системами, для которых исследовали влияние ПАВ на константу скорости, были реакции взаимодействия трифенилметановых красителей с гидроксид-ионом, называемые реакциями обесцвечивания [3]. Наибольшее число работ по кинетике обесцвечивания трифенилметановых красителей посвящено исследованию кристаллического фиолетового. Данный краситель широко представлен в кинетических исследованиях, в том числе и в мицеллярных системах [4]. Это обусловлено тем, что значение константы скорости его взаимодействия с OH^- оказалось наиболее удобным для проведения кинетического эксперимента со спектрофотометрическим контролем. Другими трифенилметановыми красителями, используемыми в подобных исследованиях, являются бриллиантовый зеленый (БЗ) и малахитовый зеленый (МЗ), однако число соответствующих работ гораздо меньше, чем для кристаллического фиолетового [5—9].

В настоящее время считается установленным, что влияние ПАВ на скорость реакций в

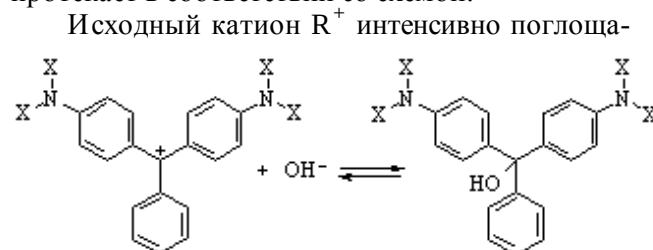
растворах в основном обусловлено следующими факторами [1]: связыванием реагентов мицеллами ПАВ, при этом свойства микроокружения молекул могут заметно отличаться от свойств водного раствора; концентрированием реагентов на поверхности мицелл и их ориентацией в слое Штерна; типом используемого ПАВ. Существенное влияние на скорость реакций в присутствии мицелл ПАВ могут оказывать добавки электролитов, однако работы, посвященные таким исследованиям для трифенилметановых красителей, в известной нам литературе отсутствуют.

Нами проведено исследование влияния ПАВ в широком диапазоне их концентраций на константы скорости реакций обесцвечивания БЗ и МЗ при 25 °С. Были использованы катионное, анионное и неионное ПАВ цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), додецилсульфат натрия (ДСН) и Тритон X100 (ТХ-100) соответственно. Влияние добавок индифферентной соли (NaBr) на константу скорости данных реакций исследовано в растворах, содержащих ДСН.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использованы красители из коллекции кафедры физической химии ХНУ им. В.Н.Каразина. Для приготовления растворов применяли ПАВ производства Sigma и Merk, не подвергавшиеся дополнительной очистке. Раствор гидроксида натрия готовили на основе воды, не содержащей углекислого газа: дистиллированную воду энергично кипятили на протяжении 40 мин, после чего закрывали колбу чистой резино-

вой пробкой и охлаждали. Затем в эту воду вносили водный насыщенный раствор NaOH в таком количестве, чтобы образовался раствор с концентрацией примерно $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Точную концентрацию раствора определяли титрованием по бифталату калия и адипиновой кислоте и хранили его защищенным от контакта с воздухом.

Кинетический эксперимент проведен при 25°C . Оптическое поглощение измеряли на спектрофотометре СФ-46 с термостатированной кюветой, точность поддержания температуры исследуемых растворов составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Рабочие концентрации красителей в исследуемых системах всегда были около $1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Взаимодействие бриллиантового зеленого ($\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$) и малахитового зеленого ($\text{X}=\text{CH}_3$) с ионом OH^- протекает в соответствии со схемой:



Известно, что в данных реакциях порядок по каждому реагенту равен единице. Но поскольку концентрация щелочи в растворах значительно превышает концентрацию красителя, их скорость может быть описана уравнением псевдопервого порядка:

$$-\frac{d[\text{R}^+]}{dt} = k[\text{R}^+][\text{OH}^-] = k'[\text{R}^+], \quad (1)$$

где $[\text{R}^+]$, $[\text{OH}^-]$ — текущие концентрации реагирующих ионов в растворе в момент времени t ; k , k' — константы скорости реакции второго и псевдопервого порядка; $k' = k[\text{OH}^-]$.

Из уравнения (1) следует, что

$$\ln[\text{R}^+]_0 - \ln[\text{R}^+] = k't, \quad (2)$$

где $[\text{R}^+]_0$ — начальная концентрация красителя в растворе.

Объединение уравнения (2) и закона Бугера–Ламберта–Бера дает:

$$\ln A_t = \ln A_0 - k't, \quad (3)$$

где A_t и A_0 — оптическое поглощение раствора в момент времени t и до начала реакции соответственно.

Как видно из уравнения (3), зависимость $\ln A_t$ является линейной функцией t . Эта линейность наблюдалась для всех полученных нами экспериментальных зависимостей A_t от времени, что дало возможность вначале рассчитать константу k' как угловой коэффициент прямой, а затем и значение k .

Значения константы скорости образования карбинола в воде, k_w , при концентрации NaOH $6.94 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ для БЗ и МЗ были найдены равными соответственно 0.69 и $0.87 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это качественно согласуется с литературными данными, полученными при других значениях pH и ионных силах [3, 5, 9].

На рис. 1 представлены зависимости констант скоростей реакций БЗ и МЗ с гидроксид-ионом от концентрации ЦТАБ и ТХ-100. Эти

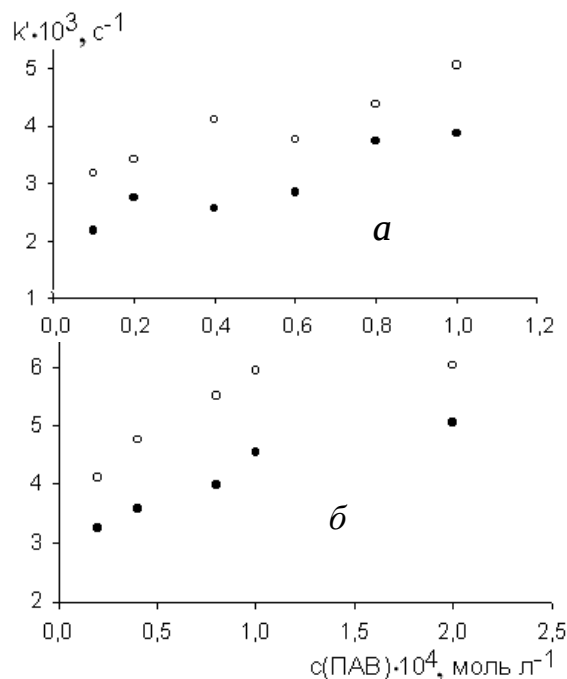


Рис. 1. Зависимости константы скорости реакции бриллиантового зеленого (а) и малахитового зеленого (б) с гидроксид-ионом от концентрации ТХ-100 (•) и ЦТАБ (○).

данные получены при pH 10 в боратном буферном растворе, содержащем тетраборат натрия и щелочь (ионная сила $0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). При концентрации ПАВ свыше $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается обесцвечивание рабочего раствора в момент его приготовления при перемешивании, что делает невозможным применение использованной нами экспериментальной методики.

На рис. 2 приведены зависимости констант скоростей реакций БЗ и МЗ с OH^- от концентрации ДСН в растворе, при концентрации щелочи, равной $6.94 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, что соответствует концентрационному значению $\text{pH} \approx 11.8$. Там же даны результаты в присутствии $0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ бромида натрия.

Анализ данных может быть проведен на основании следующих положений.

Реакции обесцвечивания МЗ и БЗ — это реакции между противоположно заряженными ионами R^+ и OH^- , поэтому снижение диэлектрической проницаемости локального микроокружения катиона красителя должно приводить к ускорению реакции [10].

Если скорость реакции при добавлении ПАВ изменяется, то это свидетельствует о связывании красителя с мономерами или агрегатами ПАВ; при этом протекают две параллельные реакции — в воде и в мицеллах, константы скорости которых различаются [1].

При связывании агрегатами ионного ПАВ катиона красителя последний локализуется в

поверхностном слое мицеллы; при увеличении концентрации ПАВ степень связывания красителя мицеллами возрастает [11].

Ионы OH^- распределяются между объемной фазой раствора и местом локализации катионов красителя в мицелле. В общем случае при равновесном распределении заряженных частиц между мицеллярной и водной фазами соотношение их концентраций в двух фазах определяется выражением [11]:

$$\frac{c_{i,m}}{c_{i,w}} = \frac{f_{i,w}}{f_{i,m}} \cdot \gamma_i \cdot \exp\left(-\frac{z_i F \Psi}{RT}\right), \quad (4)$$

где γ_i — коэффициент активности переноса частицы из воды в мицеллярную фазу; $f_{i,m}$ и $f_{i,w}$ — концентрационные коэффициенты активности частицы в мицеллярной и водной фазах соответственно; z_i — заряд распределяющейся частицы; Ψ — разность потенциалов фаз; T — абсолютная температура; F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная.

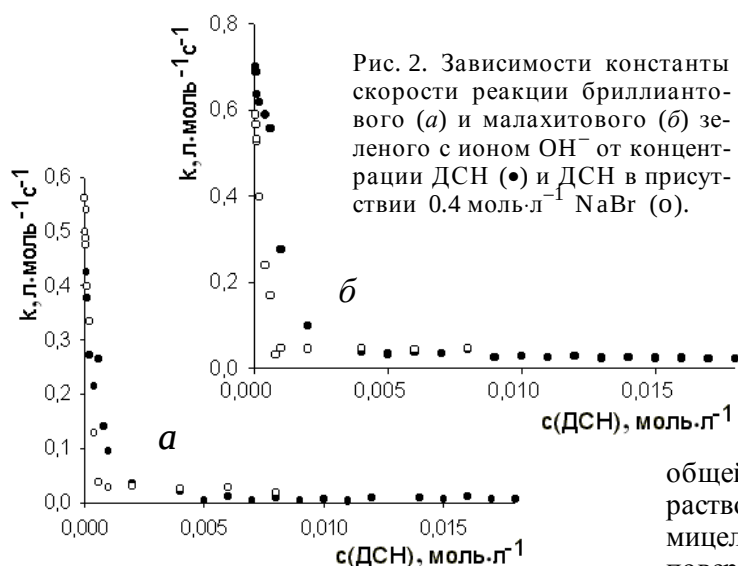
Пренебрегая ради упрощения строгостью, можно допустить, что соотношение концентрационных коэффициентов активности, а также коэффициент активности переноса ионов не зависят от типа ПАВ. Тогда будет выполняться соотношение:

$$\frac{[\text{OH}^-]_m}{[\text{OH}^-]_w} = A \cdot \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right), \quad (5)$$

$$\text{где } A = \frac{f_{\text{OH}^-}^w \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{f_{\text{OH}^-}^m} = \text{const.}$$

Из уравнения (5) следует, что в зависимости от знака заряда поверхности мицелл возможны три случая: 1) для мицелл неионного ПАВ $\Psi=0$ и $[\text{OH}^-]_m/[\text{OH}^-]_w=A$; 2) для мицелл анионного ПАВ $\Psi<0$ и $[\text{OH}^-]_m/[\text{OH}^-]_w<A$; 3) для мицелл катионного ПАВ $\Psi>0$ и $[\text{OH}^-]_m/[\text{OH}^-]_w>A$.

Таким образом, при постоянной общей концентрации гидроксид-ионов в растворе их концентрация на поверхности мицелл катионного ПАВ будет выше, а на поверхности мицелл анионного ПАВ — ниже,



по сравнению с их концентрацией на поверхности мицелл неионогенного ПАВ.

Очевидно, что связывание красителей мицеллами также определяется главным образом двумя факторами: гидрофобностью ионов R^+ и зарядом поверхности мицелл. В случае мицелл ДСН отрицательный заряд коллоидных агрегатов способствует связыванию катионов красителей, в случае ЦТАБ — затрудняет. Но ускорение реакции в присутствии катионного ПАВ говорит о том, что благодаря гидрофобности красителей взаимодействие красителя с ЦТАБ все же происходит и приводит к образованию агрегатов, содержащих как краситель, так и ПАВ.

Анализ влияния катионного и неионного ПАВ. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) ЦТАБ и ТХ-100 в воде при 25 °С составляют соответственно $9.2 \cdot 10^{-4}$ и $2.3 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹; при ионной силе 0.04 моль·л⁻¹ ККМ даже катионного ПАВ не ниже $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что добавление как ЦТАБ, так и ТХ-100 приводит к ускорению изучаемых реакций, причем этот эффект более выражен для ЦТАБ. Различие во влиянии этих двух ПАВ может быть объяснено предположительно тем, что эффективная концентрация ионов OH^- в области локализации красителей выше в случае агрегатов ЦТАБ, чем ТХ-100. Возрастание скорости процесса при увеличении концентрации ПАВ в растворе обусловлено возрастанием степени связывания красителя. Но в обоих случаях речь идет о существовании агрегатов до ККМ гомомицелл. Иными словами, налицо образование смешанных мицелл краситель—ПАВ.

Анализ спектров поглощения БЗ и МЗ при различных концентрациях ДСН. Значение ККМ ДСН составляет $8.3 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Спектры поглощения красителей в присутствии различных концентраций ДСН представлены на рис. 3.

Спектры поглощения БЗ и МЗ в растворах ДСН (рис. 3) носят типичный для подобных систем характер. В области концентраций ПАВ ниже ККМ образуются ассоциаты R^+ с анионами додецилсульфата, а затем — смешанные мицеллы $(R^+)_x(Na^+)_y(DS^-)_z$ с преобладанием поверхностно-активных катионов, и, в конечном счете — обычные мицеллы, так называемые гомомицеллы ДСН с адсорбированными на них ионами красителей, изолированными друг от

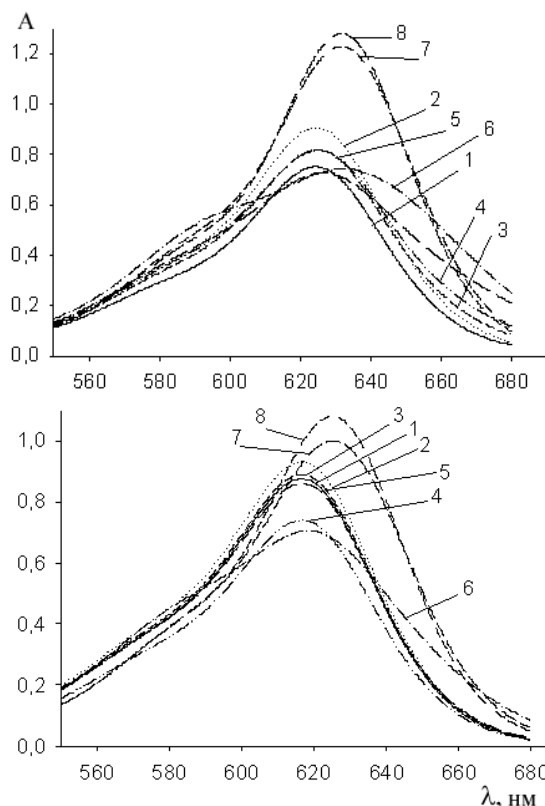
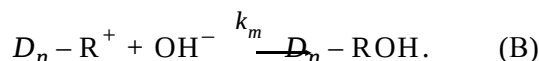
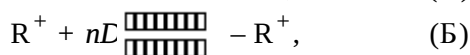


Рис. 3. Спектры поглощения БЗ (а) и МЗ (б) при различных концентрациях ДСН ($c \cdot 10^4$, моль·л⁻¹): 1 — 0.0; 2 — 0.4; 3 — 0.8; 4 — 1; 5 — 2; 6 — 10; 7 — 60; 8 — 100.

друга [11, 12]. Полоса поглощения вначале уширяется из-за множественности состояний ионов красителей и взаимодействия их хромофорных систем друг с другом, а при переходе к мицеллярным растворам наблюдается полоса красителя, претерпевшая сольватохромный эффект по сравнению со спектром в воде.

Анализ влияния анионного ПАВ на скорость реакций. Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что добавление ДСН приводит к резкому замедлению изучаемых реакций. Причем снижение констант скорости происходит в предмицеллярной области, а по достижении ККМ дальнейшие изменения практически отсутствуют. Интерпретация зависимости констант скорости реакций БЗ и МЗ от концентрации ДСН может быть проведена на основании модели мицеллярного катализа Пишкевича. Основные стадии механизма этой модели в приложении к изучаемым бимолекулярным реакциям представлены далее [13]:



Кинетический механизм взаимодействия красителя R^+ с ионом OH^- в растворе в присутствии ПАВ (D) включает три стадии. Стадия (А) отражает взаимодействие R^+ и OH^- в воде; k_w — константа скорости реакции второго порядка для этого процесса. Стадия (Б) соответствует равновесному связыванию субстрата с несколькими мономерами ПАВ (n) с образованием “каталитической мицеллы” ($D_n - R^+$); K_D — константа диссоциации каталитической мицеллы. Уравнение (В) отражает взаимодействие связанного каталитической мицеллой красителя с OH^- с образованием того же самого продукта; k_m — константа скорости реакции второго порядка, соответствующая этому процессу. Если начальная концентрация гидроксид-ионов много больше концентрации красителя, то наблюдаемая скорость образования продукта реакции будет определяться уравнением:

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_w[R^+][OH^-] + k_m[D_n - R^+][OH^-] = k_{obs}[R^+]_t[OH^-], \quad (6)$$

где k_{obs} — наблюдаемая константа скорости 2-го порядка; $[R^+]_t$ — общая концентрация красителя в растворе.

Поскольку

$$K_D = [R^+][D]^n/[D_n - R^+], \quad (7)$$

то, сокращая на $[OH^-]$ и преобразуя выражение, имеем:

$$k_{obs} = \frac{k_m[D]^n + k_w K_D}{K_D + [D]^n}. \quad (8)$$

В литературе имеются примеры использования модели Пишкевича для описания зависимости констант скорости БЗ и МЗ от концентрации различных ПАВ [5, 7, 9]. В данной работе уравнение (8) использовалось в линеаризованном виде:

$$\lg \frac{k_{obs} - k_w}{k_m - k_{obs}} = n \lg [D] - \lg K_D. \quad (9)$$

Для применения уравнения (9) необходимо предварительно определить величину константы скорости процесса в мицеллах. В качестве k_m взяты минимальные значения k_{obs} , полученные в эксперименте: 0.0028 моль·л⁻¹·с⁻¹ для БЗ и 0.0224 моль·л⁻¹·с⁻¹ для МЗ. Рассчитанные по уравнению (9) в диапазоне концентраций ДСН до 0.01 моль·л⁻¹ значения параметров n и K_D , а также коэффициенты корреляции приведены ниже.

Краситель	k_m , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	K_D , моль·л ⁻¹	n	r^2
МЗ	0.0224	$1 \cdot 10^{-5}$	1.4	0.86
БЗ	0.0028	$2 \cdot 10^{-5}$	1.1	0.72

Обращает на себя внимание очень низкое значение коэффициента корреляции, по-видимому, это связано с тем, что взаимодействие красителей с ПАВ не является строго стехиометрическим и значение n зависит от концентрации ПАВ в растворе. Это подтверждается характером спектров на рис. 3.

Анализ влияния анионного ПАВ в присутствии бромида натрия. Сравнение данных, полученных в отсутствие и присутствии соли (рис. 2), показывает, что добавление NaBr приводит к понижению константы скорости в области концентраций ДСН ниже ККМ гомомицелл и к увеличению — вблизи и выше ККМ.

В общем случае добавление солей к раствору ионного ПАВ приводит к снижению ККМ, в соответствии с известным уравнением [14]:

$$\lg KKM = -a \lg C_i + b, \quad (10)$$

где a и b — константы, зависящие от вида ПАВ и температуры; C_i — концентрация противоионов (в данном случае — ионов Na^+) в объемной фазе.

Так, при 25 °С ККМ додецилсульфата натрия в растворе, содержащем 0.4 моль·л⁻¹ хлорида натрия, составляет $5.2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ [14], что почти в 16 раз меньше, чем в бессолевой системе. Аналогично можно утверждать, что в растворе, содержащем 0.4 моль·л⁻¹ NaBr, образование агрегатов ПАВ начинается при гораздо меньших концентрациях, чем в отсутствие соли. Поэтому и снижение скорости обесцвечивания в предмицеллярной области концентраций в присутствии соли оказывается более выраженным.

При концентрациях ДСН, превышающих

ККМ, наличие в растворе фонового электролита будет вызывать экранирование поверхностного потенциала мицеллы и сжатие двойного электрического слоя. Это приводит к снижению абсолютного значения потенциала поверхности в месте локализации красителя и некоторому увеличению концентрации OH^- ионов в слое Штерна в соответствии с уравнением (5). Естественно, что последний эффект налагается на результаты во всей области существования мицелл в присутствии соли.

РЕЗЮМЕ. За допомогою спектрофотометричного методу досліджено вплив поверхнево-активних речовин (ПАР) на константу швидкості взаємодії трифенілметанових катіонних барвників брильянтового зеленого та малахітового зеленого з гідроксид-іоном у водних розчинах. Встановлено, що константа швидкості суттєво змінюється навіть при концентраціях ПАР, значно менших за критичні концентрації міцелюутворення: знижується при наявності малих добавок аніонної ПАР додецилсульфату натрію та зростає при наявності як катіонної ПАР броміда цетилтриметиламмонію, так і неіонної — Трітона X-100.

SUMMARY. The influence of surfactants on the rate of reaction of cationic triphenylmethane dyes brilliant green and malachite green with the hydroxide ion in aqueous solutions was studied using the spectrophotometric method. It was stated that the values of the rate constants change significantly even at surfactant concentrations well below the CMC. Namely, they decrease on

small additions of the anionic surfactant sodium dodecylsulfa te and increase in the presence of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide and nonionic Triton X-100.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khan M.N. Micellar catalysis. -Boca Raton: CRC Press, 2007.
2. Kunitake T., Shinkai S. // Adv. Phys. Org. Chem. -1980. -**17**. -P. 435—487.
3. Duynstee E.F.G., Grunwald E. // J. Amer. Chem. Soc. -1959. -**81**, № 17. -P. 4540—4542.
4. Garcia-Rio L., Leis J.R., Mejuto J.C. et al. // Langmuir. -2004. -**20**, № 3. -P. 606—613.
5. Owoyomi O., Jide I., Oladega S. et al. // Acta Chim. Slov. -2007. -**54**, № 2. -P. 370—374.
6. Oladega S., Owoyomi O., Oggunniyi A. // Ibid. -2008. -**55**, № 3. -P. 613—616.
7. Raducan A., Olteanu A., Puiu M., Oancea D. // Cent. Eur. J. Chem. -2008. -**6**, № 1. -P. 89—92.
8. Samiey B., Toosi A.R. // Bull. Korean Chem. Soc. -2009. -**30**, № 9. -P. 2051—2056.
9. Samiey B., Dargahi M.R. // Reac. Kinet. Mech. Cat. -2010. -**101**, № 1. -P. 25—39.
10. Connors K.A. Chemical kinetics. The study of reaction rates in solutions. -New York: VCH Publ., 1990.
11. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1459—1510.
12. Michean J.C., Zakharova G.V., Chibisov A.K. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2004. -**6**, № 9. -P. 2420—2425.
13. Piskiewicz D. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 5. -P. 1550—1557.
14. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd ed. -Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

Харьковский национальный университет
им. В.Н.Каразина

Поступила 24.07.2013

УДК 541.135

В.Д.Присяжный, Н.И.Глоба, В.А.Сирош**СОСТАВ СОЛЬ-СОЛЬВАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И УДЕЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ ПРИРОДНОГО ПИРИТА ***

Рассмотрена удельная емкость природного пирита и его обратимость в процессе циклирования в зависимости от состава соль-сольватных электролитов, включающих литиевую соль и апротонный растворитель класса линейных эфиров (глимов). Показано, что удельная электропроводность растворов и удельная емкость пирита зависят от природы аниона соли лития, ее концентрации и молекулярной массы глимового растворителя. Удельная емкость пирита уменьшается в ряду, в соответствии с которым степень диссоциации литиевой соли увеличивается. Повышению удельной емкости пирита способствует снижение концентрации соли лития и увеличение температуры в процессе заряда-разряда.

ВВЕДЕНИЕ. Высокие удельные характеристики пирита (FeS_2) наряду с относительно низкой ценой и экологической безопасностью позволяют считать его одним из наиболее эффективных электродных материалов для литиевых источников тока [1—5]. Основное внимание при исследовании обратимого циклирования FeS_2 направлено на определение зависимости между его удельной емкостью, ее стабильностью при циклировании и природой компонентов, входящих в состав электролита [6—8]. Состав электролитов, используемых в FeS_2 -ячейках, включает апротонный растворитель или смесь растворителей с одной из известных литиевых солей: литий перхлорат (LiClO_4), литий бис(трифторметан)сульфонимид ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), литий фтороборат (LiBF_4) или литий сульфонат трифторметан (LiSO_3CF_3). Концентрация соли в используемых электролитах, как правило, не превышает 1 М. Как показывает анализ литературных данных [6, 9, 10], природа аниона литиевой соли оказывает существенное влияние на значение удельной емкости FeS_2 и определяет ее устойчивость в процессе циклирования. Несмотря на значительное количество опубликованных данных, наиболее устойчивые удельные характеристики при циклировании FeS_2 были получены только в полимерных электролитах, работающих при температуре 120—140 °С [11—17]. Снижение удельной емкости FeS_2 в процессе циклирования свя-

зывают с образованием продуктов, в частности сульфидов и полисульфидов лития, электрохимические и химические свойства которых определяются составом электролитов. Это существенно влияет не только на процесс разряда на первом цикле, но и в основном определяет способность FeS_2 к дальнейшему циклированию.

Известно [18], что многие соли лития в смесях с глимовыми растворителями склонны к образованию соль-сольватных электролитов, в которых концентрация соли лития колеблется в интервале 0.33—0.5 мол. дол. Такие электролиты имеют относительно высокое значение удельной электропроводности, широкий интервал потенциалов электрохимической и термической стабильности [19]. В наших предыдущих работах [20] было показано, что характер процессов заряда-разряда электродных материалов в соль-сольватных электролитах существенно зависит от природы аниона литиевой соли и потенциала электродного материала.

В настоящей работе проанализировано влияние состава соль-сольватных электролитов, включающих литиевую соль и апротонный растворитель на основе линейных эфиров (глимы), на удельную емкость природного пирита при его циклировании в интервале температур 20—60 °С.

Поставленная задача обусловлена тем, что исследования электрохимического окисления-восстановления FeS_2 были проведены в условиях ли-

* Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины.

бо относительно высоких температур (120—140 °С) либо при комнатных температурах. Данные по циклированию FeS_2 в интервале 20—60 °С практически отсутствуют. Нет данных и по влиянию природы аниона литиевой соли на циклирование пирита в соль-сольватных электролитах, в которых практически весь растворитель участвует в сольватации катиона лития и аниона литиевой соли.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ. В исследованиях использовали FeS_2 с размером частиц менее 40 мкм. Кристаллы природного пирита измельчали в шаровой мельнице, а затем отбирали фракцию менее 40 мкм с помощью сит. Полученный порошок смешивали с ацетиленовой сажей и связующим Ф42Л в массовом соотношении компонентов 50:35:15 % мас.

Для электрохимических исследований использовали макеты элементов дисковой конструкции в габаритах 2016. Масса активного электродного материала в составе катода колебалась от 3.5 до 5 мг. В качестве анода применяли металлический литий.

Поскольку для соль-сольватных электролитов характерна достаточно высокая вязкость, катодную массу и сепаратор перед герметизацией пропитывали электролитом под вакуумом и сборку макетов осуществляли при температуре 50—60 °С. Для изготовления электролитов использовали соли лития LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (99.9 %, компания Aldrich) и LiClO_4 (Синбиаз). Соли сушили в вакууме при температуре 120 °С в течение 7–8 ч непосредственно перед их использованием. Перхлорат лития подвергали 2-кратной перекристаллизации из водного раствора, а затем сушили в вакууме в течение 20—24 ч при температуре 120 °С. Все соли хранили в герметичной таре в сухих боксах.

Для изготовления электролитов применяли апротонные растворители, относящиеся к классу линейных эфиров: 1,2-диметоксиэтан (МГ) компании Синбиаз (99.5 %); диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДГ) (99.5 %); диметиловый эфир полиэтиленгликоля с молекулярной массой 200 (ПЕГ) и диэтиловый эфир тетраэтиленгликоля (ТГ) (99 %) компании Aldrich.

Приготовление электролитов и их хранение осуществляли, используя сухие перчаточные боксы. Изготовленные макетные образцы элементов дисковой конструкции 2016 исследовали в

режиме гальваностатического циклирования на модулях УЗР-0,03-10 (Россия). Температуру в процессе исследований поддерживали с помощью хладотермостата (Украина).

Удельную электропроводность электролитов определяли в двухэлектродных ячейках с плоско-параллельными платиновыми электродами методом электродного импеданса (Импедансметр Z2000, Россия). Постоянную ячеек устанавливали, используя 0.1 н. раствор KCl .

Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа Superprobe-733 (JEOL, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Удельная электропроводность растворов электролитов при температуре 25 и 60 °С и значение удельной емкости FeS_2 при температуре 25 °С на первом цикле приведены в табл. 1. Представленные результаты отображают достаточно существенную зависимость между удельной емкостью FeS_2 (Q) и составом электролита. В электролитах состава ТГ—соль лития (LiAn) значение Q на первом цикле разряда снижается в ряду $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 < \text{LiClO}_4 < \text{LiBF}_4 < \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. При этом удельная электропроводность растворов ТГ— LiAn в представленном ряду солей возрастает, то есть увеличение удельной электропроводности электролита ведет к снижению удельной емкости пирита на первом цикле. Типичные разряд-заряд-

Т а б л и ц а 1

Значения удельной электропроводности (σ) соль-сольватных электролитов и удельной емкости (Q) FeS_2 на первом цикле

Состав электролита	σ , мСм/см		Q , мАч/г
	25 °С	60 °С	25 °С
ТГ– LiCF_3SO_3 (0.4 м.д.)	0.53	1.84	750
ТГ– LiClO_4 (0.4 м.д.)	0.77	3.35	706
ТГ– LiBF_4 (0.4 м.д.)	1.02	3.3	660
ТГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.5 м.д.)	1.65	7.9	154
ТГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.18 м.д.)	2.70	6.6	750
МГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.33 м.д.)	3.08	10.1	780
ДГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.2 м.д.)	7.52	14.83	750
ДГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.)	0.43	2.42	20
ПЕГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.д.)	0.42	2.25	20
ДГ– LiCF_3SO_3 (0.33 м.д.)	1.74	3.57	620

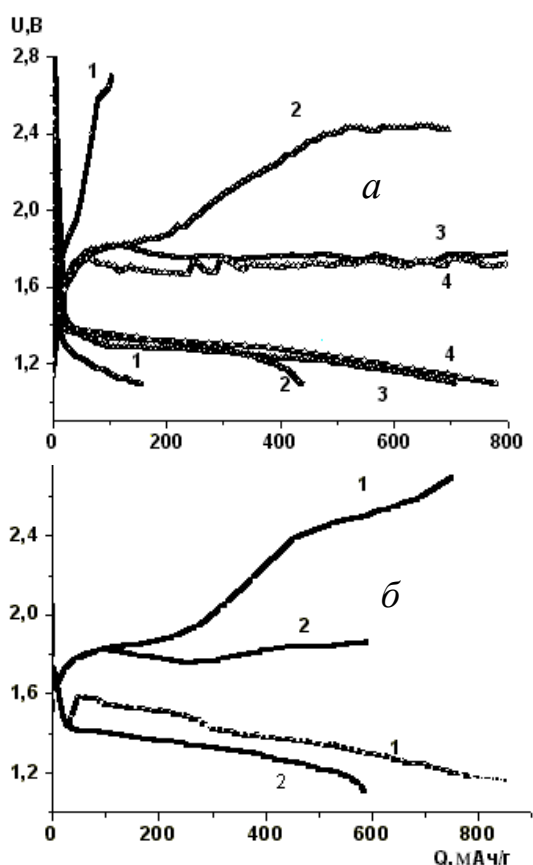


Рис. 1. Кривые первого цикла разряда-заряда FeS_2 . Состав электролитов: *a* — 1 — ТГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.5 м.д.); 2 — ТГ— LiClO_4 (0.4 м.д.); 3 — ТГ— LiBF_4 (0.4 м.д.); 4 — ТГ— LiCF_3SO_3 (0.4 м.д.), $t = 25^\circ\text{C}$, $i = 100 \text{ мкА/см}^2$; *б* — 1 — ДГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.д.), $t = 60^\circ\text{C}$, $i = 200 \text{ мкА/см}^2$; 2 — ТГ— LiCF_3SO_3 (0.33 м.д.), $t = 25^\circ\text{C}$, $i = 100 \text{ мкА/см}^2$.

ные кривые, полученные в растворах ТГ— LiAn в зависимости от природы аниона литиевой соли при температуре 25°C , показаны на рис. 1, *a*. Как следует из представленных зависимостей, во всех исследуемых электролитах, кроме электролита, в состав которого входит соль $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, зарядная кривая характеризуется “зависанием” напряжения, когда его значение достигает примерно 1.7—1.8 В. В результате емкость заряда существенно превышает емкость разряда. Это приводит к достаточно быстрому снижению Q при циклировании.

Исследования, проведенные в электролитах, включающих смеси диглима и соли LiCF_3SO_3 или $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, также показали, что удель-

ная емкость пирита существенно зависит от природы литиевой соли (рис. 1, *б*). Удельная емкость FeS_2 в электролите ДГ— LiCF_3SO_3 (0.33 м.д.) составила примерно 600 мАч/г (на первом цикле). В электролите ДГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.д.) значение удельной емкости не превышало 10—20 мАч/г при 25°C . Увеличение температуры до 60°C привело к росту Q до 800 мАч/г (рис. 2, *a*). При заряде FeS_2 в электролите ДГ— LiCF_3SO_3 (0.33 м.д.) наблюдалось “зависание” напряжения на зарядной площадке, соответствующей напряжению 1.7—1.8 В. В результате это приводило к достаточно быстрому снижению удельной емкости на следующих циклах, что аналогично данным, полученным в электролитах на основе тетраглима.

По данным авторов работ [2, 3], на первом

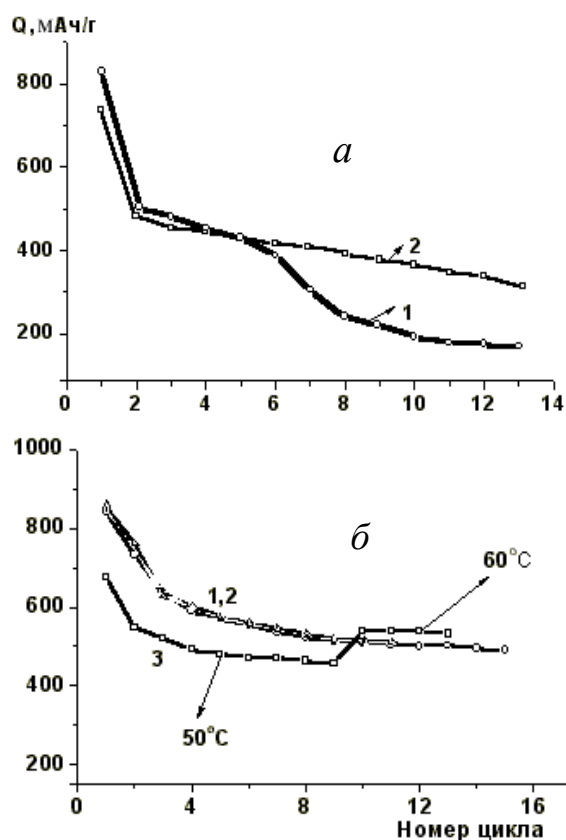
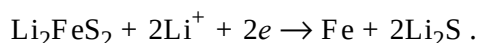
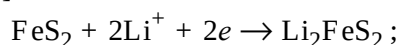


Рис. 2. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла. Состав электролитов: *a* — 1 — ДГ— LiImid (0.2 м.д.); 2 — ТГ— LiImid (0.18 м.д.), $t = 25^\circ\text{C}$; *б* — 1 — ДГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.д.); 2 — ПЭГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.д.); 3 — ТГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.5 м.д.), $t = 60^\circ\text{C}$, $i = 200 \text{ мкА/см}^2$.

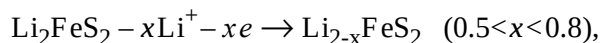
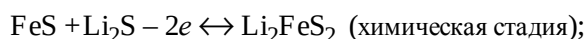
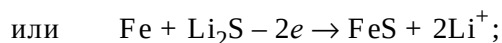
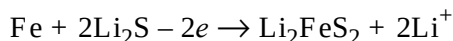
цикле разряда пирита происходят его как структурные, так и химические изменения и FeS_2 факто перестает существовать. В результате электрохимические процессы, протекающие при циклировании, в основном связаны с электрохимическими превращениями Li_2S как одного из продуктов, образующихся при разряде.

Исходя из известных данных, приведенных в литературных источниках, процесс разряда пирита протекает в соответствии с реакциями, которые представлены следующими уравнениями [21, 22]:



В соответствии с этими реакциями продуктами разряда с участием 4 электронов являются Li_2S и Fe .

При заряде не происходит образования исходных соединений со структурой пирита, и для процесса заряда предложены следующие основные уравнения реакций:



В качестве промежуточного продукта на первой зарядной площадке (при напряжении заряда примерно 1.7—1.8 В образуется Li_2FeS_2 , наличие которого подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии [13, 23—25]. Для Li_2FeS_2 характерна склонность к реакции диспропорционирования, в результате которой образуются Li_2S и FeS . Дальнейший заряд сопровождается образованием различных форм полисульфидов и элементарной серы [13, 21]. Этим процессам отвечают площадки с напряжением 2.1—2.4 В и их характер близок к тем, которые свойственны серному электроду [26].

Исходя из представленных механизмов разряда и заряда, можно заключить, что в обеспечении эффективного циклирования существенную роль играют электрохимические превращения с участием сульфидов или полисульфидов. Наличие этих соединений способно изменять как сво-

йства приэлектродного слоя электролита, так состав и структуру электрода. Поэтому они во многом определяют дальнейшую электрохимическую активность FeS_2 , так как процессы электрохимического окисления—восстановления происходят непосредственно с их участием.

Природа аниона литиевой соли может существенно влиять как на процесс образования, так и на растворимость полисульфидов лития. Это связано с тем, что процесс ассоциации Li_2S определяется не только природой апротонного растворителя, но и наличием в электролите соли, обеспечивающей электропроводность электролитов, ее концентрацией и степенью диссоциации [27—29]. В соответствии с данными работы [18] по степени диссоциации соли лития располагаются в следующем ряду:



Примерно в такой же последовательности увеличивается значение удельной емкости пирита, полученное нами на первом цикле разряда, то есть чем ниже константа диссоциации литиевой соли, тем выше удельная емкость пирита (табл. 1).

Влияние природы литиевой соли на физико-химические свойства продуктов заряда—разряда становится еще более очевидным в соль-сольватных электролитах.

Зависимость удельной емкости пирита от концентрации соли $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiImid) определена нами в растворах на основе тетраглима и диглима. Уменьшение концентрации LiImid в составе электролитов ТГ— LiImid с 0.5 до 0.18 м.д. и ДГ— LiImid с 0.44 до 0.2 м.д. приводит к существенному росту удельной емкости (рис. 2, а). Однако если в соль-сольватных электролитах (ТГ— LiImid с 0.5 м.д. соли и ДГ— LiImid с 0.44 м.д. соли) удельная емкость при температуре 60 °С в процессе циклирования изменяется незначительно (рис. 2, б), то в растворе ДГ— LiImid с 0.2 м.д. соли удельная емкость существенно снижается уже после 5—6 циклов (рис. 2, а). Зависимости удельной емкости от температуры в процессе заряда—разряда показаны на рис. 3.

Методом электронной микроскопии и электронного микроанализа были определены изменения, происходящие с электродными массами после циклирования в электролитах, содержащих ДГ— LiImid (0.2 м.д.) и ДГ— LiImid (0.44

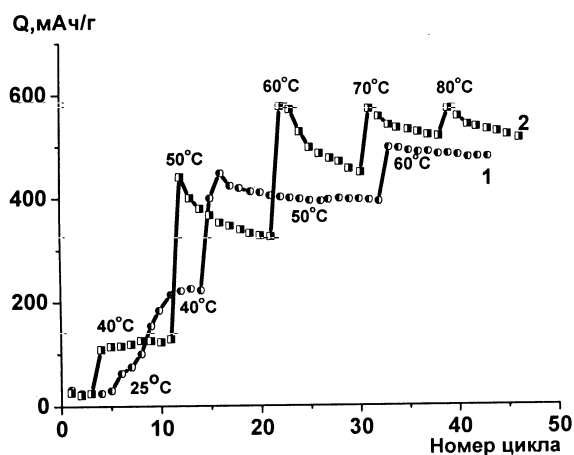


Рис. 3. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла и изменения температуры. Составы электролитов: 1 – ДГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.д.); 2 – ПЭГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.д.); 3 – ТГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.5 м.д.); $i = 200 \text{ мкА/см}^2$.

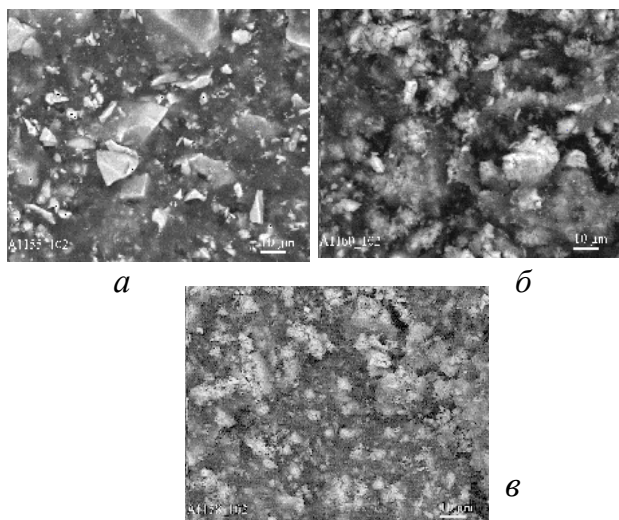


Рис. 4. ТЭМ-спектроскопия электродов, включающих 80 % природного пирита, нанесенного на медную фольгу: а — до циклирования; б — после циклирования в электролите состава ДГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.44 м.д.); в — после циклирования в электролите состава ДГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (0.2 м.д.); $t = 60^\circ\text{C}$, $i = 200 \text{ мкА/см}^2$.

м.д.). На рис. 4 показаны изменения, которые происходят на электродной поверхности в процессе циклирования электродов, содержащих в составе электродной массы 80 % природного пирита, нанесенного на медную фольгу.

Данные электронной микроскопии (рис. 4, а), полученные на электродах с исходным пиритом,

показывают наличие относительно больших по размеру частиц пирита, окруженных мелкодисперсными частицами сажи, используемой в качестве электропроводной добавки. После циклирования внешний вид электродов существенно изменяется. Они содержат мелкодисперсное железо, количество которого зависит от концентрации соли в составе электролита (рис. 4, б и в).

Существующие отличия в характере продуктов циклирования также подтверждаются относительными изменениями в значениях пиков, отвечающих железу и сере, которые определены на основании электронного микроанализа (табл. 2). В соответствии с данными таблицы соотношение пиков железа и серы в исходном электроде составляет 2.32, что близко к их теоретическому соотношению в соединении FeS_2 .

Т а б л и ц а 2

Данные рентгенофлуоресцентного анализа FeS_2 электродов до и после циклирования

Условия циклирования	Интенсивность пика		Fe : S
	Fe	S	
Исходный пирит	2498	1076	2.32
ДГ–LiImid (0.44 м.д.) *	1999	472	4.23
ДГ–LiImid (0.2 м.д.) *	1440	212	5.38

* После 8 циклов заряда–разряда в указанном электролите.

Это соотношение существенно повышается для электродов, участвующих в циклировании. В электролите ДГ–LiImid (0.44 м.д.) оно равно 4.23, а в электролите ДГ–LiImid (0.2 м.д.) выше и составляет 5.38. Рост соотношения железо : сера свидетельствует о существенном изменении состава исходного электрода и, в частности, об уменьшении содержания серы.

Заряд–разрядные кривые, полученные для этих электродов, представлены на рис. 5, а. В электролите ДГ–LiImid (0.2 м.д.) характер разряд–зарядных кривых при циклировании существенно изменяется (рис. 5, б). Величина площадок разрядного напряжения, а, следовательно, и величина разрядной емкости существенно уменьшается и составляет на 8 цикле 120 мАч/г. При аналогичных условиях циклирования характер кривых заряда–разряда в электролите ДГ–LiImid (0.44 м.д.) изменяется незначительно. Это согла-

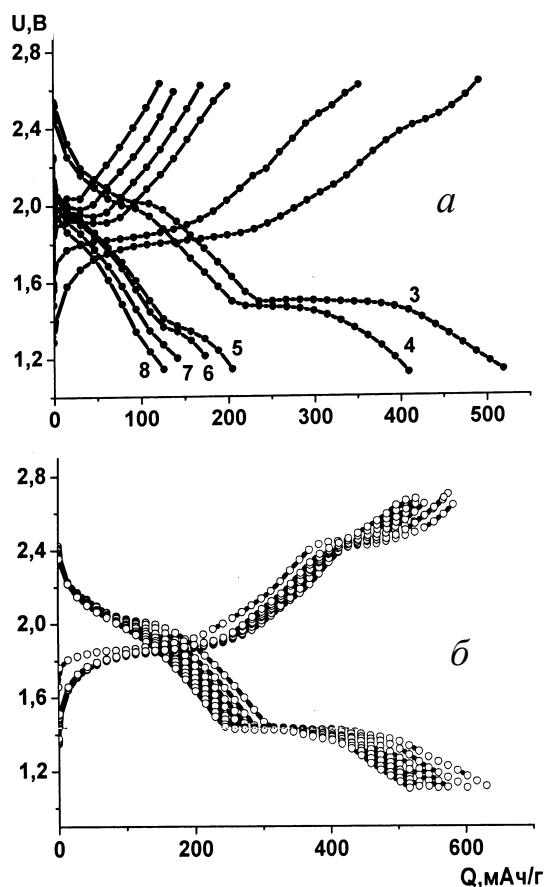


Рис. 5. Разряд-зарядные характеристики ячеек Li-FeS₂. Состав электролита: а — ДГ-LiN(CF₃SO₂)₂ (0.44 м.д.); б — ДГ-LiN(CF₃SO₂)₂ (0.2 м.д.); $t = 60^\circ\text{C}$, $i = 200 \text{ мкА/см}^2$.

суется с небольшими изменениями емкости, значение которой на 8 цикле составляет 520 мАч/г.

ВЫВОДЫ. На основании результатов гальваностатического циклирования макетных образцов ячеек Li-FeS₂ определена удельная емкость природного пирита и его обратимость в процессе циклирования в соль-сольватных электролитах, включающих соль лития и глимовый растворитель. Показано, что удельная электропроводность растворов электролитов зависит от природы аниона и концентрации соли лития, а также от молекулярной массы глимового растворителя. В растворах, состоящих из смеси тетраглима и литиевой соли, удельная емкость пирита уменьшается в ряду, в соответствии с которым степень диссоциации литиевой соли увели-

чивается. Аналогичная зависимость получена и для растворов на основе диглима. Однако обратимая емкость пирита в процессе циклирования в электролитах, содержащих в качестве электропроводной добавки соли LiCF₃SO₃, LiBF₄, LiClO₄, является очень низкой. Это связано с отсутствием увеличения напряжения выше 1.7—1.8 В и может быть обусловлено реакцией диспропорционирования, которая характерна для Li₂FeS₂. При комнатных температурах наиболее низкая удельная емкость получена в электролитах, содержащих 0.44 мол. дол. бис(трифторметан)сульфонимид лития в качестве электропроводной добавки. Повышению удельной емкости пирита в электролитах на основе смесей с LiN(CF₃SO₂)₂ способствует снижение концентрации соли и повышение температуры циклирования. При этом как в растворах на основе тетраглима, так и на основе диглима и полиэтиленгликоля удельная емкость пирита в процессе циклирования при температуре 60 °С составляет примерно 550—500 мАч/г.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто вплив складу соль-сольватних електролітів на основі сумішей глимових розчинників з літійовими солями на питомі характеристики природного піриту та зворотність його питомої ємності при циклуванні. Показано, що питома електропровідність електролітів та питома ємність піриту знаходяться в залежності від природи аніону солі літію, її концентрації та молекулярної маси розчинника. Питома ємність піриту зменшується у відповідності зі зростанням ступеня дисоціації солі літію. Підвищенню питомої ємності піриту при циклуванні до 550—500 мАч/г в електролітах на основі сумішей з LiN(CF₃SO₂)₂ сприяє зниження концентрації солі та збільшення температури циклування.

SUMMARY. Dependence of specific capacity of natural pyrite and its reversibility during cycling has been investigated in salt-solvate electrolytes based on mixtures of liner ether (glym) and lithium salts. It has been shown that conductivity of solvents and specific capacity of pyrite are determined by both the nature of salt and its concentration, and also depends on the molecular mass of the solvent. Specific capacity of the pyrite cathode decreases, with increasing of the dissociation degree of the lithium salt. The increase of the pyrite specific capacity up to 550—500 mAh/g promotes by reducing the salt concentration and temperature increase during charge-discharge process.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Henriksen G.L., Vissers D.R., Chilenskas A.A.* // J. Power Sourc. -1995. -**54**. -P. 134—137.
2. *Ardel G., Golodnitsky D., Freedman M. et al.* // Ibid. -2002. -**110**. -P. 52—162.
3. *Montoro L.A., Rosolen J.M.* // Solid State Ionics. -2003. -**159**. -P. 233—240.
4. *Полищук Ю.В., Максюта И.М., Шембель Е.М. et al.* // Электрохимическая энергетика. -2008. -**8**, № 1. -С. 12—19.
5. *Zhang D., Tu J.P., Xiang J.Y., Qiao Y.Q.* // Electrochim. Acta. -2011. -**56**. -P. 9980—9985.
6. *Strauss E., Ardel G., Livshits V. et al.* // J. Power Sourc. -2000. -**88**. -P. 206—218.
7. *Choi J.-W., Cheruvally G., Ahn H.-J. et al.* // Ibid. -2006. -**163**. -P. 158—165.
8. *Банник Н.Г.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Дніпропетровськ, 2007.
9. *Полищук Ю.В.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Дніпропетровськ, 2002.
10. *Choi J.-W., Cheruvally G., Shin Y.-J. et al.* // Solid State Phenomena. -2007. -**124—126**. -P. 971—974.
11. *Peled E., Golodnitsky D., Ardel G. et al.* // J. Power Sourc. -1995. -**54**. -P. 496—500.
12. *Peled E., Golodnitsky D., Strauss E. et al.* // Electrochim. Acta. -1998. -**43**, № 10—11. -P. 1593—1599.
13. *Golodnitsky D., Peled E.* // Ibid. -1999. -**45**. -P. 335—350.
14. *Strauss E., Golodnitsky D., Peled E.* // Ibid. -2000. -**45**. -P. 1519—1525.
15. *Strauss E., Golodnitsky D., Peled E.* // J. Solid State Electrochem. -2002. -**6**. -P. 468—474.
16. *Strauss E., Golodnitsky D., Freedman K. et al.* // J. Power Sourc. -2003. -**115**. -P. 323—331.
17. *Peled E., Golodnitsky D.* Tel Aviv: School of Chemistry, Tel Aviv University, 2004. -P. 58.
18. *Henderson W.A.* // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**. -P. 13177—13183.
19. *Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Потапенко А.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 6. -С. 101—104.
20. *Глоба Н.И., Потапенко А.В., Присяжный В.Д. и др.* // Там же. -2010. -**76**, № 10. -С. 101—104.
21. *Montoro L.A., Rosolen J.M., Shin J.H., Passerini S.* // Electrochim. Acta. -2004. -**49**. -P. 3419—3427.
22. *Shao-Horn Y., Osmialowski S., Horn Q.C.* // J. Electrochemical Soc. -2002. -**149**, № 12. -P. A1547—A1555.
23. *Fong R., Dahn J.R., Jones C.H.W.* // Ibid. -1989. -**136**, № 11. -P. 3206—3210.
24. *Brec R., Prouzet E., Ouvrard G.* // J. Power Sourc. -1989. -**26**. -P. 325—332.
25. *Jones C.H.W., Kovacs P.E., Sharma R.D., McMillan R.S.* // J. Phys. Chem. -1991. -**95**. -P. 774—779.
26. *Колосницын В.С., Карасева Е.В.* // Электрохимия. -2008. -**44**, № 5. -С. 548—552.
27. *Колосницын В.С., Карасева Е.В., Иванов А.Л.* // Там же. -2008. -**44**, № 5. -С. 609—614.
28. *Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Шеина Л.В.* // Башкир. хим. журн. -2009. -**16**, № 3. -С. 157—161.
29. *Шеина Л.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2009.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев

Поступила 03.06.2013

АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА В СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Методом циклической вольтамперометрии исследованы кинетика и механизм формирования анодного многофазового металлоокисного слоя свинца с электронной проводимостью. Рассмотрено электрохимическое взаимодействие окисных форм свинца с промежуточными продуктами окисления воды. Спектрофотометрическим методом изучена система Pb^0-PbSO_4 . Установлено, что при контакте металлического свинца с ионами Pb^{2+} в сернокислых растворах образуются интермедиа Pb^+ , характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полосы в области $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

ВВЕДЕНИЕ. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам свинец высокой чистоты и его соединения широко применяются в различных областях науки и техники [1]. Значительное количество свинца используют для производства аккумуляторов, а также нерастворимых многокомпонентных свинцовых анодов для электрохимического извлечения цинка, марганца, кадмия, и других цветных металлов из растворов [2]. Свинец применяют в электротехнической промышленности для получения сверхпроводников состава $Bi_{1.7}Pb_{0.4}Sr_{2-x}Vb_xCa_{1.1}Cu_{2.1}O_y$ [3] и $Pb_{0.94}Ba_{0.06}Sc_{0.5}Nb_{0.5}V_{0.3}$ [4]. Халькогениды свинца PbS , $PbSe$, $PbTe$ и твердые растворы на их основе $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$, $(Pb_{0.9}Sn_{0.1})_{1-x} \cdot xSe_x$, $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$, $Pb_{1-x}Cd_xS$ и другие проявляют свойства полупроводников, фотосопротивлений и их широко используют в оптоэлектронике и приборостроении [5]. Свинец имеет малое сечение захвата тепловых нейтронов. Это свойство делает его идеальным материалом для изготовления теплоносителей ядерных реакторов на быстрых нейтронах [6, 7].

Композиционные материалы на основе диоксида свинца находят широкое применение в качестве электродного материала для разрушения органических и неорганических соединений загрязнителей водных бассейнов [8, 9]. Диоксид свинца является одним из перспективных и широко применяемых на практике электрокатализаторов [10] с большим ресурсом работы для электрохимического рециклинга токсичных органических веществ, в частности, 4-хлорфенола, где требуются аноды с высоким перенапряже-

нием кислорода. Наиболее перспективным для этой цели является диоксид свинца, синтезированный электрохимическим методом.

Известно, что при катодной поляризации свинца в сернокислых электролитах в катодном пространстве наблюдается выделение металлического порошка. Этот процесс наблюдается не только на свинце, но и на олове, индии, висмуте, мышьяке, сурьме и других металлах. Дезинтеграцию — распыление свинца в щелочных растворах — можно объяснить тем, что он образует с выделившимся на катоде щелочным металлом интерметаллическое соединение, которое разлагается водой с образованием мелкодисперсного свинца. Некоторые авторы поставили под сомнение образование интерметаллических соединений как причину катодного распыления, поскольку в кислых растворах щелочные металлы интенсивно взаимодействуют с водой и кислотами [1]. Ряд исследователей выдвинули иное объяснение процесса дезинтеграции: образование и разложение не интерметаллических соединений, а гидридов свинца PbH_4 , PbH_2 , PbH и интермедиа Pb^+ , Pb^{3+} [1].

Цель данной работы — изучение электрохимических процессов, протекающих на свинцовом электроде в системе $Pb^0-PbO_{n(1.2)}PbSO_4$ при анодной и катодной поляризации в водных сернокислых растворах, а также низших соединений свинца (Pb^+), образующихся в приэлектродном слое в процессе электролиза.

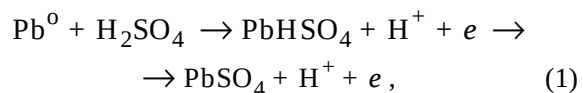
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Электрохимическое поведение свинца и его продуктов окисления Pb^+ , PbO , PbO_2 изучали методом

циклической вольтамперометрии в растворах серной кислоты. Эксперименты проводили в термостатируемой герметической трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для предотвращения проникновения кислорода в ячейку использовали жидкий галлий-индиевый затвор с температурой плавления 16 °С. Катодное пространство и электроды очищали от растворенного кислорода продуванием высокочистого аргона в течение 30 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с помощью термостата U-3 с точностью 0.5 °С. Электролит перемешивали, используя магнитную мешалку. Потенциал свинцового электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М 3.1 в насыщенном растворе KCl. Для устранения экранирования к поверхности исследуемого электрода подвели капилляр Луггина. Вольтамперометрические исследования проводили на потенциостате IPC-PRO (максимальный выходной ток 1 А, диапазон регулируемых потенциалов электрода 4 В). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Рабочим электродом служила пластинка металлического свинца чистотой С-0000 с площадью 1 см². Перед экспериментом рабочий электрод промывали этиловым спиртом и тридистиллятом воды. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка площадью 10 см². Вольтамперограммы снимали от стационарного потенциала свинцового электрода до потенциала выделения кислорода на диоксиде свинца (PbO₂) $E^0 = 2.48$ В и до потенциала выделения водорода $E^0 = -1.35$ В.

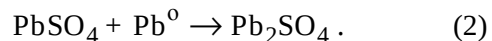
Простые качественные и количественные химические методы изучения элементарного состава химического соединения не всегда дают полную информацию о поведении химического соединения. Известные физические методы позволяют получать информацию исходя из характера электромагнитного излучения, прошедшего через исследуемое соединение, полученное непосредственно на электроде и находящееся в определенном агрегатном состоянии. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Specord M-80 в спектральной области 2000—200 см⁻¹. Исследуемое вещество и KBr тщательно перемешивали, растирали и прессовали в изложнице в форме правильного диска.

Образование соединений свинца низших степеней окисления (Pb⁺) на границе раздела Pb⁰—H₂SO₄ исследовали также с помощью электронной спектроскопии, которая позволяет по изменению интенсивности поглощения света, непосредственно в процессе образования реакционно-активных соединений, регистрировать изменение состава без отбора проб, не нарушая концентрацию изучаемой системы. Метод позволяет идентифицировать продукты реакции, которые нельзя выделить из реакционной среды в силу их высокой реакционной способности. Эксперименты выполняли на приборе Specord UV-VIS в герметичной кварцевой кювете с плоскопараллельными окнами и длиной оптического пути 1 см. Кинетику образования ионов Pb⁺ изучали по поглощению света раствором заданного состава при погружении в него свинцовой пластинки площадью 2 см². Луч света пропускали по поверхности пластинки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При изучении кинетики и механизма анодных и катодных реакций на свинцовых электродах в сернокислых электролитах на вольтамперограммах фиксировали прямой и обратный ход поляризационных кривых. Типичные циклические вольтамперные кривые для свинцового электрода в растворах серной кислоты приведены на рис. 1. Полученные кривые содержат характерные пики, соответствующие электрохимическим процессам, протекающим на свинцовом электроде при поляризации в серной кислоте. Известно, что в условиях анодной поляризации поверхность свинца покрывается слоем электропроводного PbO₂. Этот устойчивый слой толщиной до 0.05 мкм определяет свойства электрода Pb—PbO₂. При сдвиге потенциала в анодную сторону от значения равновесного потенциала на вольтамперной кривой регистрируется участок $g-e$, при потенциалах которого протекает процесс образования PbO—PbO₂ и PbSO₄. Образование PbO возможно как в результате стадийного электрохимического окисления свинца:



так и химического взаимодействия по реакции репропорционирования:



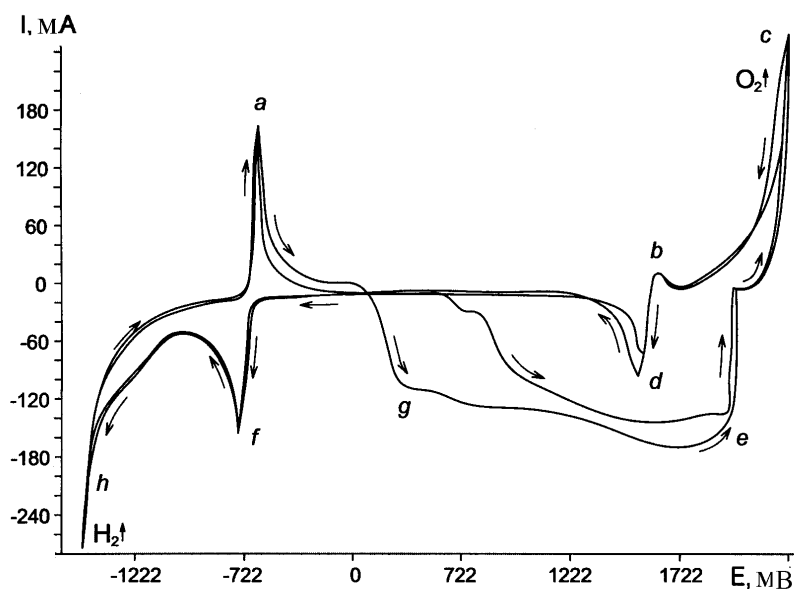
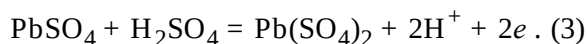


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, снятые на свинцовом электроде в 2 н. H_2SO_4 .

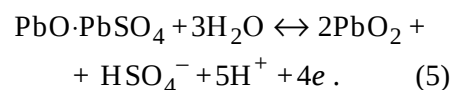
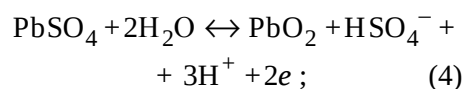
Также возможно окисление свинца до четырехвалентного состояния по реакции:



Отдельные кристаллы сульфата свинца PbSO_4 и $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ имеют размеры от 0.1 до 10 мкм. При толщине от 0.1 до нескольких микрон сульфатные слои становятся непроницаемыми для ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- . Произведение растворимости (ПР) PbSO_4 составляет $1.61 \cdot 10^{-8}$ [11,12], поэтому становится термодинамически возможным существование на аноде кристаллов сульфата свинца. Поверхностная фаза PbSO_4 может образовываться при достижении кристаллического пресыщения приэлектродного слоя по отношению к растворимости PbSO_4 (L_{PbSO_4}). Известно, что вначале на поверхности свинцового электрода образуется не плотный, а пористый слой сульфата. Между его кристаллами имеются поры, проницаемые для электролита и обеспечивающие электролитическое протекание тока к металлу. Плотность тока при этом, благодаря градиенту концентраций ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} , растет. Со временем размеры пор уменьшаются и пленка PbSO_4 пассивирует анод.

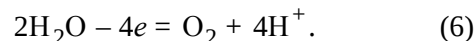
Низкое значение анодного тока в пассивной области связано с затруднением доставки разряжающихся ионов через слой PbSO_4 . Об-

разование пассивирующего слоя на участке $g-e$ протекает в области потенциалов от 0.5 до 1.72 В. Преимущественно по межкристаллитным границам к металлу проникает вода, вследствие чего на поверхности свинца под слоем PbSO_4 образуется подслоем PbO_2 [13]. Межфазный слой становится двухфазным: Pb-PbO_2 и Pb-PbSO_4 . Согласно полученным результатам, электрохимическим реакциям окисления соединений свинца (PbSO_4 , $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$), соответствуют области потенциалов E^0 1.68 и 1.72 В.

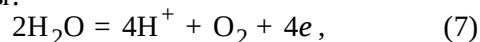


На восходящей кривой c (рис. 1) наблюдается совместный процесс образования PbO_2 и выделения кислорода.

В зависимости от состава электролита выделение кислорода при анодной поляризации может протекать различными путями. В кислых растворах разряду подвергаются молекулы воды:



В концентрированных растворах кислородсодержащих кислот в реакции выделения кислорода при высоких плотностях тока могут принимать участие анионы кислоты. В сернокислом электролите, как следует из рис. 1, выделение кислорода сопровождается разрядом молекул воды:



а также перекиси водорода:



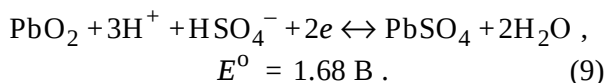
Образование пероксида протекает при потенциалах на электроде $E_i = 1.72-1.78$ В [14]. Кислород выделяется всегда при потенциалах более положительных, чем потенциал обратимого кислородного электрода при данных условиях. Для выделения газообразного кислорода из растворов кислот необходимо, чтобы потенциал анода был положительнее, чем равновесный потенциал кислородного электрода (+1.23 В),

на величину кислородного перенапряжения, отвечающего данной плотности тока. Электрохимическое выделение кислорода является сложным процессом, обусловленным протеканием нескольких параллельных стадий с близкими по величине константами скорости.

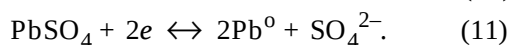
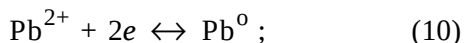
Установлено, что оксидный свинцовый электрод по электропроводности близок к аналогичным свойствам металлического электрода. Поверхностные слои диоксида свинца, на которых выделяется кислород, обладают высокой электронной проводимостью. Гельмгольцевая обкладка двойного слоя начинается не от поверхности металла, а от поверхности его окисла, обладающего иными свойствами, чем металл. Окисление поверхности свинцового электрода смещает потенциал незаряженной электродной поверхности в положительную область. Потенциал нулевого заряда чистого свинца равен -0.7 В, а потенциал нулевого заряда свинца, покрытого его диоксидом, — $+1.8$ В [15]. Электрохимическим процессом, обуславливающим концентрационную поляризацию в растворе, очевидно, является анодное выделение кислорода, приводящее к увеличению концентрации кислоты в микропорах PbO_2 .

При обратной развертке потенциала наблюдается сдвиг кривых выделения кислорода в более электроотрицательную область. Этот сдвиг обусловлен выделением кислорода на сплошном слое диоксида свинца.

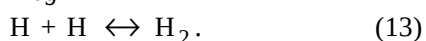
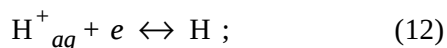
Анализ стандартных электродных потенциалов соединений свинца $PbO_2/PbSO_4$ в сульфатных растворах [15] дает основания полагать, что пики b и d отвечают катодным процессам восстановления диоксида свинца по реакции:



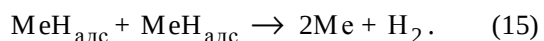
При смещении потенциала в катодную область образуется пик f , который отвечает восстановлению ионов свинца и сульфата свинца:



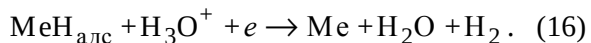
На свинцовых катодах выделение водорода протекает по механизму Фольмера–Тафеля:



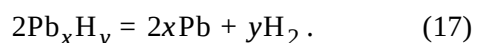
За реакцией Фольмера (12), при которой образуется атомарный водород, следует реакция рекомбинации адсорбированного водорода в молекулярный (13) (реакция Тафеля). Реакция (13) является чисто химической, торможение которой ведет к перенапряжению. Протекание процессов на электроде с участием водорода можно представить следующими уравнениями:



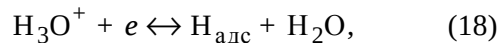
Адсорбированные атомы водорода вместо реакции рекомбинации (13) могут удаляться с поверхности электрода по механизму Гейровского, путем электрохимической десорбции:



Рассмотренная кинетика восстановления водорода с участием поверхности электрода, занятой адсорбционным слоем водорода, в случае скорость-определяющей стадии (12) связана с переходом электрона, поэтому коэффициент b близок к величине 0.118 В, а в случае доминирования реакции (13) коэффициент b равен 0.029 В. Как видно из рис. 1, в катодной области прямой и обратный ход ПК не совпадают. При обратном ходе отчетливо видна анодная составляющая электрохимического окисления гидридов свинца PbH и PbH_4 , образующихся при катодной поляризации свинцового электрода. Невысокая температура разложения (150°C) и низкая упругость пара гидридов свинца ($1.333 \cdot 10^{-8}$ Па) способствуют сдвигу равновесия вправо:



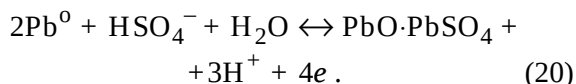
На поверхности катода за счет разряда ионов гидроксония, согласно механизму Фольмера, образуется адсорбированный атомарный водород:



который за короткое время переходит в хемосорбированный водород $PbH_{хем}$.

На обратной кривой, при анодном направлении развертки потенциала, образуются ионы свинца (восходящая кривая до пика a), которые насыщают приэлектродный слой, в результате чего поверхность покрывается малорастворимым сульфатом свинца (нисходящая кривая из

лика а) по уравнениям реакций:



Метод ИК-спектроскопии применяли для получения дополнительной информации о превращениях, происходящих на многофазных поверхностях свинцового электрода при поляризации в сернокислых электролитах. На рис. 2 представлены спектры поглощения продуктов электролиза, образовавшихся на границе раздела фаз $\text{Pb}^0\text{—H}_2\text{SO}_4$. На поверхности свинца образуется фазовый слой из PbSO_4 , который растет со временем.

Анализ полученных результатов рис. 2 (спе-

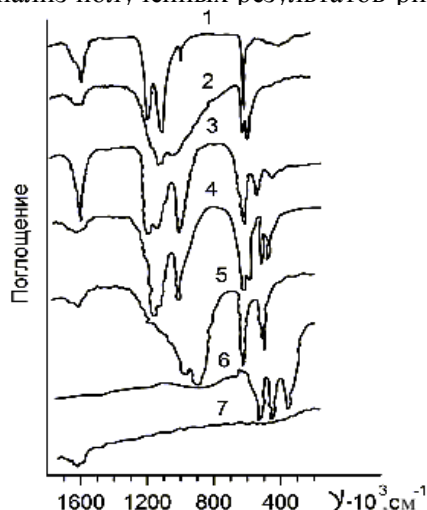


Рис. 2. ИК-спектры продуктов электролиза на межфазной границе $\text{Pb}^0/\text{H}_2\text{SO}_4$ (фазовые осадки на электроде): 1 — $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$; 2 — PbSO_4 ; 3 — $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$; 4 — PbS_2O_3 ; 5 — PbSO_3 ; 6 — Pb_3O_4 ; 7 — PbO_2 .

ктры 1, 3) показывает, что на ИК-спектрах фиксируются полосы поглощения в областях 1050—1145, 730—900 и 480—670 см^{-1} . Эти полосы поглощения хорошо согласуются с литературными данными [16] и относятся к соединениям $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ и $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Спектр 2 подтверждает наличие сульфата свинца, образующегося при формировании фазового слоя на свинце. Полосы поглощения ν_1 983, ν_2 450—599, ν_3 1115—1160, ν_4 611—625 см^{-1} соответствуют колебаниям частоты тетраэдрических соединений $(\text{MO}_4)^{n-}$ [16]. Спектр 4 соответствует соединению

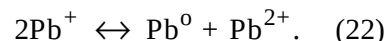
PbS_2O_3 и характеризуется колебаниями ν_1 1130, ν_2 1175—1130 см^{-1} .

Анодное окисление свинца не является простой схемой одного процесса, а проходит через ряд промежуточных стадий. В спектре 5 для соединения PbSO_3 наблюдаются поглощения в областях ν_1 980—925, ν_2 609—630, ν_3 900—925, ν_4 435—520 см^{-1} и хорошо согласуются с данными работы [16]. На электродах образуются окислы свинца различного состава Pb_xO_y ($x \leq y$). Стабильная на воздухе смесь состоит из окиси и двуокиси свинца. На спектре 6 фиксируются полосы поглощения в областях 660—729, 450—540 и 280—380 см^{-1} , характерные для соединения Pb_3O_4 . Для двуокиси свинца (спектр 7) полосы поглощения на всех значениях волновых чисел не фиксируются.

В литературе имеются сведения о кинетике и механизме разряда и ионизации свинца и его соединений в различных электролитах [14, 17—19]. Разряд и ионизация компонентов электрохимической системы $\text{Pb}^0\text{—Pb}^{2+}\text{—PbX}_n^{2-n}$, где X — ClO_4^- , Cl^- , сопровождается образованием интермедиатов Pb^+ и их диспропорционированием. Авторы работы [20] однозначно экспериментально доказали, что растворение свинца в расплавах происходит следующим образом:

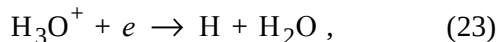


а при смещении равновесия осуществляется реакция диспропорционирования:

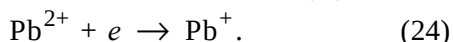


Реакция диспропорционирования (22) в водных растворах протекает с высокой скоростью $8.2 \cdot 10^9$ $\text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [21]. Механизм электродной реакции не изменяется в растворах и расплавах с различными лигандами, которые влияют лишь на кинетику реакции диспропорционирования интермедиатов. Известно, что свинец в химических соединениях и в водных растворах существует в степенях окисления +2 и +4 [22]. В промежуточных степенях окисления +1 и +3 он неустойчив. Образование Pb^+ и Pb^{3+} было установлено методом ЭПР при низкотемпературном радиолизе замороженных водных растворов Pb^{2+} [21]. Методом импульсного радиолиза было показано, что в нейтральных водных растворах $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ [23] и PbCl_2 [24] образуется одновалентный свинец. Можно полагать, что подвижные

электроны, возникающие при радиолизе, не только реагируют с H_3O^+ в кислых растворах, образуя атомы водорода:



но и восстанавливают ионы свинца (II):



Неспаренный электрон в Pb^+ занимает p -орбиталь (внешняя электронная конфигурация $6s^2 6p^1$), в то время как Pb^{2+} имеет $6s^2 6p^2$.

На рис. 3 приведено изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров ионов Pb^+ системы $\text{Pb}^0 + \text{Pb}^{2+}$ в сернокислых растворах во времени. Первый спектр (кривая 1) записывали за 1 мин после контакта свинцовой пластинки с раствором серной кислоты, последующие (кривые 2–6) с интервалом 2 мин. Из полученных результатов видно, что при контакте си-

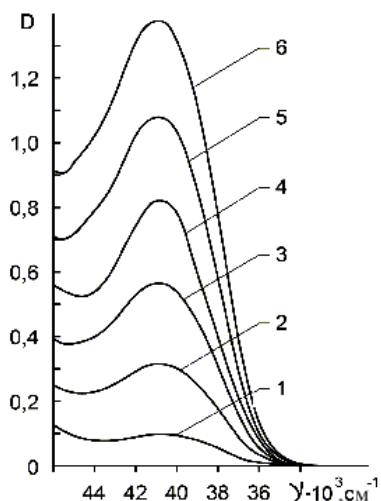


Рис. 3. Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров ионов Pb^+ системы $\text{Pb}^0 + \text{Pb}^{2+}$ в сернокислых растворах во времени, с: 1 – 60; 2 – 120; 3 – 240; 4 – 360; 5 – 480; 6 – 600.

стемы $\text{Pb}^0 - \text{PbSO}_4$ регистрируется интенсивная полоса поглощения с максимумом в области $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Благодаря высокой скорости протекания реакции (21) и сдвигу равновесия вправо, концентрация Pb^{2+} в исследуемых растворах составляла $2.0 \cdot 10^{-3}$ моль/см³.

Из полученных результатов (рис. 4, а) видно, что зависимость оптической плотности (D) в сернокислых растворах от содержания ионов Pb^+ подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера.

Зависимость оптической плотности от концентрации Pb^+ (при постоянной величине l — толщина слоя раствора) является линейной. Это дает основание полагать, что, наблюдая за изменением оптической плотности во времени, спектроскопическим методом можно изучать кинетику образования неустойчивых катионов одновалентного Pb^+ по реакции (19).

Оптическую плотность до начала взаимодействия реакционной смеси в начале реакции (23) обозначим D_0 , D_τ — в момент времени τ , а D_∞ — за бесконечно большое время, достаточное для полного превращения ионов свинца одной степени окисления в другую по окончании взаимодействия. Разность оптической плотности $D_\infty - D_\tau$ пропорциональна концентрации ионов Pb^+ в момент времени τ , а $D_\infty - D_0$ — начало регистрации спектров.

Константу скорости первого порядка находим из соотношения:

$$k = 2.303/\tau \log(D_\infty - D_0)/(D_\infty - D_\tau). \quad (25)$$

Зависимость равновесного содержания соединений одновалентного свинца в реакционной

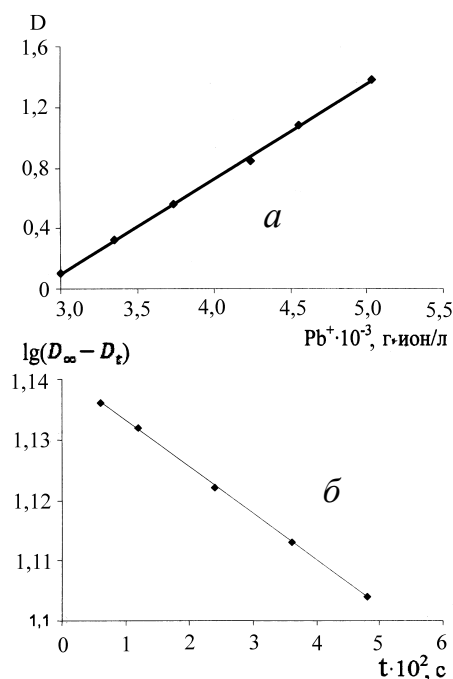


Рис. 4. Зависимость оптической плотности сернокислых растворов системы $\text{Pb}^0 + \text{Pb}^{2+}$: а — от концентрации образования Pb^+ ; б — от времени контакта при образовании Pb^+ .

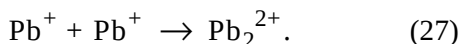
смеси от времени t можно представить уравнением:

$$\log(D_{\infty} - D_t) = \log(D_{\infty} - D_0) - kt/2.303, \quad (26)$$

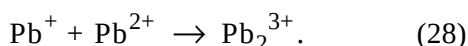
где k и t — константа и время образования соответствующих соединений. В координатах $\log(D_{\infty} - D_t)$ эта зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом, равным $k/2.303$.

Анализ полученных данных показал, что изменение оптической плотности реакционной смеси в случае образования ионов Pb^+ удовлетворительно описывается уравнением (26) (рис. 4, б). Константа скорости образования интермедиатов Pb^+ вычислена по углу наклона линейной зависимости $\log(D_{\infty} - D_t)$ от t и оценивается величиной $1.738 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Реакция диспропорционирования (22) протекает с высокой скоростью, что доказывает исчезновение полосы поглощения ионов Pb^+ в растворах $0.1 \text{ М } Pb^{2+}$. Исчезновение поглощения ионов Pb^+ , как утверждают авторы [25—28], можно объяснить протеканием реакции димеризации:



Ионы Pb^+ имеют изоэлектронную структуру и поэтому можно ожидать, что при высоких концентрациях Pb^{2+} в растворе они будут исчезать в соответствии с реакцией



Для жидких водных растворов данные по этой реакции отсутствуют, но в условиях низкотемпературного γ -радиолиза водных кислых и щелочных растворов Pb^{2+} образуются частицы Pb_2^{3+} , зафиксированные оптическим методом [26].

Константа скорости окисления ионов Pb^+ ($k_{ок}$) рассчитана нами по угловому коэффициенту зависимости $\log(D_{\infty} - D_0)/(D_{\infty} - D_t)$ от времени (рис. 5) и равна $1.751 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

ВЫВОДЫ. Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические процессы, протекающие на свинцовых электродах в сернокислых электролитах. Исследованы кинетика и механизм формирования анодного многофазового металлоокисного слоя свинца с электронной проводимостью, который определяет электрохимические свойства электрода. Рассмотрено электрохимическое взаимодействие окисных форм свинца с промежуточными продуктами окисления воды. Показано, что образова-

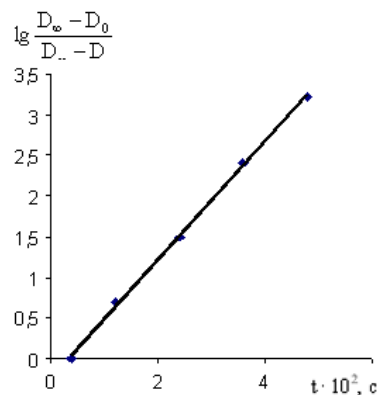


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов системы $Pb^0 + Pb^{2+}$ от времени окисления Pb^+ .

ние гидридов свинца при выделении водорода оказывает влияние на величины угловых коэффициентов. Приведены экспериментальные данные по образованию PbH и PbH_4 при электролизе на свинцовом электроде. Рассмотрен механизм восстановления водорода в процессе образования гидридов свинца. Спектрофотометрическим методом изучена система $Pb^0 - PbSO_4$. Установлено, что при контакте металлического свинца с ионами Pb^{2+} в сернокислых растворах образуются интермедиаты Pb^+ , характеризующиеся появлением на спектрах электронного поглощения полосы в области $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Для оценки кинетических параметров образования Pb^+ использована зависимость интенсивности полосы поглощения от времени контакта ионов Pb^{2+} с металлическим свинцом. Константа скорости образования интермедиатов Pb^+ вычислена по углу наклона линейной зависимости $\log(D_{\infty} - D_t)$ от t и оценивается величиной $1.738 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Константа скорости окисления ионов Pb^+ $k_{ок}$, рассчитанная по угловому коэффициенту зависимости $\log(D_{\infty} - D_0)/(D_{\infty} - D_t)$ от времени, равна $1.751 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

РЕЗЮМЕ. Методом циклічної вольтамперометрії досліджено кінетику і механізм формування анодного багатозфазового металоокисного шару свинцю з електронною провідністю. Розглянуто електрохімічну взаємодію окисних форм свинцю з проміжними продуктами окислення води. Методом спектрофотометрії вивчено систему $Pb^0 - PbSO_4$. Встановлено, що при контакті металевого свинцю з іонами Pb^{2+} у сірчаноокислих розчинах утворюються інтермедиати Pb^+ , що характеризуються появою на спектрах електрон-

ного поглинання смуги в області $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Для оцінки кінетичних параметрів утворення Pb^+ використано залежність інтенсивності смуги поглинання від часу контакту іонів Pb^{2+} з металевим свинцем.

SUMMARY. The kinetics and mechanism of the formation of multiphase lead oxide anode layer with electronic conductivity have been investigated by cyclic voltammetry. The electrochemical interaction between lead oxide forms and water oxidation intermediates has been considered. The Pb^0 — PbSO_4 system has been studied by the spectrophotometric method. It has been found that when metallic lead is in contact with Pb^{2+} ions, Pb^+ intermediates are formed in sulfate solutions, which are characterized by the appearance of a band at $41 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ in electronic absorption spectra. To estimate the kinetic parameters of Pb^+ formation, the dependence of absorption band intensity on the time of contact of Pb^{2+} ions with metallic lead was used.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Морачевский А.Г. Физикохимия и металлургия высокочистого свинца. -М.: Металлургия, 1991.
2. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -Т. 1.
3. Biju A., Aloysius R.P., Syamaprasal Y. // Mater. Lett. -2007. -**61**, № 3. -Р. 648—654.
4. Камзина Л.С., Раевский И.П. // Физ. тв. тела. -2008. -**50**, № 2. -С. 297—302.
5. Serum P.M., Biju A. // J. Amer. Ceram. Soc. -2007. -**90**, № 10. -Р. 3138—3141.
6. Субботин В.А., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А. // Атом. энергия. -2002. -**92**, № 1. -С. 31—42.
7. Безносков А.В., Пинаев С.С., Муравьев Е.В. // Там же. -2005. -**98**, № 2. -С. 111—118.
8. Vu Q-T., Pavlik M., Hebestreit N. // Electrochim. Acta. -2005. -**51**, № 8. -Р. 1117—1125.
9. Cattarin S., Frateur I., Guerriero P., Musiani M. // Ibid. -2000. -**45**, № 9. -Р. 2279—2285.
10. Li G., Qu J., Zhang X., Ge J. // Water Reserch. -2006. -**40**, № 4. -Р. 213—220.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.
12. Baugh L.M., Bladen K.L., Tye F.L. // J. Electroanal. Chem. -1983. -**145**, № 2. -Р. 355—377.
13. Pavlov D. // Electrochim. Acta. -1978. -**23**, № 9. -Р. 845—854.
14. Филиппов А.П., Несетерев Ю.В. Редокс-процессы и интенсификация выщелачивания металлов. -М.: ИД "Руда и Металлы", 2009.
15. Фрумкин А.Н. Избр. тр.: Электродные процессы. -М.: Наука, 1987.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. -М.: Мир, 1991.
17. Mosseri S., Henglein A., Janata E. // J. Phys. Chem. -1990. -**94**, № 7. -Р. 2722—2726.
18. Chang H., Jonson D.C. // J. Electrochem. Soc. -1989. -**136**, № 1. -Р. 17—27.
19. Henglein A., Holzwarth A., Janata E. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. -1993. -**97**, № 11. -Р. 1429—1434.
20. Укше Е.А., Букун Н.Г. // Успехи химии. -1961. -**30**, № 2. -С. 243—273.
21. Еришов Г.Г., Александров А.И., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. -1976. -**229**, № 5. -С. 1120—1123.
22. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2.
23. Breitenkamp M., Henglein A., Lilie J. // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. -1976. -**80**, № 10. -Р. 973—979.
24. Mihalcea I., Hentz R.R. // Radiochem. Radioanal. Lett. -1978. -**34**, № 1. -Р. 15—22.
25. Еришов Г.Г. // Успехи химии. -1997. -**66**, № 2. -С. 103—116.
26. Еришов Г.Г. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 4. -С. 644—653.
27. Еришов Г.Г. // Успехи химии. -1981. -**50**, № 12. -С. 2137—2166.
28. Еришов Г.Г. // Изв. РАН. Сер. Химия. -1999. -№ 1. -С. 1—14.
29. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. -Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2010.

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

Поступила 09.12.2012

Л.А.Молотовська, Д.Б.Шахнін, В.В.Малишев

**ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ МЕТАЛОТЕРМІЧНОГО
ТА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ СИЛІЦИДІВ ХРОМУ**

На підставі термодинамічного обґрунтування металотермічного і високотемпературного електрохімічного синтезу (ВЕС) силіцидів хрому підібрано складі електролітів та умови (температура, тривалість, концентрація компонентів, природа метала-відновника, катодна щільність струму) здійснення цих процесів. Експериментально підтверджено одержання нанопорошків силіцидів хрому вказаними методами.

ВСТУП. Силіциди перехідних металів, у тому числі силіциди хрому, характеризуються комплексом цінних фізико-хімічних характеристик: висока температура плавлення, значні міцнісні характеристики, висока стійкість до окислення, до термічної деформації при високих температурах. Вони є перспективними матеріалами для нових галузей техніки, пов'язаних з використанням високих температур, швидкостей, навантажень, агресивних середовищ. Силіциди хрому також є одними з найбільш інтенсивно досліджуваних напівпровідникових силіцидів перехідних металів [1, 2].

Для отримання нанокристалічних порошків силіцидів хрому застосовують плазмовий метод безпосереднього випаровування хрому в атмосфері моносилану. Здійснення процесу вимагає дуже високої температури (порядку 1700 К), оскільки реакція протікає при розплавленому стані хрому [3]. Серед альтернативних методів отримання нанокристалічних порошків силіцидів хрому одними з перспективних є високотемпературний електрохімічний синтез та металотермічне відновлення [1, 2, 4].

В основу першого методу покладено одночасне або поступове протікання багатоелектронних електрохімічних реакцій виділення металів і неметалів. У результаті взаємодії їх продуктів на катоді осаджується потрібна сполука. Раніше електросинтез силіцидів проводили лише на основі емпіричного підбору складу електроліту, а термодинамічний аналіз процесів синтезу здійснювали не повно.

Метод металотермічного відновлення сполук металами-відновниками є одним з найменш розроблених, але водночас найшвидшим і найпростішим. У залежності від складу сполук, металів-відновників, флюсових добавок існує велике різноманіття способів цього методу синтезу. Даним методом автори робіт [5, 6] шляхом

спільного металотермічного відновлення реакції трихлориду хрому і тетрахлориду кремнію з металевим магнієм в автоклаві отримували силіциди хрому: спочатку — Cr_3Si у вигляді нанострижнів, пізніше — нанокристалічний CrSi_2 [6]. Магній в цій реакції був замінений металевим калієм. У роботі [7] синтез силіцидів хрому здійснювали методом спільного алюмотермічного відновлення оксидів хрому і кремнію на повітрі, що приводило до утворення литого силіцидного сплаву, який складався з фаз Cr_3Si і CrSi_2 . У цій же роботі автори перейшли від алюмотермічного до магнійтермічного відновлення оксиду хрому і фторсилікату натрію в середовищі розплаву натрій карбонату, яке супроводжується формуванням порошкового силіциду хрому CrSi_2 . Але термодинамічне обґрунтування для металотермічного синтезу силіцидів хрому різного складу цими авторами здійснено не в повному обсязі.

Мета даної роботи — теоретичне обґрунтування високотемпературного електрохімічного і металотермічного синтезу силіцидів хрому для практичної реалізації цих процесів.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. *Термодинамічне обґрунтування та практична реалізація електросинтезу силіцидів хрому.* Рівноважний потенціал розкладання сполуки визначали, виходячи із стандартної вільної енергії Гіббса для реакції розкладання:

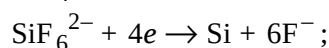
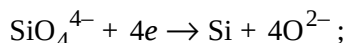
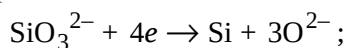
$$E_p = - \frac{\Delta G_T^0}{nF},$$

де ΔG_T^0 — стандартна вільна енергія реакції розкладання сполуки на відповідні компоненти при температурі T ; n — число електронів, які беруть участь в окисно-відновній реакції; F — число Фарадея. При розрахунках використовували термодинамічні величини, наведені в літературі [8–12].

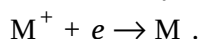
Розрахунок рівноважних потенціалів виді-

лення Si. При електровідновленні сполук кремнію на катоді можливе протікання декількох катодних процесів:

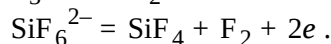
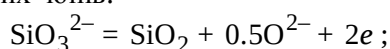
– утворення елементарного кремнію із оксидних і фторидних іонів:



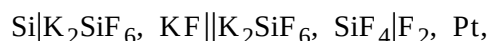
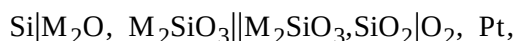
– осадження лужного металу:



На аноді можливе окиснення оксидних і фторидних іонів:

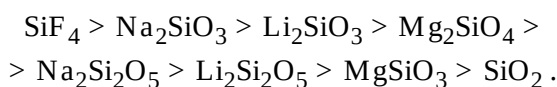


Комбінацію анодної реакції з різними варіантами катодного відновлення дають електрохімічні ланцюги, що можуть бути представлені у вигляді:



де M — Na, K, Li.

Значення рівноважних потенціалів виділення кремнію відносного кисневого (фторидного) електрода для відповідних реакцій розкладання наведені в табл. 1. При температурі електролізу 1000 К кремнійвмісні сполуки можна розташувати в порядку зменшення рівноважного потенціалу в наступний ряд:

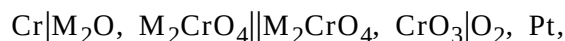


Із значень напруги розкладання впливає, що енергетично найбільш вигідним є процес безпосереднього виділення кремнію. Однак, яка з реакцій буде проходити, залежить від кінетичних особливостей процесів, що відбуваються.

Розрахунок рівноважних потенціалів виділення Cr. При електровідновленні оксисолей хрому на катоді можливе протікання декількох процесів: осадження елементарного хрому, осадження оксиду хрому, осадження оксиду лужного металу.

Комбінація катодних і анодних реакцій і спрощення анодного процесу до безпосереднього розряду оксид-іона O^{2-} дозволили розрахува-

ти електрорушійну силу наступних електрохімічних ланцюгів (M — K, Na):



Значення рівноважних потенціалів виділення хрому наведені в табл. 1.

Вибір умов і компонентів для електрохімічного синтезу. Із результатів розрахунків випливає, що потенціали виділення хрому (–0.7 –1.0 В) і кремнію (–1.6 –1.9 В) суттєво відрізняються. Тому електрохімічний синтез силіцидів хрому можливий тільки в кінетичному режимі.

Раніше BEC силіцидів хрому здійснювали з розплавленої суміші $\text{KCl}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{SiO}_2$. Вольт-амперні залежності мають хвилі відновлення оксифторидних комплексів Cr і Si при потенціалах –0.7 –0.9 і –1.6 –1.9 В відповідно, що узгоджується із термодинамічними розрахунками. В залежності від складу і параметрів електролізу отримали фази Cr_2O_3 , вищого силіциду CrSi_2 , силіциду Cr_3Si в суміші зі сполуками алюмінію [13].

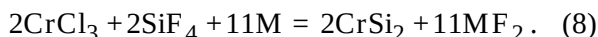
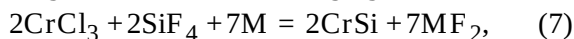
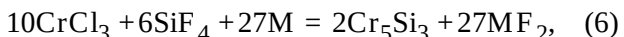
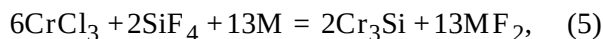
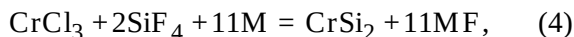
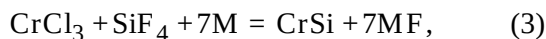
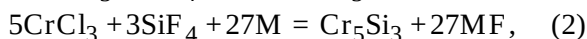
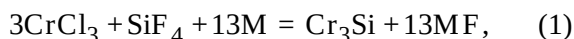
Для оптимізації отримання силіцидів хрому BEC здійснювали в системі $\text{KCl}-\text{KF}-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{K}_2\text{CrO}_4$. На вольт-амперних залежностях цієї системи також відмічені хвилі відновлення оксифторидних комплексів Cr і Si при потенціалах, що значно відрізняються. В залежності від складу і параметрів електролізу отримані як індивідуальні фази Cr_2O_3 , Cr_3Si і CrSi_2 , так і суміші цих фаз з невеликим вмістом кремнію. При виборі концентрацій хромат-іона компонентів синтезу необхідно приймати до уваги, що на першій стадії електролізу утворюється метало-сольовий агрегат на основі Cr_2O_3 , який починає силіцизуватись по мірі виділення Si. Електросинтез силіцидів хрому здійснюють при температурі 1000–1200 К. Послідовність стадій електросинтезу силіцидів хрому: 1) електроосадження Cr у вигляді Cr_2O_3 ; 2) осадження Si на поверхні виділеного раніше Cr_2O_3 ; 3) реакційна дифузія Si всередину катодного осаду з утворенням різних за складом силіцидних фаз.

Здійснений нами термодинамічний розрахунок реакції взаємодії Cr_2O_3 з Si з метою отримання різних силіцидів (Cr_5Si_3 , Cr_3Si , CrSi , CrSi_2) і окислення Si до SiO чи SiO_2 (табл. 2) показав, що процес утворення вищого силіциду CrSi_2 протікає через стадії утворення нижчих силіцидів. В

умовах ВЕС (1000—1200 К) термодинамічно найбільш вигідним є утворення Cr_3Si і CrSi_2 і окислення Si до SiO_2 .

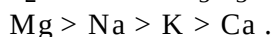
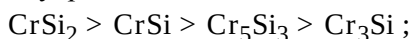
Експериментальні дані щодо фазового складу продуктів електролізу (табл. 3) показують, що процес кремнійтермічного відновлення Cr_2O_3 залежить від ряду факторів, серед яких вирішальні — температура і тривалість процесу.

Термодинамічне обґрунтування та практична реалізація металотермічного синтезу силіцидів хрому. Термодинамічні розрахунки реакцій металовідновлення. Здійснені термодинамічні розрахунки значення зміни вільної енергії Гіббса реакцій отримання силіцидів різного складу для металотермічного синтезу з використанням літературних даних стандартних ентальпій і ентропій утворення вихідних компонентів за наступними реакціями:



де $\text{M} = \text{Na}$, K (реакції (1)–(4)), Mg , Ca — (5)–(8).

Результати розрахунків (табл. 4) дозволяють розташувати силіциди хрому різного складу та метали-відновники за зменшенням вільної енергії Гіббса у ряди:



Отже, термодинамічно найбільш вигідним є утворення силіциду Cr_3Si та використання, в даному випадку, метала-відновника Ca .

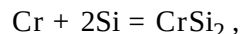
Отримані термодинамічні розрахунки дозволяють підібрати оптимальні параметри здійснення металотермічного синтезу силіцидів хрому. В залежності від співвідношення хром- і кремнійвмісних компонентів можна отримати силіциди різного складу. Крім того, в залежності від метала-відновника лужних Na чи K або лужноземельних Mg чи Ca можуть утворюватися фториди натрію, калію, магнію чи кальцію.

Вибір умов і компонентів для металотермічного синтезу. Підтвердженням можливості металотермічного синтезу силіцидів хрому бу-

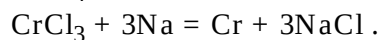
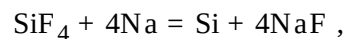
ла його практична реалізація. У цілому реакційний процес на прикладі натрійтермічного відновлення можна представити таким чином. При температурі вище 450°C фторсилікат натрію розкладається на фторид натрію NaF і газоподібний фторид кремнію SiF_4 :



І вірогідним є те, що реакція синтезу силіциду хрому заснована на взаємодії хрому і кремнію:



що утворюються при відновленні хлориду хрому (III) і фториду кремнію (IV) металічним натрієм [6]:



Рентгенофазовий аналіз та електронна мікроскопія. Результати структурного вивчення синтезованих порошків, мікрофотографії яких представлені на рис. 1, свідчать про те, що вони складаються з наночастинок. Внаслідок дрібних розмірів частинок спостерігається незначна їх агломерація. Розмір частинок дисиліциду хрому, отриманого металотермічним методом, 35—60 нм.

Усі дифракційні піки рентгенограм порошків, синтезованих методом металотермічного відновлення (рис. 2), можуть бути віднесені до гексагональної фази дисиліциду хрому. Параметри кристалічної ґратки кристалів порошків, синтезованих методом металотермії ($a = 4.428$, $c = 6.370$ Å), відповідають літературним даним ($a = 4.422$, $c = 6.351$ Å).

ВИСНОВКИ. На підставі термодинамічних розрахунків для металотермічного та високотемпературного електрохімічного синтезу силіцидів хрому показано принципову можливість синтезу та підібрані оптимальні умови здійснення цих процесів. Встановлено, що високотемпературний електрохімічний синтез силіцидів з галогенідно-оксидних систем здійснюється в кінетичному режимі при послідовному співосажденні компонентів синтезу. При цьому утворення силіциду відбувається завдяки відновленню оксиду хрому (III) кремнієм. Встановлено, що визначальними параметрами для високотемпературного електрохімічного синтезу є температура і тривалість процесу.

Термодинамічне обґрунтування металотермічного відновлення галогенвмісних сполук хро-

му та кремнію дозволило класифікувати умови здійснення процесу за металами-відновниками та за різними за складом силіцидами. Експериментально підтверджено одержання нанопорошків CrSi_2 натрійтермічним відновленням хлориду хрому і фторсилікату натрію металами-відновниками (Na, K, Mg, Ca).

РЕЗЮМЕ. На основани термодинамического обоснования металлотермического и высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) силицидов хрома подобраны составы электролитов и условия (температура, продолжительность, концентрация компонентов, природа металла-восстановителя, катодная плотность тока) осуществления этих процессов. Экспериментально подтверждено получение нанопорошков силицидов хрома указанными выше методами.

SUMMARY. Based on the results of thermodynamic substantiation of metallothermic and high-temperature electrochemical synthesis (HES) of chromium silicides, electrolyte compositions and conditions (temperature, duration, concentration of components, nature of metal-reductant, cathode current density) of these processes realization were chosen. Obtaining of chromium silicides nanopowders by aforementioned methods was confirmed experimentally.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Lovering D.G.* Molten Salt Technology. -New York: Plenum Press., 1982.
2. *Малишев В.В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV–VI груп і їх сполук в іонних розплавах. -Київ: Вид-во університету “Україна”, 2004.
3. *Lu J., Cui Q., Yang H. et al.* // Mater. Lett. -1999. -**41**. -P. 97—105.
4. *Малишев В.В., Шахнін Д.Б., Габ А.І., Грицай В.П.* // 36. наук. праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного”. -2010. -№ 110. -С. 333—342.
5. *Ma J., Gu Y., Shi L. et al.* // J. Alloys and Compounds. -2004. -**375**. -P. 249—252.
6. *Ma J., Gu Y., Shi L. et al.* // Ibid. -2004. -**376**. -P. 176—179.
7. *Гостищев В.В., Комков В.Г.* // Вопросы материаловедения. -2011. -**68**, № 4. -С. 95—99.
8. *Самсонов Г.В.* Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению. -М.: Металлургиздат, 1963.
9. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. -Київ: Наук. думка, 1974.
10. *Свойства, получение и применение тугоплавких соединений* / Справочник под ред. Т.Я.Косолаповой. -М.: Металлургия, 1986.
11. *Barin I., Knacke O.* Thermochemical properties of inorganic substances / Pref. O.Kubaschewski. -Verlag: Springer, 1973.
12. *JANAF Thermochemical tables.* NSRDA. (U.S.), 1971.
13. *Мальшев В.В.* // Теорет. основы хим. технологии. -2002. -**36**, № 1. -С. 75—87.

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

Надійшла 09.12.2012

УДК 678:661.183.7:544.773.433

О.В.Слисенко, Е.В.Лебедев

**СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ**

На основе модифицированного SiO_2 синтезированы гибридные органо-неорганические нанокomпозиты, в которых органическая и неорганическая составляющие химически связаны между собой посредством бифункционального кремнийорганического “спейсера”. Наличие химического взаимодействия между компонентами системы доказано методом ИК-спектроскопии. При формировании гибридной структуры происходит образование ковалентно связанных между собой слоев полисилоксана с аминоалкильными группами, как результат конденсации кремнийорганического “спейсера” на поверхности SiO_2 , и слоя органического гетероцепного полимера, что приводит к изменению морфологических особенностей поверхности силикагеля.

ВВЕДЕНИЕ. В литературе для обозначения наноструктурированных материалов, полученных взаимодействием составляющих различной химической природы, чаще всего органических и неорганических, и сохраняющих определенные свойства исходных компонентов, используют термины гибридные нанокomпозиты, наногибриды, наноструктурные композиты, органо-неорганические композиты (ОНК) и др. [1—3]. ОНК, как правило, проявляют синергизм свойств (механических, термических, электрических, магнитных, оптических) исходных компонентов, что ведет к значительному улучшению характеристик конечных систем [4]. Одной из наиболее перспективных неорганических составляющих ОНК является SiO_2 , что объясняется его доступностью, термической стабильностью и возможностью получать на его основе вещества с различными функциональными группами.

Как известно, стабильность ОНК определяется, главным образом, прочностью и удельной плотностью связей между органическими и неорганическими компонентами. Несмотря на устойчивость систем с высокой плотностью водородных связей, например между $\text{C}=\text{O}$ -малеимидных групп полиимидов и $-\text{SiOH}$ -групп SiO_2 , что было использовано для получения гибридных композитов полиимид/ SiO_2 [5], они могут разрушаться под действием различных факторов, таких как pH, температура, механические нагрузки, поэтому наиболее эффективный подход

при получении ОНК на основе SiO_2 — использование органических производных кремния, так называемых “спейсеров”, функциональные группы которых способны к образованию ковалентных связей как с органической (полимерной), так и с неорганической (кремнезем) составляющими. Это способствует формированию устойчивой структуры ОНК. В качестве “спейсера” обычно используют алкоксисиланы, содержащие в своей структуре различные функциональные группы, такие как $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ [6—8], наличие которых обеспечивает взаимодействие между компонентами при формировании гибридных систем.

В литературе известны различные способы введения фрагментов $-\text{Si}-\text{O}-$ в структуру полимеров с получением гибридных материалов. Полиуретан с гибридной структурой получали традиционной реакцией полиприсоединения диолов и диизоцианатов при частичной замене полиэфирной составляющей (полиэтиленгликоля) на полидиметилсилоксан с концевыми $-\text{OH}$ -группами [9]. Использование алкоксипроизводных силана в качестве “спейсера” и прекурсора SiO_2 предложено в работе [10], где гибридный материал получали двустадийным методом, на первой стадии которого путем взаимодействия полиэфира с концевыми аминогруппами и алкоксисилана с оксиановыми группами формируется преполимер с концевыми триалкоксисилильными фрагментами, после чего стандартным

золь–гель методом формировалась дисперсная неорганическая составляющая нанокомпозиата. При получении люминесцентных гибридных материалов на основе комплексов переходных металлов с 2-гидроксиникотиновой кислотой [11] ковалентное взаимодействие между наночастицами золя SiO_2 и органическим компонентом обеспечивалось введением в реакционную среду алкоксисилана с $-\text{NCO}$ функциональной группой.

Однако наиболее распространенным способом получения SiO_2 -содержащих гибридов является модификация поверхности высокодисперсного кремнезема для придания ей реакционной способности по отношению к органической составляющей системы. Полиуретановые нанокомпозиаты, содержащие нанодисперсный SiO_2 , с гибридной структурой получали посредством предварительной модификации поверхности наночастиц SiO_2 алкоксисиланом с концевыми $-\text{NCO}$ -группами с их последующим участием в реакции полиприсоединения с ди- или триолами и диизоцианатами [12]. Использование 2-(метакрилоилокси)этил изоцианата для модификации поверхности высокодисперсного SiO_2 позволило получить высокореакционноспособный наполнитель, а при его сополимеризации с уретандиметакрилатом — гибридные нанокомпозиаты [13].

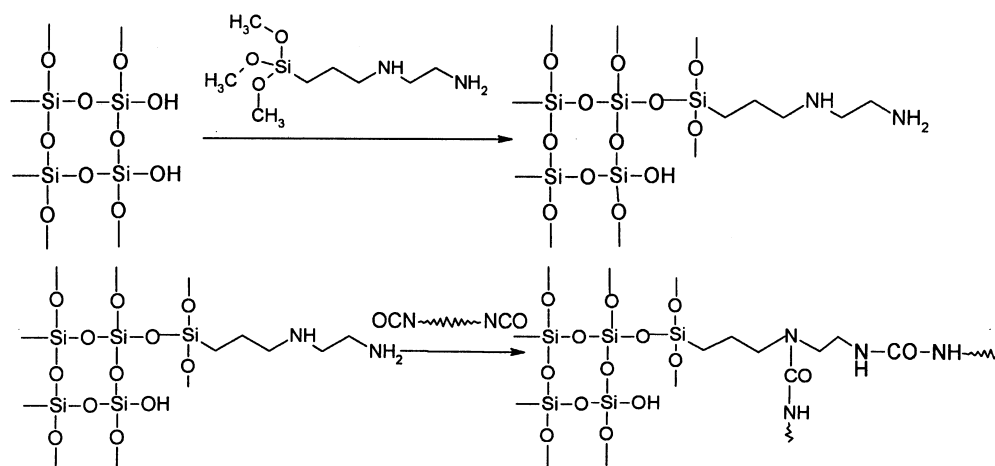
Таким образом, как уже было упомянуто ранее, эффективность формирования гибридных систем на основе SiO_2 с улучшенным комплексом свойств непосредственно связана с наличием на его поверхности определенных функциональных групп, способных образовывать ковалентно связанную структуру с органическим компонентом ОНК. В данной работе для обеспечения эффективного взаимодействия между изоцианатсодержащим органическим полимером и неорганическим компонентом (SiO_2) поверхность последнего функционализировали прививкой N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана, имеющего в своей структуре две аминогруппы. На основе модифицированного SiO_2 синтезированы гибридные ОНК, в которых органическая и неорганическая составляющие химически связаны между собой посредством кремнийорганического “спейсера” $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ и $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ связями. Наличие химического взаимодействия между компонентами системы доказано методом ИК-спектроскопии. Изучены

морфологические особенности и термические свойства синтезированных ОНК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Раствор силиката натрия, использованный в работе, имеет модуль (молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), равный 2.85 ± 0.05 , плотность 1.49 г/см^3 , содержание свободной воды 50 % мас. В качестве бифункционального реагента, “спейсера”, использовали N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (АПТС) фирмы Merck KGaA. Макродиизоцианат (МДИ) на основе толуилендиизоцианата (ТДИ, смесь 2,4- и 2,6- изомеров с соотношением 65:35) и полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) ($M_w = 1050$) выступал в роли органической составляющей.

Силикагель (СГ) получали введением в 25 %-й раствор силиката натрия 20 %-го раствора HCl до образования геля. Образовавшийся гидрогель многократно промывали дистиллированной водой для удаления примесей и выдерживали в 50 %-м растворе $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ в течение 24 ч при комнатной температуре. Функционализацию SiO_2 проводили в реакционной среде, имеющей следующий состав $\text{H}_2\text{O} : \text{АПТС} : \text{EtOH} : \text{гексан} = 2.5:0.8:1:1$ (мас.). Детальный механизм взаимодействия алкоксипроизводных силанов с поверхностью СГ и возможные побочные процессы подробно рассмотрены в работах [6, 14–16]. Химическая структура поверхностного слоя силикагеля, модифицированного аминсодержащим органосиланом, может быть доказана комплексным применением методов ИК-твердофазной ^{29}Si -ЯМР спектроскопии, как это сделано ранее в работе [16]. На последнем этапе, после удаления из реакционной среды H_2O путем замены растворителя [17, 18], получали гибридные ОНК введением модифицированного АПТС силикагеля в раствор МДИ в ДМФА согласно схеме, приведенной на с. 48.

ИК-спектральный анализ гибридных ОНК выполняли с помощью ИК-спектрометра Bruker Tensor 27 DTGS с Фурье-преобразованием. Термическую стабильность материала изучали методом термогравиметрического анализа, ТГА, исследования проводили на оборудовании TG 50 Mettler Toledo при скорости линейного нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерения осуществляли при постоянном удалении продуктов деструкции в диапазоне рабочих температур $25\text{--}600^\circ\text{C}$ в атмосфере азота. Морфологию пористых материа-



лов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на комплексе JEOL JSM 6060 LA с ускоряющим напряжением 30 кВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 приведены ИК-спектры полученного силикагеля (спектр 1), силикагеля, модифицированного АПТС (спектр 2) и системы СГ—АПТС—МДИ (спектр 3). Для полученного СГ (спектр 1) характерно наличие широкой полосы поглощения в области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, являющейся результатом суперпозиции полос поглощения, отвечающих колебаниям свободных и “связанных” водородными связями ОН-групп. Структурные

особенности силикагеля подтверждаются, во-первых, наличием в области $1300\text{--}860\text{ см}^{-1}$ интенсивной широкой полосы с максимумом 1090 см^{-1} , образованной в результате наложения нескольких полос с максимумами при 1278, 1180 и 958 см^{-1} , которые соответствуют валентным асимметричным и симметричным колебаниям связи Si—O—Si, и, во-вторых, появлением полос 802 и 469 см^{-1} , характеризующих валентные колебания $\nu(\text{O—Si—O})$ и деформационные колебания $\delta(\text{Si—O—Si})$ соответственно, в трехмерной кремний-кислородной структуре [19]. Полосы поглощения с максимумами при 3443 и 1661 см^{-1} относят к колебаниям ОН-групп, которые свидетельствуют о наличии в образце молекул воды [19]. Химическая модификация СГ функциональным реагентом АПТС приводит к значительным изменениям по сравнению со спектром исходного SiO_2 . Так, происходит заметное уменьшение количества ОН-групп, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения при 3615 см^{-1} и уменьшение интенсивности полосы при 3443 см^{-1} .

Присутствие аминогрупп привитого АПТС на ИК-спектре модифицированного СГ отмечено по появлению полос валентных (максимумы при 3378 и 3306 см^{-1}) и деформационных (1587 см^{-1}) колебаний NH-групп [20, 21]. Кроме того, на спектре системы СГ—АПТС, по сравнению с исходным спектром SiO_2 обнаружено

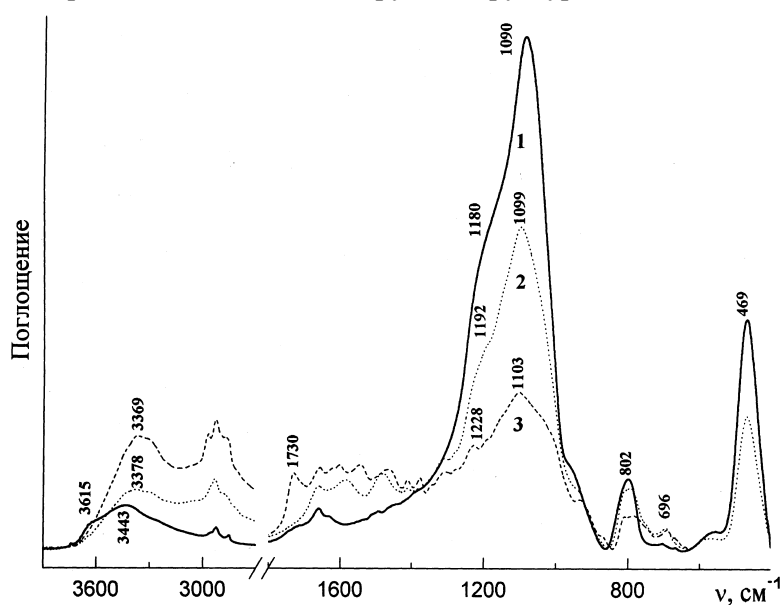


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – СГ; 2 – системы СГ—АПТС; 3 – гибридного ОНК СГ—АПТС—МДИ.

появление новых полос, а именно $\nu(\text{CN})$ при 1483 см^{-1} , $\nu(\text{Si-CH})$ с максимумом при 1312 см^{-1} и $\nu_s(\text{C-C})$ при 795 см^{-1} . О протекании реакции конденсации между силанольными группами на поверхности силикагеля и метокси-группами АПТС может свидетельствовать сдвиг полос поглощения $\nu_{as}(\text{Si-O})$ с 1180 до 1192 см^{-1} , $\nu_s(\text{Si-O})$ с 1090 до 1099 см^{-1} и 964 до 944 см^{-1} . При взаимодействии аминогрупп модифицированного СГ и $-\text{NCO}$ -групп МДИ происходит формирование гибридного ОНК, о чем свидетельствует появление на ИК-спектрах новых полос поглощения: 1730 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям карбонильной группы $\nu(\text{C=O})$ CONH-фрагмента, $\delta(\text{NH})$ с максимумом при 1543 см^{-1} и $\nu(\text{CN})$ при 1228 см^{-1} . Кроме того, по сравнению со спектром СГ—АПТС наблюдаются характерные сдвиги уже имеющихся полос поглощения, что можно заключить из данных, представленных в табл. 1.

Таким образом, по результатам ИК-спектрального анализа установлено, что АПТС играет роль бифункционального компонента, использование которого позволяет регулировать взаимодействие между органической и неорганической составляющими нанокомпозита, а также обеспечивает формирование гибридной структуры полученной системы.

Анализ морфологических особенностей полученных образцов (рис. 2) показал, что исходный образец СГ обладает пористой структурой, образующейся при агрегации наноразмерных полидисперсных частиц SiO_2 и их агрегатов. Минимальный размер частиц SiO_2 , полученных осаждением из раствора силиката натрия, равен $30\text{—}40\text{ нм}$ (из-за особенностей данного способа получения SiO_2 возможно наличие частиц меньшего размера), которые образуют более крупные

Т а б л и ц а 1

Соотнесение полос поглощения модифицированных ОНК

Полосы поглощения, см^{-1}			Соотнесение полос
СГ	СГ—АПТС	СГ—АПТС—МДИ	
3615	—	—	$\nu(\text{OH})$ из Si-OH
3443	—	—	$\nu(\text{OH})$ из H_2O
3277	—	—	$\nu(\text{OH})$
—	3378	3369	$\nu(\text{NH})$
—	3306	3316	$\nu(\text{NH})$
—	—	2968	$\nu(\text{CH})$
2923	2935	2930	$\nu_{as}(\text{CH})$
2854	2887	2872	$\nu_s(\text{CH})$
—	—	1730	$\nu(\text{C=O})$ из CONH
1661	1661	1656	$\delta(\text{OH})$ из H_2O
—	1587	1603	$\delta(\text{NH})$
—	—	1543	$\delta(\text{NH})$
—	1483	1466	$\nu(\text{CN})$
—	1312	1307	$\delta(\text{Si-CH})$
—	—	1228	$\nu(\text{CN})$
1180	1192	1190	$\nu_{as}(\text{Si-O})$
1090	1099	1103	$\nu(\text{Si-O})$
964	944	935	$\nu(\text{Si-OH})$
802	811	812	$\nu_s(\text{Si-O})$
—	795	785	$\nu_s(\text{C-C})$

агрегаты размером около $120\text{—}150\text{ нм}$. Крупные агрегаты, в свою очередь, формируют субмикронные структуры размером около 400 нм . Поры в полученном образце представляют собой пустоты между частицами (агрегатами) SiO_2 , обладающие формой вытянутых каналов, расстояние между стенками которых составляет около $30\text{—}70\text{ нм}$. При функционализации образца СГ кремнийорганическим модификатором (рис. 2, б) происходит его прививка к поверхности частиц (агрегатов) SiO_2 и ряд конденсационных процессов, приводящих к образованию поверхностного слоя SiO_2 с высокой концентрацией аминогрупп. Протекание указанных процес-

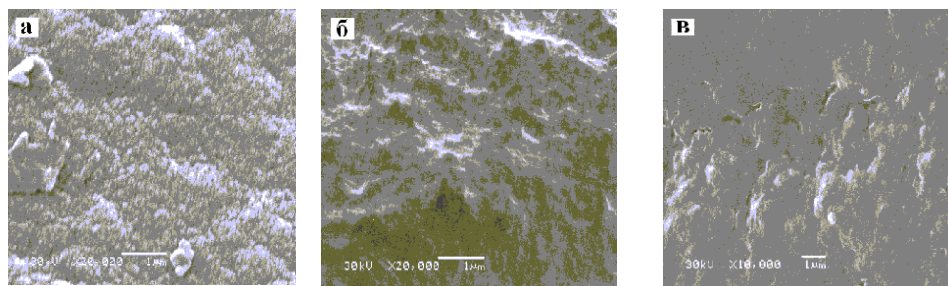


Рис. 2. Типичные СЭМ-фотографии образцов: исходный СГ (а), СГ—АПТС (б), СГ—АПТС—МДИ (в).

сов приводит к частичному заполнению пустот силикагеля, что, согласно с данными СЭМ, сопровождается формированием так называемой “сглаженной” поверхности SiO_2 . На представленной микрофотографии (рис. 2,б) можно обнаружить заметное укрупнение наночастиц SiO_2 (в среднем до 50—90 нм), существенное уменьшение доли пор в образце и уменьшение их поперечных размеров (до 30—50 нм). Кроме того, отчетливо видно результат равномерного протекания процесса конденсации по всей поверхности образца.

Обработка образца модифицированного силикагеля МДИ (рис. 2,в) приводит к дальнейшему “сглаживанию” его поверхности за счет прививки макроцепей полимера к поверхностному слою модифицированного SiO_2 посредством взаимодействия изоцианатных групп МДИ и аминогрупп поверхностного слоя SiO_2 . Образование гибридной структуры полученного образца приводит к практически полному исчезновению пористой структуры СГ. Отмечено наличие единичных, наиболее крупных, пор с поперечным размером около 80—100 нм, образующихся при заполнении полимером крупных пустот образца модифицированного СГ. При этом поверхность полученного гибридного ОНК частично повторяет морфологические особенности силикагеля и его модифицированного аналога СГ—АПТС. На микрофотографии видна первичная структура исходного образца, состоящего из субмикронных агрегатов SiO_2 , покрытых слоями аминсодержащего полисилоксана и химически связанного с ним посредством мочевиновых групп слоя полимера.

На рис. 3 показаны термогравиметрические

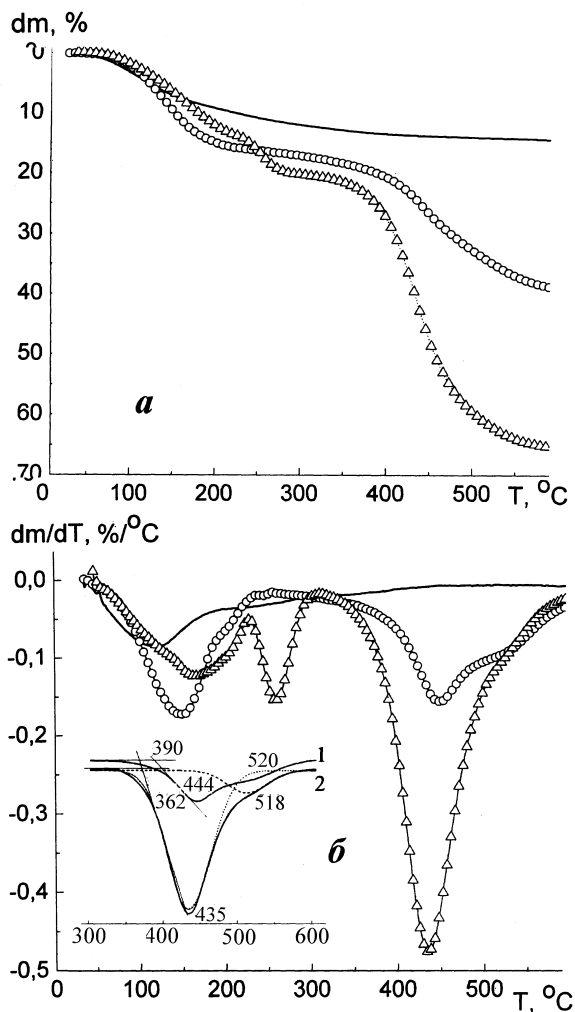


Рис. 3. Кривые термогравиметрии (а) и дифференциальной термогравиметрии (б) СГ и гибридных ОНК СГ—АПТС и СГ—АПТС—МДИ. На вставке — фрагмент ДТГ-кривых: 1 — СГ—АПТС; 2 — СГ—АПТС—МДИ; пики разделены с помощью распределения Гаусса.

Т а б л и ц а 2

ТГА-характеристики СГ и гибридных ОНК на его основе

Образец	$T_{oi(max)}/\Delta m_i^*$ при i , равном:					m_k^{**}
	1	2	3	4	5	
СГ	113 / 4	—	—	—	—	86.0
СГ—АПТС	118 / 4.4	143 / 8.4	—	444 / 25.7	520 / 34.1	60.9
СГ—АПТС—МДИ	113 / 2.7	156 / 7.1	254 / 16.8	435 / 40.8	518 / 62.0	34.5

* Температура максимальной деструкции ($T_{oi(max)}$, °C)/потеря массы (Δm , % мас.) при температуре $T_{oi(max)}$;

** m_k — коксовый остаток, % мас..

кие кривые СГ и гибридных ОНК СГ—АПТС и СГ—АПТС—МДИ, а в табл. 2 представлены данные о характере термодеструкции указанных образцов (температуры деструкции и потеря массы образцов на каждой стадии деструкции, а также величина коксового остатка). Анализ ТГ-кривых СГ показал, что потеря массы при низких температурах ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) составила 9 % мас., что можно отнести к потере образцом СГ растворителей и влаги, адсорбированной на поверхности SiO_2 -частиц.

Потеря еще 5 % мас. образцом СГ в интервале температур от 200 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ связана с дегидратацией образца, приводящей к конденсации Si—ОН-групп в структуре СГ [22]. Модификация поверхности СГ функциональным реагентом АПТС приводит к появлению новых стадий деструкции с температурами максимума деструкции ($T_{di(max)}$) при 444 и $520\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые можно отнести к разложению органической составляющей слоя модификатора (N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп) и разрушению Si—О—С-связей соответственно. Модификация поверхности посредством МДИ приводит к появлению на ТГ-кривой новой стадии деструкции с максимумом при $254\text{ }^{\circ}\text{C}$, которую можно отнести к диссоциации диизоцианата по уретановым и мочевиным группам. Продукт деструкции изоцианатного фрагмента удаляется из образца и конденсируется в виде стойкого аэрозоля, а полиольные фрагменты при этом подвергаются дальнейшему глубокому разложению [23, 24].

При более детальном рассмотрении высокотемпературный пик СГ—АПТС—МДИ на кривой ДТГ (рис. 3,б) является результатом суперпозиции нескольких пиков и имеет несимметричную форму с несколькими максимумами при 435 и $518\text{ }^{\circ}\text{C}$, отвечающими разложению силоксанового фрагмента. Сравнение температур начала деструкции индивидуального МДИ (основной стадии разложения) и МДИ в составе СГ—АПТС—МДИ показало, что они практически не отличаются ($T_{нач} \approx 225\text{ }^{\circ}\text{C}$). Данный факт может быть объяснен тем, что синтезированные гибридные ОНК являются многослойными системами с химически связанными органической и неорганической составляющими, и вследствие наличия достаточно малой межфазной области (граница между слоями химически связанных модификаторов) заметно-

го влияния неорганического компонента на термодеструкцию органического (полимерного) слоя не наблюдается.

ВЫВОДЫ. Предложенный в данной работе синтетический подход позволил получить гибридные системы на основе диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом, и гетероцепного полимера, связанных между собой посредством мочевиновых групп. Использование ИК-спектрального анализа подтверждает гибридную структуру этих композитов. Формирование гибридной структуры полученных систем приводит к постепенному “сглаживанию” морфологии поверхности силикагеля за счет образования слоя полисилоксана с аминоалкильными группами при конденсации на поверхности SiO_2 кремнийорганического “спейсера” и, далее, прививки на функционализированную поверхность органического компонента.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования научными приборами (ЦКПП) НАН Украины “Теплофизические исследования и анализ” в Институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины за проведение исследований методом ТГА.

РЕЗЮМЕ. На основі модифікованого SiO_2 синтезовано гібридні органо-неорганічні нанокompозити, в яких органічна і неорганічна складові хімічно зв'язані між собою за допомогою біфункціонального кремнійорганічного “спейсера”. Наявність хімічної взаємодії між компонентами системи доведено методом ІЧ-спектроскопії. При формуванні гібридної структури відбувається утворення ковалентно зв'язаних між собою шарів полісилоксану з аміноалкілними групами, як результат конденсації кремнійорганічного “спейсера” на поверхні SiO_2 , і шару органічного гетероцепного полімеру, що приводить до зміни морфологічних особливостей поверхні силікагелю.

SUMMARY. Hybrid organic-inorganic nanocomposites in which organic and inorganic components were chemically bonded each to other by bifunctional organosilane have been synthesized using pre-functionalized SiO_2 . Chemical interaction between reactive components was demonstrated by FTIR spectral analysis. A formation of chemically bonded layer of polysiloxane with aminoalkyl functionality due the condensation of organosilane on SiO_2 surface and grafted organic heterochain polymer coating of the hybrids changes the morphological peculiarities of the surface of silica gels.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Помогайло А.Д.* Успехи химии. -2000. -**69**, № 1. -С. 60—89.
2. *Zou H., Wu Sh., Shen J.* // Chem. Rev. -2008. -**108**, № 9. -P. 3893—3957.
3. *Chujo Y.* // KONA. -2007. -**25**. -P. 255—259.
4. *Kickelbick G.* // Prog. Polym. Sci. -2003. -**28**, № 1. -P. 83—114.
5. *Avadhani C.V., Chujo Y.* // Appl. Organomet. Chem. -1997. -**11**, № 2. -P. 153—161.
6. *Vrancken K.C., Possemiers K., Van Der Voort P. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. -1995. -**98**, № 3. -P. 235—241.
7. *Rao P.A., Pajonk G.M., Rao A.V.* // J. Mater. Sci. -2005. -**40**, № 13. -P. 3481—3489.
8. *Standeker S., Veronovski A., Novak Z. et al.* // Desalination. -2011. -**269**, № 1—3. -P. 223—230.
9. *Belva F., Bourbigot S., Duquesne S. et al.* // Polym. Adv. Technol. -2006. -**17**, № 4. -P. 304—311.
10. *Moreira S.D.F.C., Silva C.J.R., Prado L.A.S.A. et al.* // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. -2012. -**50**, № 7. -P. 492—499.
11. *Wang Q.-M., Yan B.* // J. Organomet. Chem. -2006. -**691**, № 17. -P. 3567—3573.
12. *Liu L., Watanabe H., Shirai T. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. -2012. -**126**, № 2. -P. 522—529.
13. *Daimatsu K., Sugimoto H., Nakanishi E. et al.* // Ibid. -2008. -**109**, № 3. -P. 1611—1617.
14. *Impens N.R.E.N., Van der Voort P., Vansant E.F.* // Micropor. and Mesopor. Mater. -1999. -**28**, № 2. -P. 217—232.
15. *Lee C.J., Kim G.S., Hyun S.H.* // J. Mater. Sci. -2002. -**37**, № 11. -P. 2237—2241.
16. *Larsen S.C.* // J. Phys. Chem. C. -2007. -**111**, № 50. -P. 18464—18474.
17. *Dou B., Li J., Wang Y., Wang H. et al.* // J. Hazard. Mater. -2011. -**196**. -P. 194—200.
18. *Liu H., Sha W., Cooper A.T. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2009. -**347**, № 1—3. -P. 38—44.
19. *Chen Y., Chen Q., Song L. et al.* // Micropor. and Mesopor. Mater. -2009. -**122**, № 1—3. -P. 7—12.
20. *Asouhidou D.D., Triantafyllidis K.S., Lazaridis N.K. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2009. -**346**, № 1—3. -P. 83—90.
21. *Babooram K., Francis B., Bissessur R. et al.* // Composites Sci. and Techn. -2008. -**68**, № 3—4. -P. 617—624.
22. *Ma X., Lee N., Oh H. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2010. -**358**, № 1—3. -P. 172—176.
23. *Herrera M., Matuschek G., Kettrup A.* // Polym. Degr. Stab. -2002. -**78**, № 2. -P. 323—331.
24. *Chambers J., Jiricny J., Reese C.B.* // Fire and Mater. -1981. -**5**, № 4. -P. 133—141.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 22.05.2013

Л.В.Бардаш, О.М.Файнлейб, О.П.Григор'єва, G.Boiteux, J.Ulanski

ВПЛИВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА ФОРМУВАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТЕРМОСТІЙКИХ СІТЧАСТИХ ПОЛІЦІАНУРАТІВ

Досліджено вплив мультистінних вуглецевих нанотрубок (МСВНТ) на формування нанокompозитів на основі термостійких сітчастих поліціануратів, отриманих *in situ* поліциклотримеризацією олігомерів диціанового естеру бісфенолу А (ДЦБА) за присутності різного вмісту МСВНТ, та морфологію синтезованих нанокompозитів, їх структуру і фізико-хімічні властивості. Встановлено, що за невеликого вмісту МСВНТ (0.03—0.06 % мас.) синтезовані нанокompозити мають високі показники модулю пружності, зафіксовано суттєве підвищення величин межі міцності σ_p (на 62—94 % у залежності від вмісту МСВНТ), зроблено висновок про взаємодію нанонаповнювача з полімерною матрицею на нанорівні.

ВСТУП. Відомо [1—3], що нанонаповнені полімерні матеріали більш ефективні і економічно вигідні, ніж традиційні полімери або полімерні композити, оскільки вони характеризуються істотно підсиленими механічними, термічними, електричними та іншими властивостями вже за низьких (від десятих або сотих процента до декількох процентів) концентрацій нанонаповнювача завдяки його специфічній взаємодії з полімерною матрицею на нанорівні. Ајауап із співавторами [4] в 1994 році синтезував перші полімерні нанокompозити, в яких нанонаповнювачем були вуглецеві нанотрубки (ВНТ). З того часу надруковано тисячі робіт з результатами щодо створення нових ВНТ-вмісних полімерних нанокompозитів з унікальним комплексом фізико-хімічних, механічних та електричних властивостей.

В останні роки з'явилися перші публікації щодо синтезу та дослідження нанокompозитів, отриманих на основі термостійких сітчастих поліціануратів (ПЦ) і ВНТ [5—10]. Поліціанурати — це густо зшиті сітчасті полімери, які зазвичай синтезують шляхом поліциклотримеризації олігомерів ціанових естерів бісфенолів, отже, єдиним способом створення на їх основі ВНТ-вмісних нанокompозитів є проведення синтезу ПЦ методом реакційного формування *in situ* з ВНТ за високих температур ($T \sim 180\text{—}300^\circ\text{C}$) [11, 12]. У 2010 році опубліковано оглядову статтю [13], де проаналізовано сучасний стан щодо досліджень структури та властивостей ВНТ-вмісних нанокompозитів на основі поліціануратів, показа-

но, що дослідження в області синтезу ПЦ/ВНТ нанокompозитів тільки розпочинаються як за кордоном, так і в Україні. Аналіз наукових робіт показав, що зусилля дослідників переважно спрямовані на визначення ефективних методів диспергування ВНТ у ПЦ-матриці для досягнення високої адгезії між нанонаповнювачем і матрицею, що дозволить досягти найбільшого впливу нанонаповнювача на фізико-хімічні властивості отриманих нанокompозитів. Зараз відомо, що метод ультразвукового диспергування є найбільш ефективним методом диспергування ВНТ як в полімерній, так і в олігомерній матриці, при цьому використовуються ультразвукові диспергатори різної потужності (від 12 до 500 Вт) та частоти (20—55 кГц) [14, 15].

Мета даної роботи — дослідження впливу мультистінних вуглецевих нанотрубок (МСВНТ), диспергованих з використанням ультразвуку в олігомерах диціанового естеру бісфенолу А (ДЦБА), на процес формування, структуру та властивості ПЦ/МСВНТ нанокompозитів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. 2,2'-Біс(4-ціанатофеніл)ізопропіліден — диціановий ефір бісфенолу А, ДЦБА (торгова марка Primaset BADCy, Lonza Ltd., Швейцарія) використано (без додаткового очищення) для синтезу олігомера ДЦБА з конверсією (α) ціанатних груп $\sim 28\%$ (за даними ФТІЧ-спектроскопії). На основі даного олігомеру було синтезовано першу серію зразків нанокompозитів складу ПЦ₁/МСВНТ. Для другої серії зразків нанокompозитів складу ПЦ₂/МСВНТ застосовано промисловий розчин

олігомеру ДЦБА у метилетилкетоні (~75 %, торгова марка Primaset BA-230S 75, Lonza Ltd., Швейцарія) з конверсією ціанатних груп $\alpha \sim 52$ % (за даними ФТІЧ-спектроскопії).

МСВНТ, отримані методом хімічного осадження з газової фази (ООО ТМ Спецмаш, Київ, Україна), мали такі основні характеристики: об'ємна густина — 29 г/дм³; питома поверхня — 286 м²/г; зовнішній діаметр нанотрубок 10—20 нм; питомий електричний опір спресованого порошку МСВНТ — 0.05 Ом·см.

Дві серії плівкових зразків нанокомпозитів складу ПЦ₁/МСВНТ і ПЦ₂/МСВНТ одержували методом реакційного формування *in situ* з МСВНТ. У першій серії зразків складу ПЦ₁/МСВНТ спочатку з ДЦБА синтезували олігомер, для цього вихідний кристалічний мономер ДЦБА нагрівали в ізотермічних умовах у програмованій терморегульованій шафі (Memmert UNP, Німеччина) при ~150 °С упродовж ~40 год і отримували рідкий (при кімнатній температурі) олігомер ДЦБА з $\alpha \approx 28$ %. На другій стадії МСВНТ диспергували в синтезованому олігомері ДЦБА, використовуючи ультразвуковий диспергатор (УЗДН-2Е, Росія), змішування вели впродовж ~45 хв при температурі ~25—75 °С з частотою звукових коливань 44 Гц. Вміст МСВНТ в олігомері ДЦБА становив 0.01 та 0.1 % мас. Було встановлено, що диспергування 0.5 % мас. МСВНТ супроводжувалось неконтрольованим та швидким зростанням температури суміші (до $T \sim 170$ °С) і її твердінням вже приблизно через 2 хв, що унеможливило отримання нанокомпозитів з більшим вмістом МСВНТ. На третій стадії одержували зразки нанокомпозитів складу ПЦ₁/МСВНТ синтезуванням ПЦ-матриці з ДЦБА за наявності МСВНТ при ступінчастому нагріві: 180 °С – 3 год; 210, 230, 250 °С – 1 год для кожної температури відповідно.

Синтез другої серії зразків складу ПЦ₂/МСВНТ проведений з використанням промислового олігомеру ДЦБА з $\alpha \approx 52$ % (75 %-й розчин ДЦБА у метилетилкетоні), ультразвукове диспергування МСВНТ — за аналогічною методикою, як і в першій серії зразків, після чого суміш вакуумували до постійної маси (при ~150 °С упродовж ~4 год, $p \sim 0.13$ кПа). Зразки синтезували при ступінчастому нагріван-

ні: 180 °С – 3 год, 210 °С – 1, 230 °С – 1, 250 °С – 1 год, 270 °С – 30 хв. Вміст МСВНТ у синтезованих ПЦ₂/МСВНТ нанокомпозитах варіювали від 0.02 до 1.2 % мас.

Морфологію зразків нанокомпозитів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (мікроскоп SEM HITACHI S800, Японія). При цьому на поверхню сколу зразка, зробленого в середовищі рідкого азоту, було нанесено шар Au/Pd (50/50) товщиною 10 нм, напруга на катоді становила 15 кВ; мікрофотографії аналізували за допомогою комп'ютерної програми Image Capture SEMICAPS software. Також застосовували трансмісійний електронний мікроскоп Philips CM 120 (Німеччина), напруга прискорення — 80 кВ, тонкі зрізи із зразків товщиною приблизно 60 нм зроблені діамантовим ножом Diatome при кімнатній температурі зі швидкістю 0.2 мм/с, з використанням ультрамікротома Leica MZ6 Ultracup UCT (Німеччина).

ФТІЧ-спектри нанокомпозитів реєстрували спектрометром Bruker Tensor 27 DTGS (Німеччина) у діапазоні частот $\nu \approx 4000$ —500 см⁻¹ (2.5—17 мкм) з розподільною здатністю 4 см⁻¹.

Теплофізичні властивості синтезованих зразків вивчали методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) (калориметр TA Instruments DSC 2920, США) в атмосфері гелію, швидкість нагріву зразків — 10 °С/хв.

Методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла визначено електронну структуру МСВНТ за допомогою Раман-спектроскопу Jobin Yvon T64000 (Франція). Дослідження вели за температури 25 °С у видимій області ($\lambda = 514$ нм), фокусна відстань — 640 мм, розмір шагу — 0.0066 Å, використовували зелений лазер.

В'язкопружні властивості зразків вивчено методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) з використанням релаксometру TA Instruments DMA 2980 (Німеччина): амплітуда коливань 20 мкм, швидкість лінійного нагріву зразків 2 °С/хв. Встановлені також залежності напруження—деформація і визначені значення розривної напруги σ_p у залежності від вмісту нанонаповнювача (частота вимірювання 1 Гц).

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) в атмосфері O₂/N₂ (1/1) визначено стійкість до термоокиснювальної деструкції МСВНТ за допомогою аналізатора TA Instruments Ther-

mogravimetric Analyzer TGA 2950 (Німеччина), швидкість нагрівання зразків була 10 °С/хв.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методом ТЕМ встановлено, що у МСВНТ зовнішній діаметр $D \approx 10\text{—}20$ нм, внутрішній $D_v \approx 6\text{—}9$ нм, довжина нанотрубок $L = 0.2\text{—}11$ мкм, отже $L/D \sim 10\text{—}1100$ (рис. 1), частина нанотрубок має напівсферичні закриті верхівки (які представляють собою 1/2 молекули фулерену [16]), однак інша частина нанотрубок має відкриті кінцівки. Суттєво вигнута форма деяких нанотрубок та навіть скручування у спіраль (рис. 1) свідчать про існування дефектів у стінках МСВНТ (наявність чотирьох-, п'яти- або семичленних вуглецевих кілець) [17], які забезпечують нанотрубкам здатність до вигинання та скручування. Слід відзначити, що дефектність нанотрубок зменшує їх міцність [16].

У даній роботі метод Раман-спектроскопії використано, щоб за вібраційними характеристиками МСВНТ визначити їх електронну структуру, оскільки спектр комбінаційного розсіювання вуглецевих нанотрубок (рис. 2) має декілька характерних ознак [18, 19]:

- присутність так званої G -моди (пік при $\sim 1575\text{ см}^{-1}$), яка пов'язана з коливаннями двох суміжних атомів вуглецю в ґратах вуглецевих нанотрубок. Відомо, що для напівпровідникових нанотрубок ця смуга має дублетну структуру, причому один з піків (G^+), викликаний коливаннями атомів вуглецю вздовж осі нанотрубки (LO -мода), а інший (G^-), слабкіший по інтенсивності і такий, що має меншу частоту, пов'язаний з коливаннями в напрямках, перпендикулярних до основної осі ВНТ (TO -мода). У спектрі КРС металевих нанотрубок спостерігається дещо інша картина: G^+ пік ототожнюють з TO -модою, а LO -мода має нижчу частоту, що викликане сильною електрон-фононною взаємодією і аномалією Кона [20]. Співставлення інтенсивностей та частотного положення TO - та LO -мод дозволяє зробити висновок, що МСВНТ складаються як з напівпровідникових нанотрубок, так і містять значну частку вуглецевих нанотрубок, які мають металеву провідність [17];
- наявність D -моди (при 1348 см^{-1}) і G' -моди (при 2690 см^{-1}), поява яких може бути обумовлена як дефектами в структурі ґрат нанотрубок, так і домішками аморфного вуглецю. Однак оскільки, за інформацією виробника, аморфний ву-

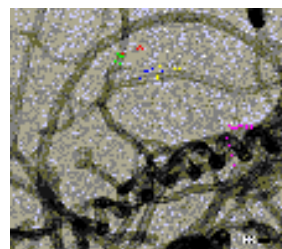


Рис. 1. ТЕМ-микрофотография мультистінних вуглецевих нанотрубок.

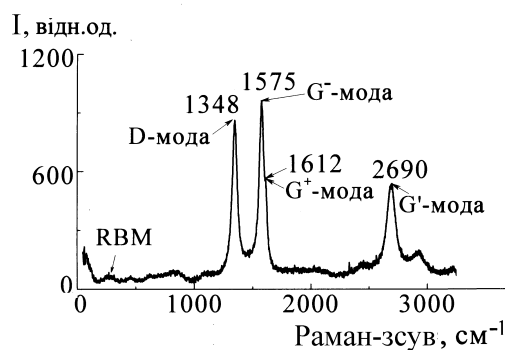


Рис. 2. Раман-спектри мультистінних вуглецевих нанотрубок.

глиць відсутній у складі МСВНТ, то поява D - і G' -мод зумовлена дефектами електронної структури поверхні МСВНТ (присутність чотирьох-, п'яти- або семичленних вуглецевих кілець), що узгоджується з наведеними вище даними ТЕМ;

- так звана радіальна дихальна мода (RBM -Radial Breathing Mode, пік при $\sim 285\text{ см}^{-1}$), яка виникає внаслідок симетричних коливань атомів вуглецю в радіальному напрямі, тобто фактично це коливання всього діаметра нанотрубки відносно свого середнього положення. Відомо [18, 19], що частота коливань RBM -моди (в області $200\text{—}350\text{ см}^{-1}$) обернено пропорційна радіусу нанотрубок, тому вказана частина спектра містить інформацію про розподіл нанотрубок за діаметрами, однак у МСВНТ радіальним коливанням атомів вуглецю перешкоджають стінки сусідніх трубок, тому інтенсивність RBM -моди в МСВНТ невелика і, за даними літератури [19], вона може бути пов'язана також з симетричними коливаннями (в радіальному напрямі) атомів вуглецю в ґратах внутрішніх ВНТ з діаметром меншим за 2 нм, які в певній кількості присутні в МСВНТ.

Для даних МСВНТ розраховані так звані

індекси дефектності (D/G) та перфектності (G'/G) [18, 19], для цього були співставлені площі під відповідними піками. Розрахунки показали, що для МСВНТ величина $D/G \approx 0.77$ і $G'/G \approx 1.12$, тобто дефекти в даних МСВНТ є, однак більшість нанотрубок мають регулярну (бездефектну) електронну структуру. Деякі виявлені дефекти на поверхні МСВНТ, згідно з літературними даними [21], вказують на присутність функціональних груп у цих місцях нанотрубок.

Методом ФТІЧ-спектроскопії досліджено хімічну будову індивідуальних компонентів ДЦБА і МСВНТ (рис. 3, а) та синтезованого сітчастого ПЦ (рис. 3, б, крива 1) і нанокомпозитів складу ПЦ₁/МСВНТ із вмістом МСВНТ 0.01 і 0.1 % мас. (рис. 3, б, криві 2 і 3). Встановлено, що в процесі синтезу всіх досліджених зразків зменшується інтенсивність смуг поглинання з максимумами при $\nu \approx 2270\text{—}2234\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, а), що відповідають валентним коливанням ціанатних ($\text{—O—C}\equiv\text{N}$) груп ДЦБА, зафіксовано появу нових смуг поглинання з максимумами при $\nu \approx 1367\text{—}1366$ та $\nu \approx 1562\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, б), що відповіда-

ють валентним коливанням ціануратних циклів у сітчастому ПЦ. Слід відмітити, що спектри ненаповненого ПЦ₁ і всіх ПЦ₁/МСВНТ нанокомпозитів практично ідентичні, що свідчить про відсутність суттєвих відмінностей у хімічній структурі їх ПЦ₁-матриці. Аналогічні спектри отримано для нанокомпозитів на основі ПЦ₂.

Раніше [22, 23] нами було досліджено методом ФТІЧ-спектроскопії кінетику реакції поліциклотримеризації індивідуального олігомеру ДЦБА та за наявності МСВНТ. Встановлено, що, з підвищенням вмісту МСВНТ прискорюється швидкість утворення триазинових циклів на ранніх стадіях формування ПЦ-матриці, тобто МСВНТ чинять каталітичну дію на процес поліциклотримеризації ДЦБА. Цей висновок підтверджено розрахунками енергії активації (E_a) процесу поліциклотримеризації індивідуального ДЦБА та ДЦБА за присутності різного вмісту МСВНТ. З підвищенням вмісту МСВНТ величина E_a суттєво зменшується (з 32.7 кДж/моль для індивідуального ПЦ до 27.3 і 16.9 кДж/моль для нанокомпозитів із вмістом МСВНТ 0.01 і 0.1 % мас. відповідно), що свідчить про полегшення процесу поліциклотримеризації ДЦБА за наявності нанотрубок. Даний ефект подібний до ефекту зменшення енергії активації хімічних реакцій при застосуванні каталізаторів [24]. Подібний каталітичний ефект був виявлений за допомогою методу динамічної скануючої калориметрії (ДСК), при цьому було чітко зафіксовано зміщення максимуму екзотермічного піку реакції в бік нижчих температур [9].

Також було виявлено, що присутність і вміст МСВНТ впливають на кінцеву величину конверсії ціанатних груп (α) ДЦБА при синтезі ПЦ-матриці: $\alpha_{\text{OC}\equiv\text{N}} \approx 92.5\%$ для зразка індивідуального ПЦ; $\alpha_{\text{OC}\equiv\text{N}} \approx 89.1$ і 88.8% для зразків ПЦ/МСВНТ нанокомпозитів, що містять 0.01 і 0.10 % мас. МСВНТ відповідно. Отже, кінцева конверсія $\text{—O—C}\equiv\text{N}$ груп у нанокомпозитах виявилася дещо нижчою в порівнянні з ненаповненим ПЦ, не дивлячись на більшу швидкість початкових стадій реакції поліциклотримеризації ДЦБА за наявності МСВНТ. Останнє можна пояснити тим, що в процесі синтезу має місце адсорбція частини молекул ДЦБА на поверхню МСВНТ, що відіграє негативну роль на кінцевій стадії формування сітчастої ПЦ-

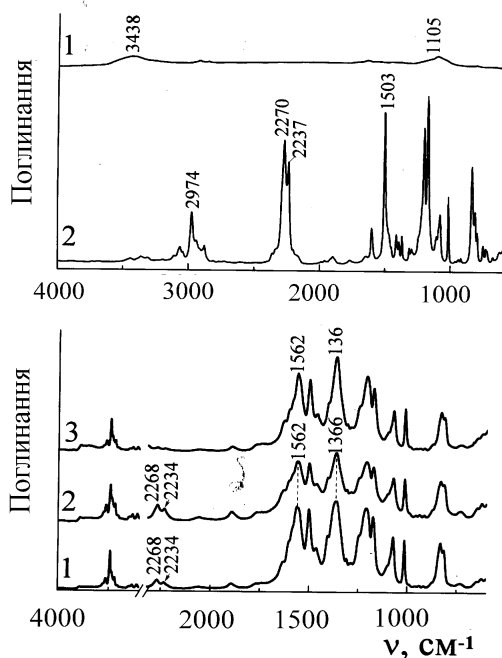


Рис. 3. ФТІЧ-спектри: 1 – МСВНТ; 2 – мономер ДЦБА (а); 1 – індивідуальний ПЦ₁; 2, 3 – нанокомпозити ПЦ₁/МСВНТ, що містять 0.01 і 0.1 % мас. МСВНТ відповідно (б).

матриці, оскільки частина адсорбованих молекул ДЦБА, що не прореагували, стають важкодоступними і не можуть приймати участь в реакції поліциклотримеризації ДЦБА, оскільки для утворення триазинового циклу три молекули ДЦБА мають зустрітися і підійти на коротку (декілька ангстрем) відстань, щоб прореагувати. Раніше [25, 26] було показано, що адсорбція молекул ціанатного мономеру на поверхню наповнювача впливає на процес формування, структуру та властивості синтезованих ПЦ-вмісних композитів.

Каталітичний ефект вуглецевих нанотрубок може бути пов'язаний з присутністю реакційноздатних функціональних груп (наприклад, груп OH) на поверхні їх зовнішніх стінок, оскільки відомо [11], що OH-групи здатні каталізувати реакцію циклотримеризації ціанових естерів фенолів. Присутність груп OH у МСВНТ підтверджується даними ФТІЧ-спектроскопії: в спектрі зразка МСВНТ спостерігається широка смуга поглинання ν_{OH} в області $3660\text{—}3160\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, а), при цьому групи OH можуть бути як в складі абсорбованої води, так і функціональні OH-групи на поверхні нанотрубок. У спектрі МСВНТ присутня також смуга поглинання з максимумом при $\nu \sim 1105\text{ см}^{-1}$, яка, згідно з літературними даними [27], відповідає валентним коливанням груп Si–O із залишку каталізатора, який використовували при синтезі нанотрубок.

Той факт, що в МСВНТ присутня абсорбована вода, підтверджується даними ТГА (рис. 4), оскільки до початку основної стадії деструкції їх вуглецевого каркасу (при $T > 550^\circ\text{C}$) в області температур $\approx 71\text{—}233^\circ\text{C}$ фіксується певна втрата маси: $\Delta m_1 \approx 0.32\text{ \% мас.}$ (табл. 1), що за цих температур пояснюється видаленням із зразків МСВНТ абсорбованої води. Отже, досліджені МСВНТ мають невеликий вміст абсорбованої H_2O . Однак в області температур $240\text{—}400^\circ\text{C}$ фіксується інша втрата маси: $\Delta m_2 \approx 0.53\text{ \% мас.}$ (рис. 4, табл. 1). З літературних джерел відомо [16], що це пов'язано з деструкцією функціональних груп, які, як правило, в певній кількості завжди присутні в структурі зовнішніх стінок більшості типів вуглецевих нанотрубок. Цей висновок корелює з наведеними вище даними Раманівської та ФТІЧ-спектроскопії.

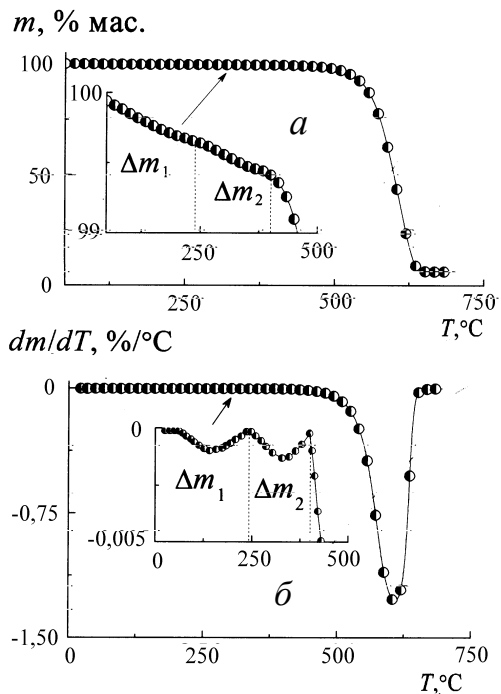


Рис. 4. Термостійкість (дані ТГА в O_2/N_2 1/1) індивідуальних вуглецевих нанотрубок: а — крива втрати маси (m) зразком; б — відповідна диференціальна крива.

Т а б л и ц я 1

Термічні характеристики (в $\text{O}_2/\text{N}_2 \approx 1/1$) МСВНТ

Стадія деструкції	$T_{\partial(\text{поч})}$	$T_{\partial(\text{max})}$	$T_{\partial(\text{кінц})}$	Δm , % мас.	dm/dT^* , %/хв
	°C				
1	71	140	233	0.32	0.001
2	240	326	400	0.53	0.001
3	551	608	653	92.2	1.270

* Значення при $T_{\text{д(max)}}$.

Методами сканувальної (СЕМ, рис. 5) та трансмісійної (ТЕМ) електронної мікроскопії (рис. 6) було досліджено, як змінюються морфологічні особливості серії зразків складу ПЦ₂/МСВНТ у залежності від вмісту нанонаповнювача. З аналізу СЕМ-мікрофотографій (рис. 5) зроблено висновок, що в даних нанокompозитах МСВНТ, у цілому, ефективно дисперговано в полімерній матриці. При цьому спостерігаються як поодинокі ВНТ у вигляді ниткоподібних світлих включень, так і попе- речні перерізи ВНТ,

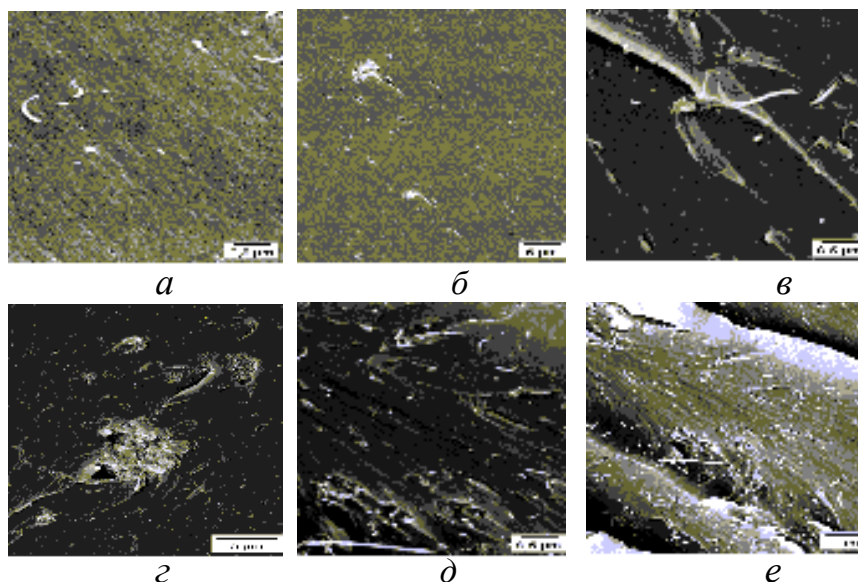


Рис. 5. СЕМ-мікрофотографії ПЦ₂/МСВНТ нанокompозитів з різним вмістом МСВНТ, % мас.: а, б — 0.08; в, г — 0.5; д, е — 1.2.

розірвані під час сколювання репліки зі зразка в рідкому азоті (світлі точки). Відомо [3, 17], що останнє свідчить про високу адгезію між полімерною матрицею і поверхнею вуглецевих нанотрубок. Цей висновок підтверджується оцінками, виконаними із застосуванням комп'ютерної програми Image J, яка дозволяє з високою точністю виміряти розміри будь-яких включень на мікрофотографіях. Розрахунки за даними СЕМ і ТЕМ показали, що в нанокompозитах середні діаметри нанотрубок на ~5—45 нм є більшими, ніж у вихідних МСВНТ. Це свідчить про так зване обгортання полімером вуглецевих нанотрубок, що можливо лише в системах з високою адгезією між полімерною матрицею і ВНТ [3]. Отже, можна зробити висновок, що в даних зразках сформована певна наноструктура, яка схожа за виглядом на структуру так званого “хот-догу”, а якщо прийняти до уваги, що це об'єкти з наносвіту, то сформовану наноструктуру можна умовно назвати “нанохот-догом” (за аналогією з “нанороза”, “наноцвях”, “нанощітка”, “на-нокульбаба” тощо [28]). Таким чином, нанокompозити, що

досліджуються, можна вважати наноструктурованими.

Встановлено, що поряд з поодинокими МСВНТ в усіх зразках присутні їх агломерати: на СЕМ-мікрофотографіях — це скупчення світлих точок чи ниточок (рис. 5), на ТЕМ-мікрофотографіях — чіткі клубки нанотрубок (рис. 6). Знайдено, що з підвищенням вмісту МСВНТ з 0.08 до 1.2 % мас. зростає доля агломератів (рис. 5, д, е). Це може бути обумовлене двома причинами: 1) при збільшенні в зразках вмісту ВНТ агрегати утворюються через схильність вуглецевих нанотрубок до самоагрегації, що викликане їх розвинутою поверхнею і значними ван-

дер-ваальсовими силами; 2) під час високотемпературного синтезу поліціануратної матриці відбувається реакція диспергованих вуглецевих нанотрубок, очевидно, за рахунок підвищення їх рухливості в олігомерній матриці, обумовленою високою температурою синтезу. Аналогічний висновок було зроблено в роботах [29—31]. Як буде показано нижче, така зміна в морфології досліджених зразків нанокompозитів обумовлює суттєві зміни ряду їх фізико-хімічних властивостей.

В'язкопружні характеристики двох серій зразків нанокompозитів складу ПЦ₁/МСВНТ та ПЦ₂/МСВНТ досліджено методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА, рис. 7 і 8). Знайдено, що в нанокompозитах складу ПЦ₁/МСВНТ введення навіть невеликої кількості

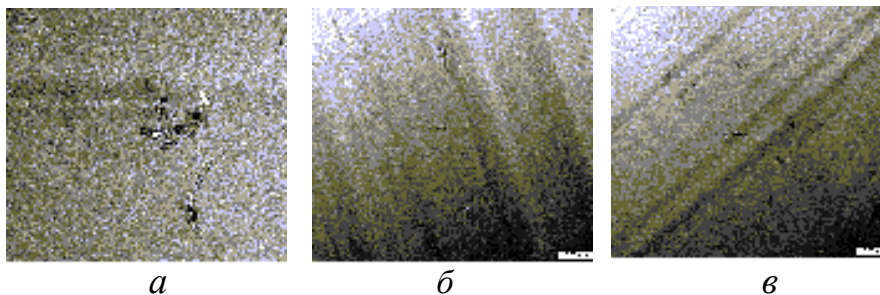


Рис. 6. ТЕМ-мікрофотографії ПЦ₂/МСВНТ нанокompозитів з різним вмістом МСВНТ, % мас.: а — 0.05; б — 0.1; в — 0.2.

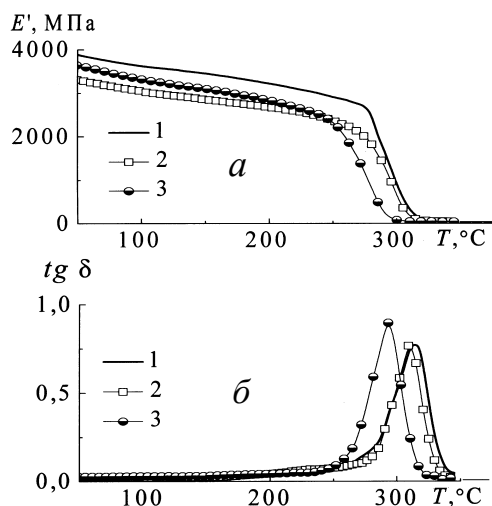


Рис. 7. Температурні залежності модуля пружності E' (а) і тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ (частота 1 Гц) (б) для нанокompозитів складу ПЦ₁/МСВНТ з різним вмістом МСВНТ, % мас.: 1 — 0 (ПЦ₁); 2 — 0.01; 3 — 0.1.

(0.01—0.1 % мас.) вуглецевих нанотрубок МСВНТ змінює в'язкопружні властивості ПЦ-матриці (в порівнянні з ненаповненим зразком ПЦ), про що вказують зміни на відповідних залежностях $E' = f(T)$ і $\text{tg } \delta = f(T)$ (рис. 7), а саме: відбувається перерозподіл інтенсивностей і зсув максимумів $\text{tg } \delta$ за температурною шкалою, звужується інтервал склування ($\Delta T_{\text{ск}}$), в усьому діапазоні температур зменшуються модулі пружності E' . Визначено, що введення наноаповнювача і підвищення його вмісту призводить до зменшення температури склування $T_{\text{ск}}$ сітчастої поліціануратної матриці (табл. 2).

Відомо [32, 33], що в сітчастих поліціануратах величина $T_{\text{ск}}$ безпосередньо пов'язана зі ступенем зшивки сітки і, отже, залежить від конверсії ціанатних груп: чим нижча величина конверсії α , тим менший ступінь зшивки ПЦ-сітки і менша величина $T_{\text{ск}}$. Наприклад, якщо конверсія ціанатних груп $\alpha \approx 0.6$, то величина $T_{\text{ск}} \sim 45^\circ\text{C}$, при $\alpha \approx 0.8$ $T_{\text{ск}} \sim 140^\circ\text{C}$, а при $\alpha \approx 1.0$ $T_{\text{ск}} \sim 300^\circ\text{C}$ [32]. Слід відмітити, що при дослідженні ПЦ-вмісних зразків методами, що передбачають їх нагрівання до температур вище за їх $T_{\text{ск}}$, властивості зразків можуть змінюватись внаслідок хімічної взаємодії ціанатних груп ПЦ-матриці, які досі не змогли вступити в реакцію через стеричні перешкоди. Крім того, при синтезі

сітчастих поліціануратів, який ведеться за ступінчастим режимом, важко досягти повної конверсії ціанатних груп, оскільки при кожному подальшому підвищенні температури (тобто при $T_i > T_{\text{ск}}$) рухливість кінетичних сегментів у поліціануратній сітці підвищується і залишки ціанатних груп, що досі не прореагували, знову здатні хімічно взаємодіяти [11, 12], що обумовлює появу нової більш високої температури склування $T_{\text{ск}2}$ у ПЦ (табл. 2). Таким чином, зниження величин $T_{\text{ск}}$ і модулів пружності E' у дослі-

Т а б л и ц я 2

Вязкопружні характеристики нанокompозитів ПЦ₁/МСВНТ і ПЦ₂/МСВНТ

Вміст МСВНТ, % мас.	$T_{\text{ск}}$	$\Delta T_{\text{ск}}$	E' , МПа (при 100 °С)	$h_{\text{тг}\delta}$
	°С			
ПЦ ₁ /МСВНТ				
0 (ПЦ ₁)	279; 315	92	3632	0.40; 0.77
0.01	310	73	3034	0.76
0.10	293	70	3336	0.90
ПЦ ₂ /МСВНТ				
0 (ПЦ ₂)	272; 287; 305	79	2876	0.16; 0.19; 0.29
0.03	261; 273; 293	85	4226	0.11; 0.14; 0.37
0.04	251; 272; 292	93	3654	0.11; 0.12; 0.32
0.10	279; 299	81	3652	0.32; 0.24
1.20	287	63	3301	0.46

джених нанокompозитах пов'язане, перш за все, з формуванням під час синтезу даних нанокompозитів більш дефектної (менш зшитої) ПЦ₁-матриці (в порівнянні зі зразком індивідуальної ПЦ₁). Цей висновок підтверджується збільшенням інтенсивності максимуму $\text{tg } \delta$ (при $T_{\text{ск}}$, рис. 7, крива 3), що є відображенням більшої кінетичної рухливості сегментів у менш зшитій ПЦ₁-матриці даних нанокompозитів. У цілому отримані результати свідчать про те, що нанокompозити складу ПЦ₁/МСВНТ мають досить високі значення температури склування $T_{\text{ск}}$ і модулів пружності E' , що важливо з точки зору їх практичного застосування.

На рис. 8 наведені температурні залежності E' і $\text{tg } \delta$ для другої серії зразків, отриманих на основі ПЦ₂, тобто нанокompозитів складу ПЦ₂/МСВНТ з різним вмістом МСВНТ. Для ПЦ₂,

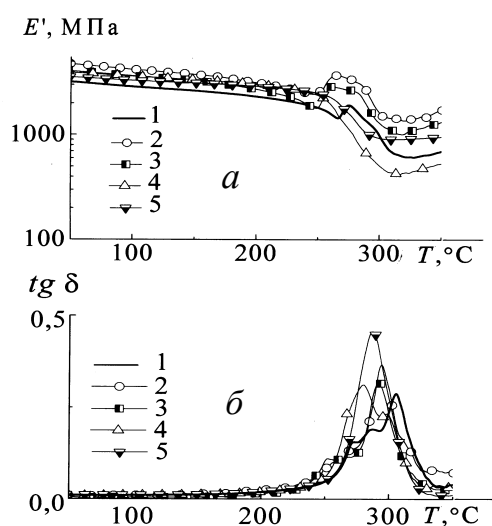


Рис. 8. Температурні залежності модуля пружності E' (а) і тангенса кута механічних втрат $\operatorname{tg} \delta$ (частота 3 Гц) (б) для нанокompозитів складу ПЦ₂/МСВНТ з різним вмістом МСВНТ, % мас.: 1 — 0 (ПЦ₂); 2 — 0.03; 3 — 0.04; 4 — 0.1; 5 — 1.2

який було синтезовано з використанням промислового олігомеру ДЦБА ($\alpha \approx 52\%$), чітко фіксуються три $T_{\text{СК}}$ (рис. 8, б і табл. 2), а на його температурній залежності E' в області температур $T > 265^\circ\text{C}$ (рис. 8, а) чітко видно появу широкого максимуму. Обидва ці факти, як зазначалось вище, є свідченням того, що при нагріванні зразка (в процесі його дослідження) при досягненні температури $T > T_{\text{СК}}$ відбувається так звана пост-поліциклотримеризація поліціануратної сітки, що сприяє збільшенню щільності (ступеня зшивки) ПЦ₂, як результат, зростає температура склування $T_{\text{СК}}$. При повторному дослідженні (нагріванні) даного зразка (графік не наведено) фіксується тільки одна температура склування при $\sim 305^\circ\text{C}$, що, згідно з літературними даними [32], свідчить про досягнення практично повної конверсії ціанатних груп.

З кривих залежностей $E' = f(T)$ і $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ ПЦ₂/МСВНТ нанокompозитів (рис. 8) видно, що введення в поліціануратну матрицю вуглецевих нанотрубок і збільшення їх вмісту з 0.03 до 1.2 % мас. обумовлює суттєву зміну форми вказаних вище кривих (порівняно з індивідуальним ПЦ₂), а саме, на кривих $E' = f(T)$ і $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ змінюється кількість максимумів, відбувається перерозподіл інтенсивностей і зсув максимумів

$\operatorname{tg} \delta$ за температурною шкалою (тобто змінюється величина $T_{\text{СК}}$), змінюється інтервал склування ($\Delta T_{\text{СК}}$), в широкому діапазоні температур зростають модулі пружності E' тощо. Можна зробити висновок, що введення МСВНТ та підвищення їх концентрації в ПЦ₂-матриці, що формується за їх присутності, суттєво впливає на в'язкопружні властивості отриманих нанокompозитів. Так, присутність та підвищення концентрації вуглецевих нанотрубок у даних нанокompозитах обумовлює зменшення ступеня зшивання сітки ПЦ₂, що формується за їх наявності, це і призводить до зниження значень $T_{\text{СК}}$. Цей висновок підтверджується зростанням інтенсивності максимумів $\operatorname{tg} \delta$ (рис. 8, б, криві 2–5). Іншими словами, вуглецеві нанотрубки в процесі синтезу даних нанокompозитів певною мірою перешкоджають формуванню регулярної тривимірної поліціануратної сітки-матриці. На це також вказує той факт, що при збільшенні в нанокompозитах вмісту МСВНТ до 0.1–1.20 % мас. і одночасно зі зниженням значень $T_{\text{СК}}$ фіксується зменшення кількості релаксацийних переходів (з трьох до одного, табл. 2), що свідчить про утруднення процесу пост-поліциклотримеризації в зразках з високим вмістом вуглецевих нанотрубок. Відмітимо, що при повторному дослідженні (нагріванні) всіх зразків нанокompозитів фіксується тільки одна $T_{\text{СК}}$ (найвища для кожного зразка, табл. 2). Однак, оскільки величина $T_{\text{СК}}$ залишається меншою, ніж у ненаповненого зразка ПЦ₂, то вважаємо, що через наявність вуглецевих нанотрубок у ПЦ₂-матриці не вдається досягнути максимальної конверсії ціанатних груп і сформована поліціануратна сітка має меншу регулярність.

На відміну від серії зразків складу ПЦ₁/МСВНТ для всіх нанокompозитів ПЦ₂/МСВНТ спостерігається значне підвищення значень модуля пружності E' (рис. 8, а). Так, за вмісту лише 0.03 % мас. МСВНТ, значення E' на $\sim 63\%$ вище (при $\sim 0^\circ\text{C}$), ніж у ненаповненого ПЦ₂, що, як відомо, свідчить про армування ПЦ-матриці вуглецевими нанотрубками, які ефективно дисперговані до окремих нанотрубок (рис. 5). Тобто можна зробити висновок, що диспергування МСВНТ є більш ефективним в олігомері ДЦБА, що має майже вдвічі більший ступінь конверсії ціанатних груп. Також, вірогідно, пев-

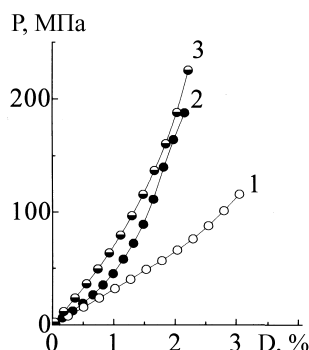


Рис. 9. Криві напруження—деформація (P — D) для зразків нанокompозитів на основі ПЦ₂ з різним вмістом МСВНТ, % мас.: 1 — 0; 2 — 0.03; 3 — 0.06.

ний внесок в підвищення модулів пружності E' у даних нанокompозитах вносить відмічене вище наноструктурування зразків (поява структур типу “нанохот-дог”), оскільки, очевидно, що армуюча дія вуглецевих нанотрубок зростає за рахунок внеску полімерного шару навколо поверхні вуглецевих нанотрубок. Іншими словами, в зшитій ковалентними зв'язками поліціануратній сітці формується фізична сітка з вуглецевих нанотрубок, “загорнутих” у полімер, що, як відомо [34], сприяє зростанню модулів пружності E' .

Збільшення концентрації нанонаповнювача до 1.2 % мас. веде до деякого зниження величини E' в усьому температурному діапазоні (рис. 8, а), однак у синтезованих нанокompозитах вона залишається більшою, ніж у ненаповненого ПЦ₂. Вважаємо, що зниження значень E' викликано вторинною агрегацією МСВНТ під час високотемпературного синтезу зразків нанокompозитів, що обумовлює появу ділянок, де відсутня армуюча дія фізичної сітки з вуглецевих нанотрубок.

Порівняння в'язкопружних властивостей двох досліджених серій нанокompозитів, отриманих на основі ПЦ₁ і ПЦ₂, свідчить про те, що більш ефективним для синтезу ПЦ-матриці є використання промислового олігомеру ДЦБА, оскільки наявність розчинника (метилетилкетон) дозволяє більш ефективно проводити ультразвукове диспергування МСВНТ і отримувати нанокompозити із більшим вмістом нанонаповнювача; більш високий ступінь конверсії ціанатних груп ($\alpha \sim 53$ %) і, отже, в'язкість компо-

зиції (після видалення розчинника) дозволяє уникнути під час високотемпературного синтезу явища седиментації МСВНТ, що забезпечує присутність нанонаповнювача в усьому об'ємі зразка; підвищення кінцевої температури синтезу (270 °С – 30 хв) сприяє зростанню ступеня зшивки сітчастої ПЦ-матриці, що також покращує комплекс властивостей даних нанокompозитів.

Для зразків нанокompозитів складу ПЦ₂/МСВНТ були також встановлені залежності напруження—деформація і визначені величини розривної напруги σ_p в залежності від вмісту нанонаповнювача (рис. 9).

МСВНТ, % мас.	0 (ПЦ ₂)	0.03	0.06
σ_p , МПа	115.9	187.6	225.1

Аналіз характеру кривих деформація—напруження дозволяє зробити два висновки: всі криві відповідають крихкому характеру руйнування зразків, при якому має місце лише пружна деформація і відсутня вимушено еластична деформація, отже, в даному випадку розривна напруга σ_p дорівнює межі міцності полімеру; очевидно, що з введенням нанонаповнювача суттєво підвищується величина межі міцності σ_p нанокompозитів (у порівнянні з ненаповненим ПЦ₂), причому чим вищий вміст МСВНТ, тим більша величина σ_p : за вмісту МСВНТ 0.03 і 0.06 % величина σ_p зростає на ~ 62 і ~ 94 % відповідно (в порівнянні з ПЦ₂).

ВИСНОВКИ. Таким чином, представлено результати комплексних досліджень щодо визначення впливу мультитінних вуглецевих нанотрубок, МСВНТ, на структуру і фізико-хімічні властивості полімерних нанокompозитів, синтезованих із олігомерів ДЦБА методом реакційного формування шляхом *in situ* поліциклотримеризації ДЦБА за наявності МСВНТ. Досліджено структуру МСВНТ і встановлено, що графі МСВНТ мають дефекти, які забезпечують нанотрубкам здатність до вигинання та скручування; також визначено, що МСВНТ мають у своєму складі як нанотрубки з напівпровідниковими властивостями, так і містять значну частку ВНТ, що мають металеву провідність. Знайдено, що в структурі зовнішніх стінок МСВНТ присутні реакційноздатні ОН-групи, які під час синтезу поліціануратної матриці каталізують процес поліциклотримеризації ДЦБА. Знайдено, що в синтезованих ПЦ/МСВНТ нанокomp-

позитях середні діаметри нанотрубок на $\sim 5\text{--}45$ нм є більшими, ніж у вихідних МСВНТ, тобто має місце так зване обгортання полімером вуглецевих нанотрубок, що свідчить про високу адгезію між полімерною матрицею і нанонаповнювачем. Зроблено висновок, що досліджені наноккомпозити є наноструктурованими, сформовану наноструктуру запропоновано умовно назвати “нанохот-дог”. Встановлено, що ПЦ₂/МСВНТ наноккомпозити, синтезовані на основі промислового олігомеру ДЦБА, мають покращені в’язкопружні властивості, також для даних наноккомпозитів зафіксовано підвищення величин межі міцності σ_p на 62—94 % за вмісту МСВНТ всього 0.03—0.06 % мас. (порівняно з ненаповненим ПЦ₂, $\sigma_p \approx 115.9$ МПа), що свідчить про взаємодію нанонаповнювача і полімерної матриці на нанорівні.

Автори висловлюють подяку за часткову фінансову підтримку роботи в рамках проекту N0110U003968, що виконується згідно з державною цільовою науково-технічною програмою “Нанотехнології та наноматеріали” (2010–2014 р.), а також гранту Бардаш Л. Region Rhone-Alpes “EXPLORA’DOC”.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние мультистенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) на формирование наноккомпозитов на основе термостойких сеточных полициануратов, полученных *in situ* полициклотримеризацией олигомеров дигидроксибензоата бисфенола А (ДЦБА) в присутствии различного количества МСУНТ, и морфологию синтезированных наноккомпозитов, их структуру и физико-химические свойства. Установлено, что при небольшом содержании МСУНТ (0.03—0.06 % мас.) синтезированные наноккомпозиты имеют высокие показатели модуля упругости, зафиксировано значительное повышение величины границы прочности σ_p (на 62—94 % в зависимости от содержания МСУНТ), сделан вывод о взаимодействии нанонаполнителя с полимерной матрицей на наноуровне.

SUMMARY. An influence of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) on formation of nanocomposites based on thermostable polycyanurate networks obtained by *in situ* polycyclotrimerization of oligomers of dicyanate ester of bisphenol A (DCBA) in the presence of different amount of MWCNT and on their morphology, structure and physical-chemical properties has been studied. It has been found that at low MWCNT content

(0.03—0.06 % wt.) the nanocomposites synthesized have high elastic modulus, significant increasing value of strength at break (by 62—94 % depending on MWCNT content) has been observed, the nanoscale interaction of the nanofiller with polymer matrix is discussed.

ЛІТЕРАТУРА

1. Jordan J., Jacob K, Tannenbaum R. et al. // Materials science and engineering: A. -2005. -**393**. -P. 1—11.
2. Шнак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Клас-терные и наноструктурные материалы. -Киев: Академперіодика, 2001.
3. Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / Eds. J.A.Schwarz, C.I.Contescu, K.Putyera. -New York: Dekker Inc., 2004.
4. Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C. et al. // Science. -1994. -**265**. -P. 1212—1214.
5. Hopkins A.R., Lipeles R. // Polym. Preprs. -2005. -**46**, № 2. -P. 787—789.
6. Fang Z., Wang J., Gu A. // Polym. Eng. Sci. -2006. -**46**. -P. 670—679.
7. Окотруб А.В., Юданов Н.Ф., Алексакин В.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения: А. -2007. -**49**, № 6. -С. 1049—1055.
8. Che J., Chan-Park M.B. // Adv. Funct. Mat. -2008. -**18**. -P. 888—897.
9. Tang Y.-S., Kong J., Gu J.-W. et al. // Polym.-Plastics Techn. Eng. -2009. -**48**. -P. 359—366.
10. Корсканов В.В., Бардаш Л.В., Файнлейб О.М. // Доп. НАН України. -2009. -№ 9. -С. 144—148.
11. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins / Ed. I.Hamerton. -Glasgow: Chaman & Hall, 1994.
12. Thermostable polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties / Ed. A.Fainleib. -New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2010.
13. Бардаш Л.В., Файнлейб О.М. // Полімер. журн. -2010. -**32**, № 4. -С. 287—298.
14. Polymer composites. From nano- to macro-scale / Eds. K.Freidrich, S.Fakirov, Z.Zhang]. -New York: Springer, 2005.
15. Moniruzzaman M., Winey K.I. // Macromolecules. -2006. -**39**. -P. 5194—5205.
16. Carbon nanotubes / Eds. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, Ph.Avouris. -Berlin: Springer, 2000.
17. Harris P.J.F. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century. -Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
18. Rao A.M., Richter E., Bandow S. et al. // Science. -1997. -**275**. -P. 187—191.
19. Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszycska M. et al. // Materials sci. -Poland. -2008. -**26**, № 2. -P. 433—441.
20. Dresselhaus M.S. Science of fullerenes and carbon nanotubes. -New York: Academ. Press, 1996.
21. Larkin P.J. Infrared and Raman Spectroscopy. -Oxford: Elsevier, 2011.
22. Fainleib A., Bardash L., Boiteux G. // Express Polym.

-
- Lett. -2009. -3, № 8. -P. 477—482.
23. Пат. на корисну модель № 52506, Україна, МПК C08G 73/00. -Опубл. 25.08.2010; Бюл. № 16.
24. Carey F.A., Sundberg R.J. Advanced Organic Chemistry A: Structure and Mechanisms. -Verlag: Springer, 2007.
25. Seminovych G.M., Fainleib A.M., Slinchenko E.A. et al. // React. Funct. Polym. -1999. -40, № 3. -P. 281—288.
26. Fainleib A.M., Brovko O.O., Slinchenko E.A. et al. // Nonlinear Optics. Quantum Optics. -2004. -32, № 1-3. -P. 149—160.
27. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. -New York: Wiley, 2004.
28. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. -М.: Физматлит, 2008.
29. Alig I., Skipa T., Lellinger D. et al. // Polymer. -2008. -49. -P. 3524—3532.
30. Skipa T., Lellinger D., Saphiannikova M. et al. // Phys. status solidi: B. -2009. -246, № 11-12. -P. 2453—2456.
31. Skipa T., Lellinger D., Bohm W. et al. // Polymer. -2010. -51. -P. 201—210.
32. Georjon O., Pascault J.P. // J. Appl. Polym. Sci. -1993. -49, № 8. -P. 1441—1452.
33. Georjon O., Galy J. // Polymer. -1998. -39, №. 2. -P. 339—345.
34. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. -М.: Химия, 1978.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Університет Клода Бернара, Ліон, Франція
Технічний університет, Лодзь, Польща

Надійшла 18.09.2012