

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

I ISSN 2224-5286

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

3 (405)

МАМЫР – МАУСЫМ 2014 ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2014 г.

MAY – JUNE 2014

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов, У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов**; химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев**; техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков**,
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров**; техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев**;
академик **В. Фарзалиев** (Әзірбайжан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Тәжікстан), академик
С.В. Волков (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я :

академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)
академики НАН РК: **С.М. Адекенов, В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев**;
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов**; доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева**;
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев**; доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков**;
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев**;
академик **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Таджикистан),
академик **С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); кандидат химических наук **А.С. Жумаканова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f :

academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)
academician of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov, V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev**;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov**; doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva**;
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev**; doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov**;
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov**; doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev**;
academician **V. Farzaliyev** (Azerbaijan); academician **K. Turte** (Moldova); academician **D. H. Halikov** (Tajikistan);
academician **S.V. Volkov** (Ukraine); academician **V.E. Agabekov** (Belarus); academician **A.A. Mantashyan** (Armenia);
д.х.н. **Zh. Zhorobekov Highway** (Kyrgyzstan); candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18 <http://akademiyanauk.kz/>

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

А д р е с р е д а к ц и и :

050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

УДК 547.596+542.971

Х. А. СУЕРБАЕВ, Г. Ж. ЖАКСЫЛЫКОВА

(Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан)

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Аннотация. Проведен краткий обзор литературных данных о применении металлокомплексных катализаторов с фосфорсодержащими лигандами (МКФЛ) в органическом синтезе. МКФЛ проявляют каталитические свойства в самых различных химических процессах, таких как реакции восстановления, окисления, карбонилирования, замещения, присоединения, изомеризации, олигомеризации и др. Многие из этих процессов перспективны в плане их практического применения.

Ключевые слова: катализ, органический синтез, металлокомплексы, фосфорсодержащие лиганды.

Тірек сөздер: катализ, органикалық синтез, металкомплексер, фосфорқұрамды лигандалар.

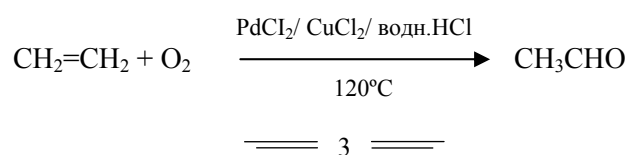
Keywords: catalysis, metal complexes, phosphorcontaing ligands, organic synthesis.

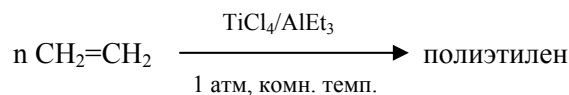
В органическом синтезе катализ играет значительно большую роль, нежели в неорганическом. В органическом синтезе исторически впервые начали применяться гетерогенные катализаторы (металлы, оксиды металлов). Разработаны в достаточной степени теория и практика гетерогенного катализа в органическом синтезе. Гетерогенные катализаторы сыграли огромную роль в становлении и развитии промышленного органического синтеза. В настоящее время они значительно опережают гомогенные катализаторы по масштабам применения.

Однако внимательный анализ достижений каталитического химического синтеза за последние годы позволяет с большой уверенностью утверждать, что будущее лабораторного и промышленного органического синтеза во многом будет определяться успехами развития гомогенного катализа, более точно – успехами в разработке гомогенных металлокомплексных катализаторов. На последние возлагаются большие надежды в решении важных проблем, касающихся экономии сырья и энергии при осуществлении основных промышленных процессов органического синтеза [1, 2].

Началом зарождения гомогенного металлокомплексного катализа можно считать работы О. Релена (1938 г.) по синтезу альдегидов взаимодействием алкенов с синтез-газом в присутствии карбониллов кобальта в качестве катализатора [3]. Примерно в это же время эта промышленно важная реакция гомогенного катализа (карбонилирование органических субстратов монооксидом углерода) получила свое развитие в работах В. Реппе (синтез Реппе) в конце тридцатых и начале сороковых годов прошлого века [4].

Синтез Реппе включает большое количество разнообразных реакций карбонилирования ненасыщенных соединений (алкены, алкины) или соединений с активной связью С-Х (Х = ОН, ОР, галогены и др.) монооксидом углерода в присутствии различных нуклеофильных реагентов. В настоящее время на основе реакции карбонилирования органических субстратов создана ркупная отрасль нефтехимической промышленности, продукция которой составляет десятки миллионов тонн. Позже были открыты другие примеры гомогенных металлокомплексных каталитических реакций и среди них такие важные, как окисление этилена до ацетальдегида на палладиевых комплексах (Вакер-процесс) и полимеризация алкенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта:



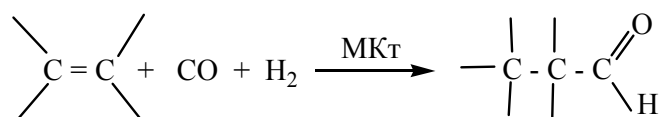


Гомогенные металлокомплексные катализаторы отличаются более высокой активностью, они обычно работают при низких температурах и давлениях с великолепными регио-, энантио- и диастереоселективностями, чем традиционные гетерогенные катализаторы. При этом активность и селективность действия гомогенного катализатора можно оптимизировать, варьируя лиганды, растворитель, температуру и давление.

Такие общеизвестные недостатки растворимых металлокомплексных катализаторов, как трудность их отделения от продуктов реакции и их относительно невысокая термическая устойчивость, в ряде случаев могут быть преодолены специальными приемами, например гетерогенизацией катализаторов путем иммобилизации на инертных неорганических и полимерных подложках [5-7].

Соединения фосфора являются исключительно важными лигандами во многих каталитических системах на основе комплексов металлов [8]. Мощным стимулом интенсивного развития химии координационных соединений металлов с фосфорсодержащими лигандами явилось сообщение в 1965 г. двумя независимыми группами исследователей (Уилкинсон, Коффи) [9-11] о каталитической активности трис(трифенилфосфин)хлорродия (I) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (катализатор Уилкинсона) в реакции гидрирования алкенов и алкинов в исключительно мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). С тех пор интерес к металлокомплексным катализаторам с фосфорсодержащими лигандами (МКФЛ) со стороны химиков-исследователей и химиков практиков не спадает. Это обусловлено, во-первых, впечатляющими успехами в разработке эффективных катализаторов лабораторного и промышленного синтеза самых различных органических соединений среди МКФЛ и, во-вторых, широкой возможностью варьирования структур и свойств фосфорсодержащих лигандов, что обусловлено, в свою очередь разработанностью и широким развитием химии органических соединений фосфора.

МКФЛ проявляют каталитические свойства в самых различных химических процессах, таких как реакции восстановления, окисления, карбонилирования, замещения, присоединения, изомеризация, олигомеризация и др. Многие из этих изученных процессов перспективны в плане их практического осуществления. На сегодняшний день среди реально применяемых в промышленности металлокомплексных катализаторов МКФЛ принадлежит одна из ведущих позиций. На основе использования МКФЛ освоен ряд промышленных процессов. По объему производимой продукции гидроформилирование олефинов является примером крупного промышленного использования МКФЛ:



МКТ = металлокомплексный катализатор

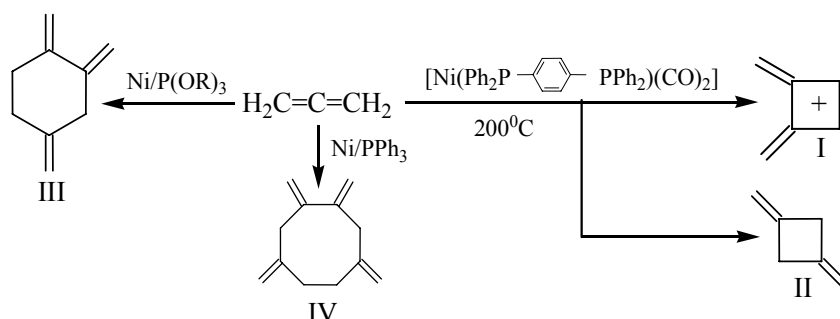
Процесс гидроформилирования исторически был первым примером крупнотоннажного промышленного производства, основанного на использовании гомогенных металлокомплексных катализаторов. В настоящее время этим способом производится свыше 4 млн т альдегидов и их производных. Первоначально для этих промышленных процессов в качестве катализаторов использовались гидридокарбонильные комплексы кобальта. Процессы эти были связаны с большими энергетическими расходами, связанными с высокой температурой и давлением (температура 110–180 °С, давление 200–350 атм.). В начале 60-х годов Слог и Муллинэ [12] открыли, что добавление трет.фосфиновых лигандов к гидридо-карбонилкобальтовым системам приводит к образованию комплексов, для стабилизации которых не требуется высоких давлений СО и которые способны катализировать превращение алкенов-1 в более ценные н-спирты* с

* Модифицированные трет.-фосфиновыми лигандами карбонилкобальтовые системы имеют повышенную активность в гидрировании, что приводит к образованию в основном спиртов, а не альдегидов в условиях гидроформилирования.

селективностью выше 90%. Еще большими преимуществами обладают модифицированные трет.фосфинами гидридокарбонильные комплексы родия, способные эффективно катализировать процесс при значительно более мягких условиях.

Многие катализаторы на основе МКФЛ обладают высокой избирательностью и великолепными регио- и стереоселективностями. Например, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$ и $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ в мягких условиях (25 °С, давление H_2 1 атм.) являются высокоселективными катализаторами восстановления по отношению к алкеновой и алкиновой функциональным группам, причем другие ненасыщенные группы (-CHO, -CN, -NO₂ и др.) не затрагиваются. При этом они исключительно чувствительны к стерическим изменениям в субстрате и отдают определенное предпочтение терминальным ненасыщенным связям. Это особенно заметно для $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$ – самой активной из трех указанных каталитических систем, в присутствии которой олефины с концевой двойной связью гидрируются примерно в 10 000 раз быстрее, чем соответствующие внутренние олефины.

Используя в качестве катализатора комплексы Ni(O) с различными фосфорсодержащими лигандами и в соответствующих условиях, можно осуществить высокоселективную циклоолигомеризацию аллена в ранее труднодоступные четырех-, шести- и восьмичленные циклические экзометиленовые соединения (I)–(IV) [2]:



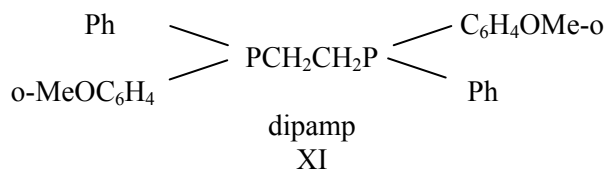
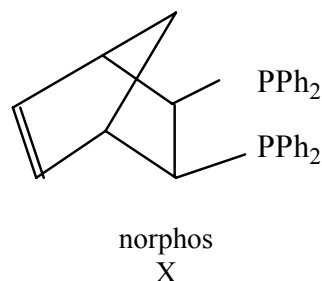
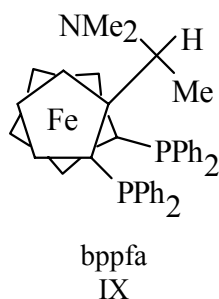
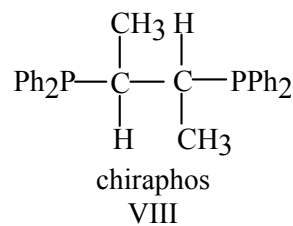
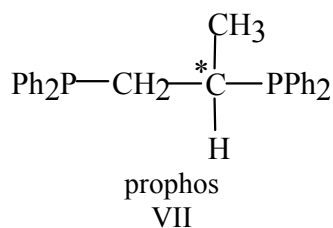
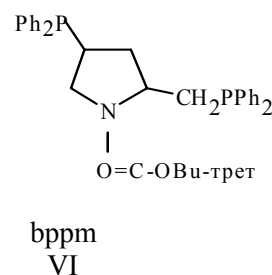
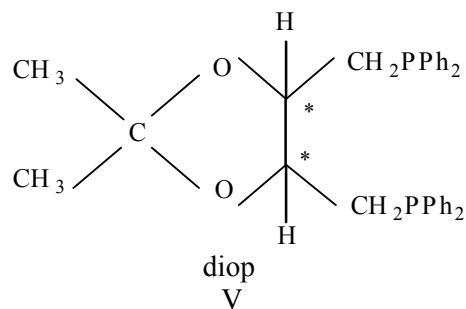
Значительны успехи в применении МКФЛ в асимметрическом синтезе. Асимметрический синтез является исключительно важным в производстве лекарственных средств и пестицидов, поскольку индивидуальные оптические изомеры имеют заметную разницу в биологической активности. Только один оптический изомер хирального лекарственного препарата может обладать необходимой терапевтической активностью, тогда как другой «неактивный» изомер может быть не просто неактивным, но в некоторых случаях может обладать побочными вредными действиями [13].

Требование исключить побочные действия лекарств, пестицидов и других препаратов вынуждает химиков-синтетиков ориентироваться на такие синтетические методы, которые позволяют получать энантимерно чистые соединения не только в лабораторном, но и в промышленном масштабе. Одним из таких синтетических методов может стать синтез с использованием МКФЛ.

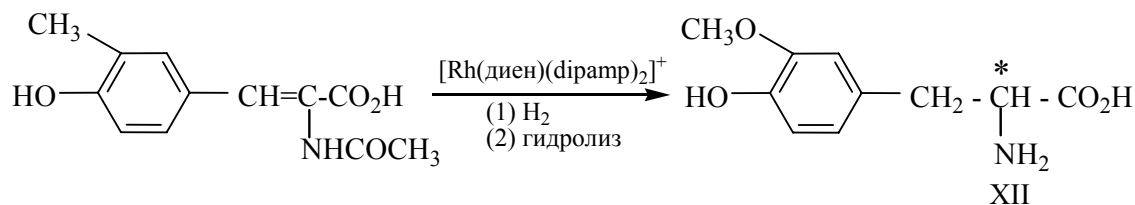
В 1969 г. появились сообщения [14] о том, что каталитическое гидрирование некоторых стерически затрудненных полифункциональных олефинов удастся провести с очень высокими оптическими выходами (до 95%) при использовании родиевых комплексов с хиральными фосфиновыми лигандами типа $^*PR^1R^2R^3$. В дальнейшем успехи в этой области были тесно связаны с успехами в синтезе оптически активных третичных фосфинов с хиральным атомом фосфора (P-хиральные трет.фосфины) [15].

Работы по созданию активных хиральных МКФЛ активизировались после работ Х. Кагана и Т. Данга [16] по синтезу оптически чистых хелатирующих дифосфинов из легкодоступной (+) или (-)-винной кислоты. Наряду с P-хиральными трет.фосфинами в асимметрическом синтезе эффективны также более доступные C-хиральные трет.фосфины, содержащие асимметрический атом в одном из заместителей при атоме фосфора.

В настоящее время почти все известные гомогенные катализаторы асимметрического гидрирования основаны на комплексах металлов с третичными фосфинами. Наиболее широкое применение нашли бидентатные хелатные хиральные фосфиновые лиганды (V)–(XI):



Металлокомплексные катализаторы с хиральными фосфиновыми лигандами уже находят практическое применение в асимметрическом синтезе. Первым примером промышленного использования этих катализаторов является производство лекарственного препарата L-ДОФА (XII), применяемого для лечения болезни Паркинсона, путем асимметрического гидрирования ацетамида коричной кислоты в присутствии родиевого комплекса с хиральным дифосфиновым лигандом (XI), приводящего к единственному оптическому изомеру [17]:

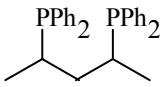
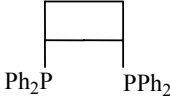
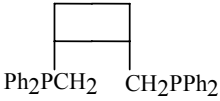
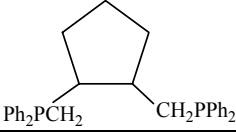
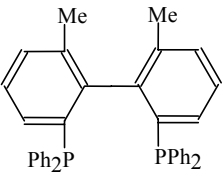
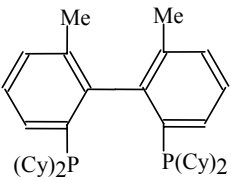
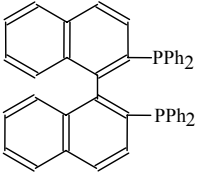
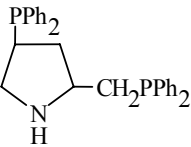
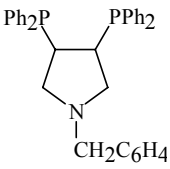
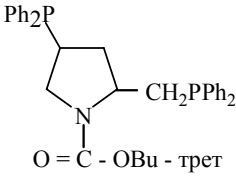
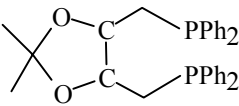


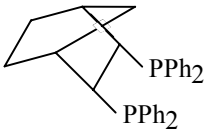
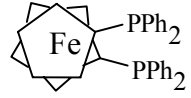
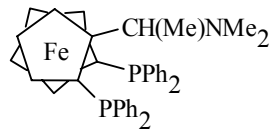
Если первоначально в качестве лигандов гомогенных металлокомплексных катализаторов в основном использовались фосфины (главным образом трифенилфосфин), то на сегодняшний день круг применяемых в качестве лигандов соединений фосфора расширился. Имеются многочисленные публикации об использовании в качестве лигандов моно- и полидентатных производных не только трехвалентного трехкоординированного фосфора (фосфины, фосфиты, фосфониты, амиды кислот трехвалентного фосфора и др.), но и самых разнообразных производных одно-, двух- и четырехкоординированного фосфора, полифосфорных соединений [8].

В таблице приведены некоторые фосфорорганические соединения, нашедшие широкое употребление в качестве лигандов в составе гомогенных металлокомплексных катализаторов.

Фосфорорганические соединения, нашедшие широкое употребление
в качестве лигандов в составе гомогенных металлокомплексных катализаторов

№ п/п	Химическое название	Формула	Встречающиеся в литературе сокращенные обозначения
1	2	3	4
1	Трифенилфосфин	PPh_3	TPP
2	Три(2,6-диметоксифенил)фос-фин	$P \left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2 \right)_3$	ТДМРР
3	Три(2,4,6-триметоксифенил)-фосфин	$P \left(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_3 \right)_3$	ТТМРР
4	Три(3-натрийсуль-фоксифенил)фосфин	$P(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$	TPPTS
5	Три(2-фурил)фосфин	$P \left(\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \right)_3$	TFP
6	Бис(дифенилфосфино)метан	$Ph_2PCH_2PPh_2$	Dppm
7	1,2-Бис(дифенилфос-фино)этан	$Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$	dppe, diphos
8	1,2-Бис(дифенилфос-фино)1-фенилэтан	$Ph_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2$	phenphos
9	1,2-Бис(дифенилфос-фино)-1-циклогексилэтан	$Ph_2P(Cy)CH_2CH_2PPh_2$	cyphos, cycphos
10	1,2-Бис[фенил(о-метоксифенил)фосфино]этан	$Ph_2P(OMe)CH_2CH_2P(OMe)Ph$	dipamp
11	1,2-Бис(дифенилфос-фино)пропан	$Ph_2P(CH_2)_2CH(CH_3)PPh_2$	prophos
12	1,3-Бис(дифенилфос-фино)-2-диметиламинопропан	$Ph_2P(CH_2)_2NMe_2PPh_2$	
13	2,3-Бис(дифенилфос-фино)бутан	$Ph_2P(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2PPh_2$	chiraphos

1	2	3	4
14	2,4-Бис(дифенилфос-фино)-пентан		Bdpp
15	1,2-Бис(дифенилфос-фино)циклобутан		Dpcb
16	1,2-Бис(дифенилфос-финометилен)циклобутан		dipmcb
17	1,2-Бис(дифенилфос-финометилен)циклопентан		dipmcp
18	2,2'-Диметил-6,6'-бис(дициклофенил-фосфи-но)дифенил		biphemp
19	2,2'-Диметил-6,6'-бис(дициклогексил-фосфино)дифенил		BICHEP
20	2,2'-Бис(дифенилфос-фино)-1,1'-бинафтил		binap
21	2-Дифенилфосфиноме-тилен-4-дифенилфос-финопирролидин		PPM
22	N-Бензил-3,4-бис(дифенил-фосфино)пирролидин		degphos
23	N-Карбтрет-бутокси-2-дифенилфосфинометилен -4-дифенилфос-финопирролидин		bppm
24	4,5-Бис(дифенилфос-финометилен)-2,2-диметил-1,3-диоксалан		diop

1	2	3	4
25	2,3-Бис(дифенилфос-фино)норборнен		norphos
26	1,1'-Бис(дифенилфос-фино)фероцен		dppf
27	2-[1,1'-Бис(дифенил-фосфино)ферроцен-нил]этилдиметиламин		bppfa

Таким образом соединения фосфора являются исключительно важными лигандами во многих каталитических системах на основе комплексов металлов. МКФЛ проявляют каталитические свойства в самых различных химических процессах, таких, как реакции восстановления, окисления, карбонилирования, замещения, присоединения, изомеризация, олигомеризация и др. Многие из этих изученных процессов перспективны в плане их практического осуществления. На сегодняшний день среди реально применяемых а промышленности металлокомплексных катализаторов МКФЛ принадлежит одна из ведущих позиций.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
- 2 Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. – М.: Мир, 1983. – 232 с.
- 3 Roelen O. Eine neue Synthese von Aldehyden und deren Derivaten, ausgehend von Olefinen, Kohlenoxyd und Wasserstoff // *Angew. Chem.* – 1948. – 60. – С. 62-63.
- 4 Reppe W., Hugo Kroper et al. Carbonylierung II. Carbonsauren und ihre Derivative aus olefinischen Verbindungen und Kohlenoxyd // *Liebigs Ann. Chem.* – 1953. – 582. – S. 38-71.
- 5 Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука, 1980. – 248 с.
- 6 Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. – М.: Наука, 1991. – 448 с.
- 7 Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. – М.: Мир, 1989. – 360 с.
- 8 Суербаев Х.А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами: Применение в органическом синтезе. – Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 312 с.
- 9 Osborn J.A., Wilkinson G., Young J.F. Mild Hydroformylation of Olefins using Rhodium Catalysts // *Chem. Ind. (Lond.)*. – 1965. – 2. – P. 17.
- 10 Young J.F., Osborn J.A., Jardine F.H., Wilkinson G. Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts // *Chem. Commun. (Lond.)*. – 1965. – 7. – P.131-132.
- 11 Coffey R.S. // Imperial Chemical Industries. – Пат. 1121642, Великобритания.
- 12 Slaugh L.H., Mullineaux R.D. π -Allylic complexes of rhodium (III) and platinum (II). III. Chemical reactivity of π -allylic rhodium (III) complexes // *J. Organometall. Chem.* – 1968. – 13. – P. 469-477.
- 13 Халгаш Я. Биокатализаторы в органическом синтезе. – М.: Мир, 1991. – 204 с.
- 14 Knowles W.S., Sabacky M.J., Vineyard B.D. Catalytic asymmetric hydrogenation employing a soluble, optically active, rhodium complex // *Chem Commun.* – 1968. – 22. – P. 1445-1446.
- 15 Horner L., Siegel H., Buthe H. Asymmetrische Katalytische Hydrierung mit einem homogen gelosten optisch aktiven Phosphin-Rhodium-Komplex // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1968. – 24. – Jg80. – S. 1034-1035.
- 16 Henri B. Kagan, Tuan-Phat Dang. Asymmetric Catalytic Reduction with Transition Metal Complexes. I. A Catalytic System of Rhodium (I) with (-)-2,3-o-Isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenyl-phosphino)butane, a New Chiral Diphosphine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – № 94. – P. 6429-6433.
- 17 Knowles W.S., Sabacky M.J. Catalytic asymmetric hydrogenation. – Пат. 3849480, США (1974).

REFERENCES

- 1 Kolhaun H.M., Holton D., Tompson D., Tivigg M. Novye puti organicheskogo sinteza. Prakticheskoe ispol'zovanie perehodnyh metallov. M.: Himija, 1989. 400 s. (in Russ.).
- 2 Nakamura A., Cucui M. Principy i primenenie gomogenogo kataliza. M.: Mir, 1983. 232 s. (in Russ.).
- 2 Roelen O. // *Angew. Chem.* **1948**. (in Eng.)
- 4 Reppe W., Hugo Kroper et al. // *Liebigs Ann. Chem.* **1953**. (in Eng.).
- 5 Ermakov Ju.I., Zaharov V.A., Kuznecov B.N. Zakreplennye komplekсы na okisnyh nositeljah v katalize. Novosibirsk: Nauka, 1980. 248 s. (in Russ.).
- 6 Pomogajlo A.D. Kataliz immobilizovannymi kompleksami. M.: Nauka, 1991. 448 s. (in Russ.).
- 7 Hartli F. Zakreplennye metallokomplekсы. Novoe pokolenie katalizatorov. M.: Mir, 1989. 360 s. (in Russ.).
- 8 Suerbaev H.A. Metallokompleksnyye katalizatory s fosforsoderzhashhimi ligandami: Primenenie v organicheskom sinteze. Saarbrucken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 312 c. (in Russ.).
- 9 Osborn J.A., Wilkinson G., Young J.F. // *Chem. Ind. (Lond.)* **1965**. (in Eng.).
- 10 Young J.F., Osborn J.A., Jardine F.H., Wilkinson G. // *Chem. Commun. (Lond.)* **1965**. (in Eng.).
- 11 Coffey R.S. // *Imperial Chemical Industries. Pat. 1121642, Velikobritaniya.*
- 12 Slauch L.H., Mullineaux R.D. // *J. Organometall. Chem.* **1968**. (in Eng.).
- 13 Halgash Ja. Biokatalizatory v organicheskom sinteze. M.:Mir, 1991. 204 s. (in Russ.).
- 14 Knowles W.S., Sabacky M.J., Vineyard B.D. // *Chem Commun.* **1968**. (in Eng.).
- 15 Horner L., Siegel H., Buthe H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**. (in Eng.).
- 16 Henri B. Kagan, Tuan-Phat Dang. // *J. Am. Chem. Soc.* **1972**. (in Eng.).
- 17 Knowles W.S., Sabacky M.J. Catalytic asymmetric hydrogenation. Pat. 3849480, USA (1974).

Резюме

Х. А. Суербаев, Г. Ж. Жақсылықова

(әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан)

ФОСФОРҚҰРАМДЫ ЛИГАНДАЛЫ МЕТАЛКОМПЛЕКСТІ КАТАЛИЗАТОРЛАР ОРГАНИКАЛЫҚ СИНТЕЗДЕ

Органикалық синтезде фосфорқұрамды лигандалы металкомплекті катализаторларды (ФҚМК) қолдану туралы әдебиеттік мәліметтерге қысқаша шолу жүргізілген. ФҚМК әртүрлі химиялық процестерде: тотықсыздану, тотығу, карбонилдеу, алмасу, қосылу, изомеризациялау, олигомеризациялау және т.б., каталитикалық қасиет көрсетеді. Бұл процестердің көбісі практикалық қолдануда перспективті.

Тірек сөздер: катализ, органикалық синтез, металкомплекстер, фосфорқұрамды лигандалар.

Summary

Kh. A. Suerbaev, G. Zh. Zhaksylykova

(Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan)

METAL COMPLEXE CATALYSTS WITH PHOSPHORCONTAINING LIGANDS IN ORGANIC SYNTHESIS

The brief survey of literature data about application of metal complexe catalysts with phosphorcontaing ligands (MCPL) in organic synthesis is brought. MCPL possess catalytical activity in different chemical reactions: reduction, oxidation, carbonylation, substitution, joining, isomerization, oligomerization, etc. Many of them are perspective for practical usage.

Keywords: catalysis, metal complexes, phosphorcontaing ligands, organic synthesis.

Поступила 01.04.2014г.

А. С. ТАУБАЕВА, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Г. О. НУРГАЛИЕВА

(АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан)

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГУМАТА НАТРИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ

Аннотация. Основная цель этой работы заключалась в изучении возможности использования гумата натрия в качестве сорбента для очистки воды от ионов меди. Максимальная адсорбционная способность гумата составляет 99% при концентрации меди 5 мг/л, 98% при концентрации 50 мг/л и 75% при концентрации 500 мг/л.

Ключевые слова: гуминовые вещества, гумат натрия, сорбция, ионы меди (II).

Тірек сөздер: гуминді қосылыстар, натрий гуматы, сорбция, мыс ионы.

Keywords: humic substances, sodium humate, sorption, ions copper.

Одной из основных экологических проблем является химическое загрязнение окружающей среды, в том числе водоемов, тяжелыми металлами. Известны многочисленные методы очистки водных сред от загрязнителей, но эффективным методом является сорбционный способ с использованием природных сорбентов, таких как гуминовые вещества. Гуминовые вещества выполняют роль естественных детоксикантов [1]. Это органические соединения обладающей сложной физико-химической структурой с различными функциональными группами [2]. Наличие в молекулах гуминовых веществ карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп способствуют образованию комплексных соединений с некоторыми ионами металлов [3]. Связывание металлов приводит к снижению концентрации их свободной формы и к уменьшению токсичности. В связи с этим, исследование сорбционных свойств гуминовых веществ с тяжелыми металлами представляет большой интерес.

Целью работы явилось исследование сорбционной способности гумата натрия по отношению к ионам меди.

Экспериментальная часть

Процесс сорбции катионов меди (II) исследовали на модельной системе «гумат натрия – вода – Cu^{2+} ». В работе использовался гумат, выделенный из бурого угля Шубаркульского месторождения. Для создания заданной концентрации катионов меди использовалась соль $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч». Эксперимент по сорбции проводили в статических условиях при комнатной температуре 25°C. Навески гумата (0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 г) вводили в 50 мл медьсодержащего раствора с определенной концентрацией меди, которая варьировалась от 5 до 500 мг/л. Сорбцию меди гуматом натрия осуществляли при постоянном pH равном 4. Кислотность среды создавали с помощью 0,1 н растворов HCl и NaOH [4, 5]. Время сорбции составляло от 15 минут до 2 часов. Далее содержимое флаконов центрифугировали в течение 30 минут при 6000 оборотов в минуту и затем фильтровали. Остаточную концентрацию металла в фильтрате определяли путем атомно-абсорбционной спектроскопии, используя «Perkin Elmer AAnalyst 400» инструмента.

Степень сорбции (R, %) рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100,$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла в растворе, мг/л; C_p – концентрация ионов металла в растворе после взаимодействия с сорбентом, мг/л.

Результаты и их обсуждение

Исследование процесса сорбции катионов меди гуматом натрия из раствора содержащего 5 мг/л Cu^{2+} при разных навесках сорбента (0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 г) показало, что с увеличением продолжительности процесса от 15 до 120 мин содержание меди в растворе уменьшается. Однако ход кинетических кривых сорбции определяется нормой гумата натрия. На рисунке 1 показано, что

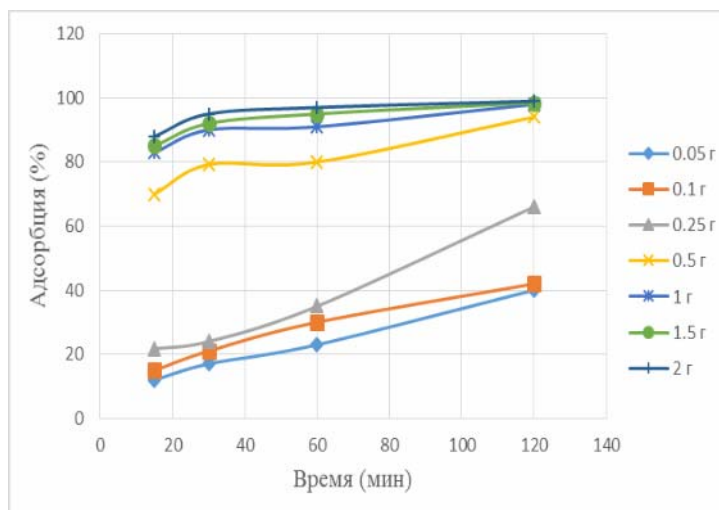


Рисунок 1 – Степень сорбции ионов Cu (II) при концентрации 5 мг/л в зависимости от времени разных нормах сорбента

для низких нагрузок сорбента от 0,05 до 0,25 г степень сорбции находится в прямой зависимости от времени, т.е. с его увеличением повышается. Так при навеске сорбента 0,05 г и 15 минутах процесса сорбции степень очистки раствора составляет 12%, при 30 минутах – 17%, что на 5% выше, чем при 5 минутах процесса, а при 120 минутах степень сорбции достигает 40%.

С повышением нормы гумата натрия от 0,5 до 2,0 г ход сорбционных кривых меняется. С увеличением времени процесса до 30 минут степень очистки раствора возрастает и далее остается постоянным или несколько снижается. Наиболее интенсивно степень очистки раствора происходит при нагрузке гумата натрия 2 г. Степень очистки при 15 минутах составляет 88%, при 30 минутах – 95%, что на 7% выше, чем при 5 минутах процесса, а при 120 минутах степень очистки приближается к 100-ному значению и составляет 99%.

Интересным оказалось то, что при концентрации меди 50 мг/л не зависимо от нормы сорбента процесс сорбции протекает практически за 15–30 минут (рисунок 2). При навеске сорбента 0,05 г и 15 минутах процесса степень очистки уже достигает 72%. Для 30 минут характерно незначительное ее повышение на 4%. Наибольший эффект также, как и в предыдущем случае дает более длительное перемешивание сорбента с раствором меди. Наибольшая степень очистки наблюдается при 120 минутах процесса перемешивания гумата с медьсодержащим раствором, при котором степень очистки достигает 89%. Как и в выше описанном опыте, наибольшая степень очистки

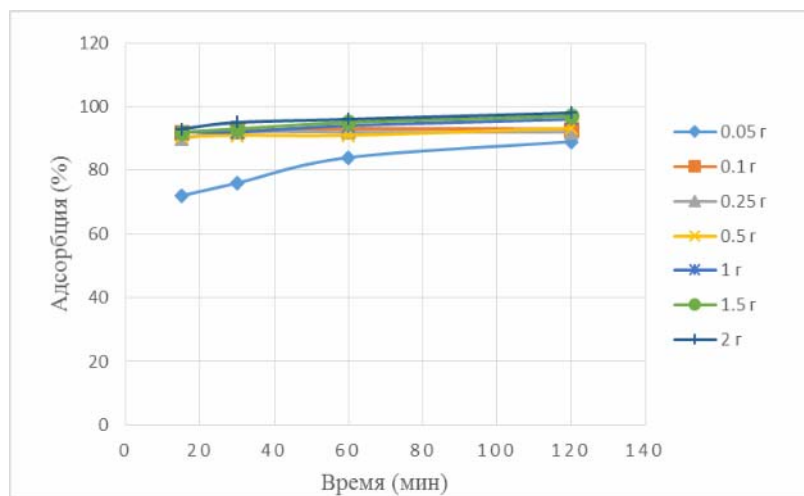


Рисунок 2 – Степень сорбции ионов Cu (II) при концентрации 50 мг/л в зависимости от времени в различных количествах сорбента

раствора достигается при использовании 2 г сорбента. Так, для 15 минут перемешивания сорбента с раствором 50 мг/л Cu^{2+} степень очистки составляет 93%, а для 120 минут – 98%.

Далее исследовали процесс сорбции с использованием концентрации меди 500 мг/л. Сорбционные кривые меди от времени для нагрузки гумата натрия 0,05 и 0,1 г носят прямо линейный характер и с увеличением продолжительности процесса и нормы сорбента степень сорбции возрастает. При нагрузке сорбента от 0,25 до 2,0 г с повышением времени до 60 мин степень сорбции увеличивается и далее остается постоянной.

Степень очистки медьсодержащих растворов при концентрации 500 мг/л имеет более низкие значения, чем в случае с концентрациями 5 и 50 мг/л. Например, при 15 минутах процесса степень очистки сорбентом при навеске 0,05 г равна 3%, а в случае использования 2 г образца степень очистки выше и составляет 48% (рисунок 3). Для 120 минут процесса при навеске 0,05 г равна 10,8 %, а для 2 г образца степень очистки составляет 75%. По-видимому, для сорбции меди наиболее лучшие результаты очистки имеют место в растворах с низкой концентрацией меди.

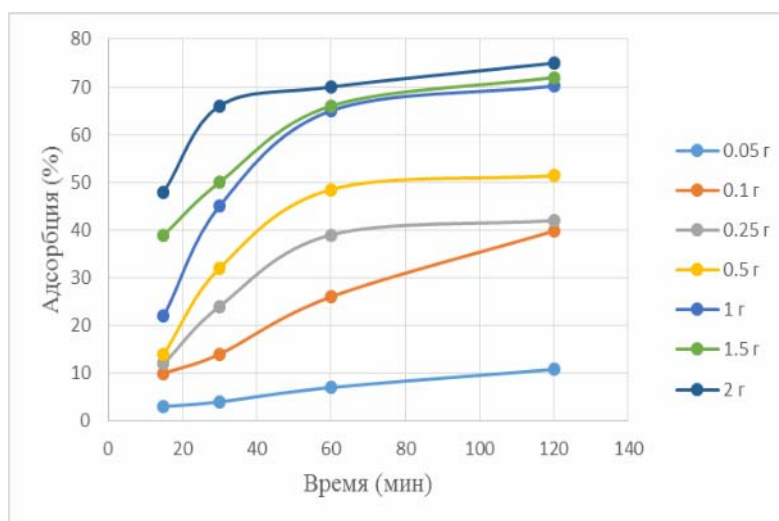


Рисунок 3 – Степень сорбции ионов Cu (II) при концентрации 500 мг/л в зависимости от времени в различных количествах сорбента

Таким образом, гумат натрия является эффективным, доступным и экологически безопасным детоксикантом для загрязненных тяжелыми металлами вод. Гумат натрия снижает содержание ионов меди (II), переводя их в связанные комплексы [6]. По полученным результатам установлено, что длительное перемешивание сорбента (120 минут) и высокая его норма (2г) приводит к практически полной очистке раствора от катионов меди.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Варшал Г.М. Биогеохимическая роль гумусовых кислот в процессах миграции элементов. – М.: Наука, 1993. – С. 23-30.
- 2 Хилько С.Л., Титов Е.В. Физико-химические свойства солей гуминовых кислот // Химия твердого топлива. – 2006. – № 3. – С. 12-23.
- 3 Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Хантургаева Г.И., Жамбалова Б.С. Сорбция меди и цинка из модельных растворов гуминовыми кислотами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – № 16. – С. 143-146.
- 4 Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C. Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal // Polish J. of Environ. Stud. – 2007. – № 5. – P. 671-675.
- 5 Аввакумова Н.П., Кривопапова М.А., Жернов Ю.В. ИК-спектроскопическое изучение гуматов магния и серебра пеллоидов // Известия Самарского научного центра. – 2010. – № 1. – С. 2003-2006.
- 6 Klucakova M. Complexation of copper (II) with humic acids studied by ultrasound spectrometry // Hindawi Publishing Corporation Org. Chem. Intern. – 2012. – № 12. – P. 3-9.

REFERENCES

- 1 Varshal G.M., Moskva: Nauka, **1993**, 23-30. (in Russ.).
- 2 Hilko S.L., Titov E.V., Khimiya tverdogo topliva, **2006**, 3, 12-23. (in Russ.).

- 3 Budaeva A.D., Zoltoev E.V., Hanturgaeva G.I., Zhambalova B.S., Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya, **2008**, 16, 143-146. (in Russ.).
4 Erdogan S., Baysal A., Akba O., Hamamci C., J. of Environ. Stud, **2007**, 5, 671-675. (in Engl.).
5 Avvakumova N.P., Krivopalova M.A., Zhernov Yu.V., Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra, **2010**, 1, 2003-2006. (in Russ.).
6 Klucakova M., Complexation of copper (II) with humic acids studied by ultrasound spectrometry, **2012**, 12, 3-9. (in Engl.).

Резюме

A. С. Таубаева, У. Ж. Жүсіпбеков, Г. О. Нұрғалиева

(«Ә. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

НАТРИЙ ГУМАТЫНЫҢ МЫС ИОНДАРЫНА ҚАТЫСТЫ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Жұмыстың мақсаты натрий гуматының сорбент ретінде судан мыс иондарын тазарту қабілеттілігі зерттелді. Гумат натрийдің максималдық адсорбциялық қабілеттілігі мыстың концентрациясы 5 мг/л болғанда 99%, концентрациясы 50 мг/л болғанда 98% және концентрациясы 500 мг/л болғанда 75% жетті.

Тірек сөздер: гуминді қосылыстар, натрий гуматы, сорбция, мыс ионы.

Summary

A. S. Taubayeva, U. Z. Dzhusipbekov, G. O. Nurgalieva

(JSC «A. B. Bekturov institute of chemical sciences», Almaty, Kazakhstan)

STUDY SORPTION PROPERTIES OF SODIUM HUMATE REGARD TO COPPER IONS

The main objective of this work was to study the possibility of using sodium humate as a sorbent for water purification from copper ions. The maximum adsorption capacity of the 99% humate is copper at a concentration of 5 mg/l, 98% at a concentration of 50 mg/l and 75% at a concentration of 500 mg/l.

Keywords: humic substances, sodium humate, sorption, ions copper.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 542.941.5:547.546

*A. T. МАСЕНОВА, Л. Р. САСЫКОВА, Ж. Т. БАШЕВА,
Д. Ш. КАСЕНОВА, Е. БАЙТАЗИН, А. УСЕНОВ*

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА ЦЕОЛИТ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация. Исследовался процесс дегидрирования пропана в пропилен на оксидных катализаторах на основе алюминия и хрома с добавлением цеолитов Y и ZSM-5. Исследовано влияние температуры, давления и природы цеолита и его количества на конверсию пропана и выход пропилена. Максимальная конверсия пропана составляет 86%, а выход пропилена 46% при 700°C и давлении 5 атм.

Ключевые слова: дегидрирование, пропан, пропилен, катализатор.

Тірек сөздер: дегидрлеу, пропан, пропилен, катализатор.

Keywords: dehydrogenation, propane, propylene, catalyst.

Процессы каталитического дегидрирования углеводородов занимают важное место в нефтехимической промышленности. Дегидрированием получают непредельные углеводороды, которые являются сырьем для производства полимеров, синтетического каучука, пластмасс, моющих

средств и высокооктановых компонентов бензина. Каталитическое дегидрирование легких алканов является альтернативным нефтехимическому способу получения олефинов из дешевого и доступного газового и нефтегазового сырья, запасы которого велики. Низшие олефины являются ценным сырьем для химической индустрии. Мировое потребление низших олефинов ежегодно возрастает на 5% [1].

В настоящее время в промышленности основное количество пропилена получают совместно с этиленом методом пиролиза углеводородного сырья (этана, этан-пропан-(бутановой) смеси, или нефти). Выход пропилена при крекинге этан-пропановой смеси составляет 14–22 % (в сумме с этиленом выход олефинов составляет 60–66 %) [2].

Начиная с середины прошлого столетия большое внимание уделяется разработке процессов каталитического дегидрирования низших алканов в соответствующие олефины [3–12]. Анализ данных по равновесию реакций дегидрирования показывает, что экономически и технологически приемлемая глубина превращения углеводородов (40–50 %) при получении олефинов может быть достигнута при температурах 500–600°C, а при получении диенов – в интервале 600–700°C и при давлении, близком к атмосферному или ниже, т.е. в условиях, когда интенсивно протекают и все побочные реакции (крекинг, коксообразование и др.).

Однако с точки зрения практического применения метод дегидрирования не лишен недостатков [30, 4]. Поскольку реакция обратима, выход продуктов дегидрирования ограничивается термодинамическим равновесием, и для получения пропилена требуются высокие температуры. Теоретически, чтобы получить 50% выход пропилена, необходимо проводить процесс дегидрирования пропана при 873K [5–7]. Превращение углеводородов при высоких температурах сопровождается термическим крекингом, что снижает селективность процесса и приводит к необходимости проведения процесса при низкой конверсии пропана (30–40%) для сохранения высокой селективности по пропилену (90–95 %) [5, 6, 9–13]. Уменьшение давления в системе приводит к росту равновесного выхода пропилена [8], поэтому ряд разработанных процессов предложено проводить при пониженном давлении [9], что существенно увеличивает энергоемкость процесса. Интенсивное коксообразование на поверхности катализаторов в процессе реакции приводит к падению активности и селективности катализаторов и вызывает необходимость проведения окислительной регенерации [10–12], причем время регенерации и восстановления катализатора часто 1 превышает время полезной работы: например, 14 и 7 мин. для нанесенного 17–20% $\text{Cr}_2\text{O}_3 \times 0,3\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ катализатора [11]. Все перечисленные факторы, а также высокая эндотермичность реакции приводят к тому, что дегидрирование становится менее желательным процессом для коммерческого применения.

В связи с этим промышленные катализаторы дегидрирования должны удовлетворять следующим требованиям:

- высокая активность и селективность при высоких температурах;
- достаточно высокая стабильность в условиях интенсивного коксообразования;
- высокая термостабильность в окислительной и восстановительной средах;
- хорошая регенерируемость, возможность многократной регенерации путем выжигания кокса.

Кроме того, в зависимости от условий эксплуатации, к катализаторам дегидрирования могут предъявляться и другие требования, такие как высокая механическая прочность (особенно при эксплуатации в движущемся или кипящем слое), высокая теплоемкость (если катализатор одновременно является теплоносителем).

Использование катализаторов существенно увеличивает выход олефинов и снижает образование нежелательных продуктов. По этой причине разработка новых высокоэффективных термостабильных каталитических систем, имеющих достаточно высокую стабильность в условиях интенсивного коксообразования, для дегидрирования низших алканов в соответствующие олефины, является актуальной проблемой и представляет научный и практический интерес.

Все известные в настоящее время катализаторы дегидрирования по химическому составу можно разделить на три основные группы: металлооксидные, фосфатные и платиновые.

По области применения катализаторы дегидрирования подразделяются на две группы:

- катализаторы дегидрирования парафинов;
- катализаторы дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов.

Алканы являются основными компонентом природного газа и нефти, и представляют собой главный источник сырья для химической промышленности. Однако из-за того что алканы состоят

из прочных и локализованных связей С-С и С-Н, они обладают значительной «инертностью». В результате, существует ограниченное число методов прямой функционализации алканов с образованием ценных продуктов.

Настоящая работа посвящена каталитическому дегидрированию пропана на катализаторах на основе оксидов алюминия, хрома, железа, модифицированных цеолитами типа Y и ZSM-5. Катализаторы были исследованы методом электронной микроскопии. Анализ исходных и конечных продуктов проводился на хроматографе «Кристал-2000М» и ИК-спектроскопическим методом.

Эксперимент проводился в проточной установке в интервале температур 400–700°C при атмосферном давлении и давлении до 5 атм, объемная скорость 1–1,5 ч⁻¹.

Исследовано влияние температуры на конверсию пропана и выход пропилена при атмосферном давлении (таблица 1). В исследуемом интервале температур 300–600°C конверсия пропана увеличивается от 38 до 45%, а выход пропилена растет от 34 до 40%. При атмосферном давлении даже при 600°C конверсия бутана в бутены не превышает 70%. При повышении температуры до 700°C конверсия возрастает до 73%. Однако при повышении температуры протекают нежелательные реакции распада молекул C₄ до C₁–C₂ и реакции уплотнения с образованием кокса, который приходится время от времени выжигать.

Установлено, что температурная область 600–700°C обеспечивает максимальный выход пропилена. Выше 600°C значителен вклад реакций крекинга и в продуктах реакции обнаружены C₁–C₂ углеводородов вследствие крекинга при высоких температурах, однако их содержание не превышает 5–7%.

Таблица 1 – Влияние температуры и давления на процесс дегидрирования пропана при атмосферном давлении и давлении 5 атм

Т, °С	Давление, атм	Конверсия пропана, %	Выход пропилена, %
400	атм. давл	32	18
500	атм. давл	48	21
600	атм. давл	70	28
700	атм. давл	73	35
400	5	39	21
500	5	53	25
600	5	74	32
700	5	78	39

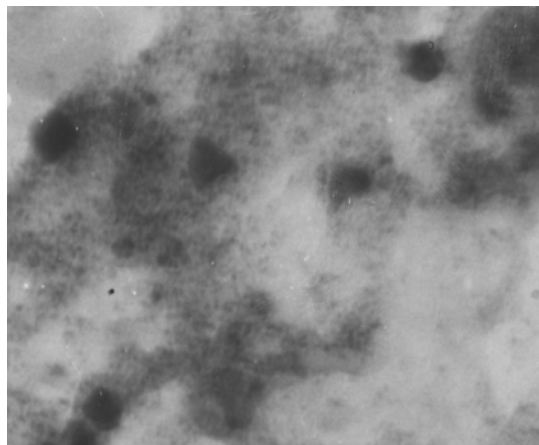
При повышении давления до 5 атм. конверсия пропана и выход пропилена увеличиваются до 78 и 39% соответственно (таблица 1).

При введении цеолитов Y и ZSM-5 в оксидные катализаторы активность катализаторов повышается (таблица 2). Исследовалось влияние природы цеолита и его количества, вводимого в оксидный катализатор. Показано, что в присутствии цеолитов Y и ZSM-5 как конверсия пропана, так и выход пропилена превышают значения этих показателей на катализаторе без цеолита (таблица 2). Приведены показатели для условий: 5 атм и 700°C. Максимальные конверсия пропана 86% и выход пропилена 46% выявлены в случае цеолита ZSM-5, а на цеолите Y 83 и 43% соответственно (таблица 2). Выявлено, что введение 20% цеолита более эффективно для обоих типов цеолитов по сравнению с 10%.

Таблица 2 – Влияние природы цеолита на процесс дегидрирования пропана при 5 атм и 700°C

Цеолит	Конверсия пропана, %	Выход пропилена, %
Без цеолита	78	39
+ 10%Y	81	41
+ 20% Y	83	43
+10% ZSM-5	84	45
+20% ZSM-5	86	46

Электронной микроскопией установлено образование новых частиц – уплотнений, в составе которых содержится углерод как продукт коксования поверхности. На электронномикроскопическом снимке (рисунок) показано равномерное распределение частиц катализатора по всей поверхности. Размер частиц катализаторов, полученных из ацетатных растворов, составляет 50–60 нм.



Электронномикроскопический снимок никель-молибденового катализатора
(увел. x 100 000)

Таким образом, на алюминий-хром оксидных катализаторах исследовался процесс дегидрирования пропана в пропилен. Исследовано влияние температуры, давления и природы цеолита и его количества на конверсию пропана и выход пропилена. Максимальные конверсия пропана 86% и выход пропилена 46% достигнуты на катализаторах с добавлением 20% цеолита ZSM-5 при температуре 700°C и давлении 5 атм.

REFERENCES

- 1 Weitkamp J., Raichle A., Traa Y., Rupp M., Fuder F. Preparation of synthetic steamcracker feed from cycloalkanes (or aromatic) on zeolite catalysts // *Chem. Commun.* 2000. N 5. P. 403-404.
- 2 Craig R.G., Penny S.J., Schwartz W.A. Pemex opts for catalytic dehydrogenation // *Oil Gas J., Techn.* 1983. Vol. 81, N 30. P. 161-163.
- 3 Weiss A. H. Which propylene process is best // *Hydrocarbon Processing.* 1968. Vol. 47, N 4. P. 123-127.
- 4 Blasco T., Lopes Nieto J.M. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 1997. Vol. 157, N 1-2. P. 117.
- 5 Nieto J.M.L. Microporous and mesoporous materials with isolated vanadium species as selective catalysts in the gas phase oxidation reaction // *Topics in Catal.* 2001. Vol. 15, N 24. P. 189-194.
- 6 Pena M L., Dejoz A., Fornes V., Rey F., Vazquez M.I., Lopez Nieto J.M. V containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for selective oxidation of propane in gas phase // *Appl. Catal. A: General.* 2001. Vol. 209, N 1-2. P. 155-164.
- 7 Ermini V., Finocchio E., Sechi S., Busca G., Rossini S. Propane oxydehydrogenation over alumina-supported vanadia doped with manganese and potassium // *Appl. Catal. A: General.* 2000. Vol. 198, N 1-2. P. 67-79.
- 8 Watson R.B., Ozkan U.S. Oxidative dehydrogenation of propane over alkali-Mo catalysts supported on sol-gel silica-titania mixed oxides // *Stud. Surf. Science Catal.* 2000. Vol. 130. P. 1883-1888.
- 9 Schuster W., Niederer J.P.M., Hoelderich W.F. The gas phase dehydrogenation of propane over TS-1 // *Appl. Catal. A: General.* 2001. Vol. 209, N 1-2. P. 131-143.
- 10 Grzybowska B., Sloczynski R., Grabowski R., Feromnes L., Wcislo K., Bobinska T. Oxidation of C₂-C₄ alkanes on chromium oxide alumina and on Cr₂O₃: catalytic and TPD studies // *Appl. Catal. A: General.* 2001. Vol. 209, N 1-2. P. 279-289.
- 11 Leveies L., Fuchs S., Seshan K., Lercher J.A., LefFerts L. Oxidative conversion of light alkanes to olefins over alkali promoted oxide catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2002. Vol. 227, N 1-2. P. 287-297.
- 12 Sadykov V.A., Pavlova S.N., Saputina N.F., Zolotarskii I.A., Pakhomov N.A., Moroz E.M., Kuzmin V.A., Kalinkin A.V. Oxidative dehydrogenation of propane over monoliths at short contact times // *Catal. Today.* 2000. Vol. 61, N 3-4. P. 93-99.

Резюме

А. Т. Масенова, Л. Р. Сасықова, Ж. Т. Башева, Д. Ш. Қасенова, Е. Байтазин, А. Үсенов

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

ПРОПАНЫ ЦЕОЛИТТИ-ТОТЫҚТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ДЕГИДРЛЕУ

Ү және ZSM-5 цеолиттері қосылған алюминий және хром негізіндегі тотықты катализаторларда пропанды пропиленге дегидрлеу процесі зерттелді. Пропан конверсиясы және пропилен шығымына температураның қысым мен цеолит табиғаты және оның мөлшерінің әсері зерттелді. 700°C температурада 5 атм. қысымда пропанның максималды конверсиясы 86%, ал пропилен шығымы 46% құрайды.

Тірек сөздер: дегидрлеу, пропан, пропилен, катализатор.

Summary

A. T. Massenova, L. R. Sasykova, Zh. T. Basheva, D. Sh. Kassenova, E. Baitazin, A. Ussenov

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

DEHYDROGENATION OF PROPANE ON ZEOLITE-OXIDE CATALYST

Dehydrogenation process of propane to propylene has been investigated on oxide catalysts on the base of aluminum and chromium with addition of zeolite Y and ZSM-5. The effect of temperature, pressure and the nature and amount of the zeolite on the conversion of propane and propylene yield has been studied. Maximum conversion of propane was 86% and the propylene yield 46% at 700°C and pressure of 5 atm.

Keywords: dehydrogenation, propane, propylene, catalyst.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 541.13:621.383

В. Н. СТАЦЮК, Л. А. ФОГЕЛЬ, А. Б. ИМАНБАЕВА

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАТУННОГО ЭЛЕКТРОДА

Аннотация. Изучено влияние лигносульфоната натрия на электрохимическое поведение латунного электрода в кислых и в растворах, близких к нейтральным. Установлено, что присутствие лигносульфоната натрия способствует увеличению тока продуктов катодных и анодных реакций на циклических вольтамперных кривых латунного электрода.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторная композиция, вольтамперные кривые, латунь, лигносульфонат натрия.

Тірек сөздер: коррозия, ингибиторлық композиция, вольтамперлік қисықтар, жер, натрий лигносульфонаты.

Keywords: corrosion, inhibitor's composition, current-voltage curves, composition-metal, lignosulphotan of natrium.

Фосфорсодержащие соединения являются эффективными ингибиторами коррозии и солеотложения [1-4]. С целью создания многофункциональных ингибиторных композиций на основе фосфорсодержащих комплексонов и усиления их способности предотвращать солеотложение вводят различные соединения, одним из которых является лигносульфонат натрия. Это соединение благодаря наличию метаксильных, фенольных, карбонильных и карбоксильных групп [5, 6], обладает способностью связывать ионы жесткости.

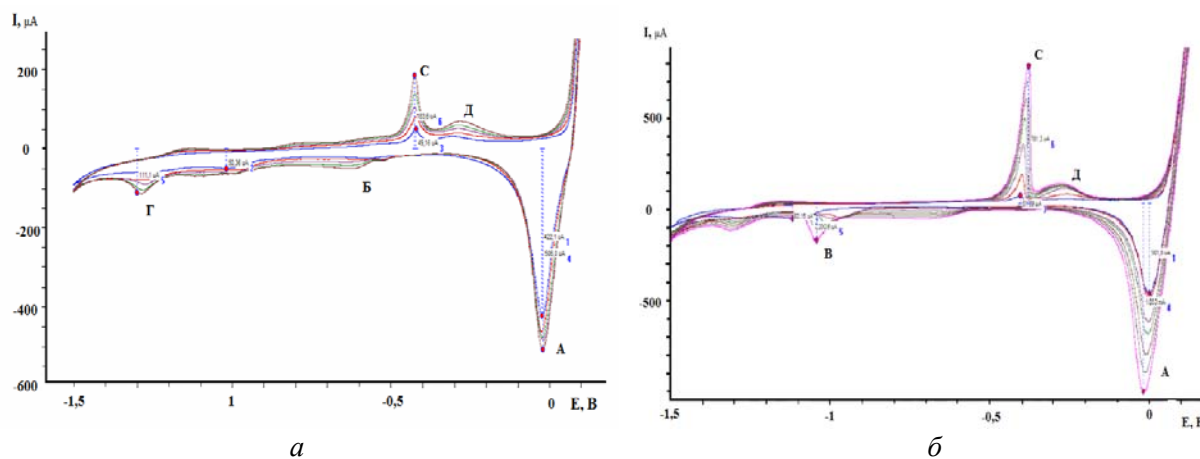
Однако электрохимическая активность лигносульфоната натрия практически не исследована. Наиболее информативным в этом отношении может быть метод снятия циклических вольтамперных кривых. Настоящая работа посвящена исследованию электрохимического поведения лигносульфоната натрия на латунном электроде (Л 63) в кислых и в растворах, близких к нейтральным.

Основная часть

Электрохимическое исследование проводили на потенциостате Gamry Reference 3000 (США), в герметичной трехэлектродной ячейке при 25°C. Рабочим электродом служил латунный электрод Л 63 с видимой поверхностью 0,03 см². Вспомогательным электродом был платиновый электрод с поверхностью 2 см². В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl, нас. KCl) с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность рабочего электрода обновляли наждачной бумагой MIRKA 2000, промывали дистиллированной водой, затем полировали на бумажном фильтре (синяя лента) и окончательно промывали дистиллированной водой.

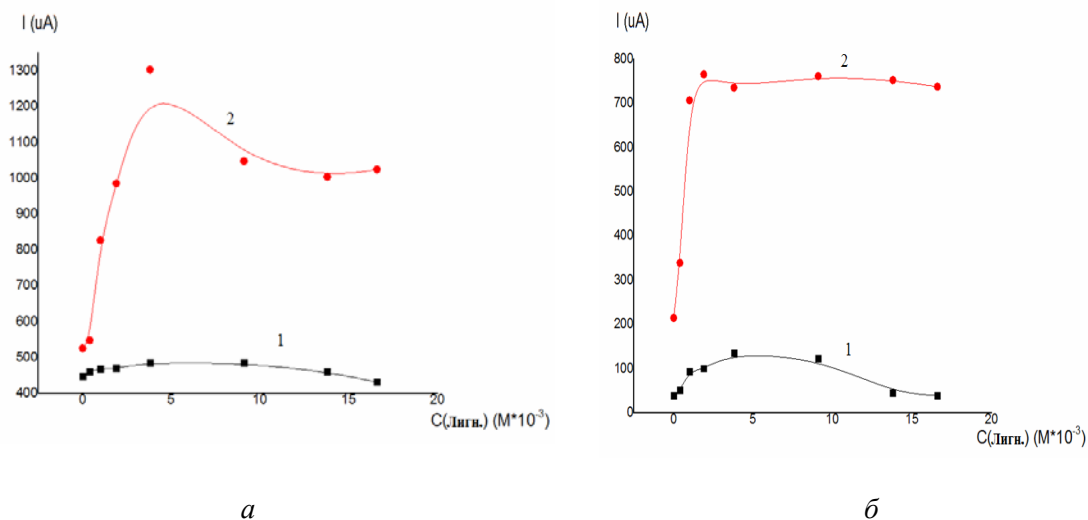
Растворы готовили с использованием свежеперегнанной воды. Фоновым электролитом служил раствор 0,3М Na₂SO₄ (соль Na₂SO₄ «х.ч»). Лигносульфонат натрия (пр-во ALDRICH, Германия) имел квалификацию «х.ч.», м.в. = 52,0.

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде в 0,3 М Na₂SO₄ (рН=5,8) без лигносульфоната натрия (рисунок 1а) и с добавкой лигносульфоната натрия (рисунок 1б).



Концентрация лигносульфоната натрия (М): 1 – 0; 2 – $3,8 \cdot 10^{-3}$
Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые латунного электрода в 0,3 М Na₂SO₄ (рН=5,8)

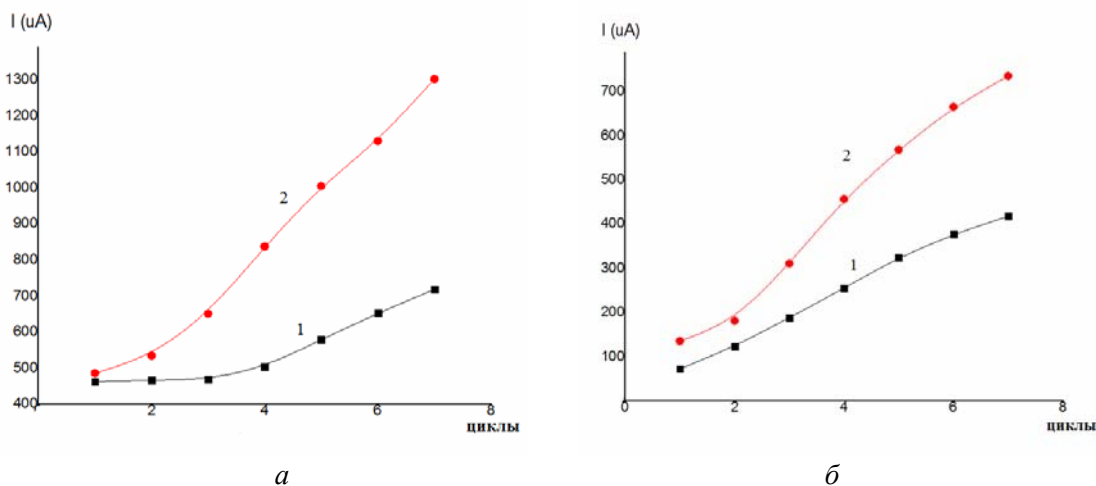
Циклические вольтамперные кривые снимали в интервале потенциалов от 0,5 до -1,1 В с последующим изменением развертки потенциала. Согласно рисунку 1а на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в катодной области наблюдается четко выраженный максимум тока (А) E= 0 В. Величина тока этого максимума составляет 0,422 мА. Помимо характеристического максимума (А) в катодной области наблюдается пологий максимум (Б) (E= -0,52 В) и небольшой максимум тока (Г) (E=-1,3 В). На обратном ходе вольтамперных кривых наблюдается анодный максимум тока (С) (E= -0,43 В, I_м = 0,214 мА) и пологий максимум (D) (E=-0,27 В). Увеличение числа циклов приводит к незначительному росту тока максимумов (А), (С) и (D). В присутствии лигносульфоната натрия (рисунок 1 б) при циклировании происходит значительный рост тока катодного максимума (А), появление катодного максимума (В) (E =1,02 В) и увеличение тока максимума (С). Потенциал максимума тока (А) по мере циклирования смещается в сторону отрицательных значений, что свидетельствует о влиянии продуктов, образующихся при анодной поляризации латунного электрода в присутствии лигносульфоната натрия, на протекание катодной реакции. Более наглядно влияние лигносульфоната натрия на ход циклических вольтамперных кривых латунного электрода видно из зависимостей величин тока максимумов (А) и (С) от концентрации лигносульфоната натрия (рисунок 2).



Обозначения кривых: а- максимум (А); б – максимум (С); № цикла: 1-1; 2-7.
 Рисунок 2 – Влияние лигносульфоната натрия на величину тока максимумов (А) и (С) на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в 0,3 М Na₂SO₄ (рН=5,8)

В соответствии с рисунком 2 на первом цикле вольтамперных кривых латунного электрода величины тока максимумов (А) и (С) меняются незначительно. С увеличением числа циклов наблюдается рост тока максимумов (А) и (С). На седьмом цикле происходит резкий рост тока максимумов (А) и (С) с увеличением концентрации лигносульфоната натрия вплоть до концентрации $3,8 \cdot 10^{-3}$ М. При дальнейшем росте концентрации лигносульфоната натрия величина тока (А) несколько понижается, а величина тока максимума (С) остается практически постоянной.

Поскольку величины тока пиков (А) и (С) в отсутствие лигносульфоната натрия также растут при циклировании проведено сравнение изменения величин тока пиков (А) и (С) в зависимости от количества циклов как без лигносульфоната натрия, так и в его присутствии (рисунок 3).



Обозначения кривых: а – максимум (А); б – максимум (С); C_{лигн} (М): 1 – 0; 2 – $3,8 \cdot 10^{-3}$
 Рисунок 3 – Влияние лигносульфоната натрия на величину тока максимумов (А) и (С) на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в 0,3 М Na₂SO₄ (рН=5,8) в зависимости от числа циклов

Согласно рисунку 3 при циклировании величины токов максимумов (А) и (С) возрастают в значительно большей степени в присутствии лигносульфоната натрия. Следовательно, наличие лигносульфоната натрия способствует росту тока восстановления продуктов, образовавшихся на поверхности латунного электрода при анодной поляризации.

Представляло интерес исследовать влияние pH электролита на поведение латунного электрода. На рисунке 4 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде в 0,3 М Na₂SO₄ pH = 1,5.

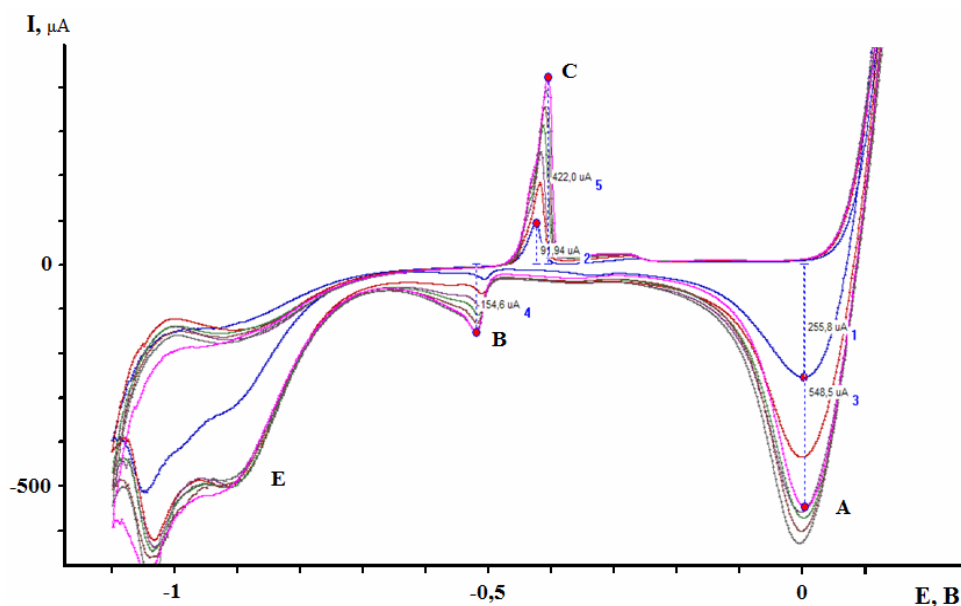


Рисунок 4 – Циклические вольтамперные кривые латунного электрода в 0,3 М Na₂SO₄ (pH = 1,5)

Вольтамперные кривые в кислой среде снимали в интервале потенциалов от 0,5 до -1,1 В. Согласно рисунку 4 в кислых растворах также как и в растворах, близких к нейтральным, наблюдаются четко выраженные катодные максимумы тока (А) (-0,014 В) и (В) (-0,527 В), а также анодный максимум (С) (-0,434 В). С ростом числа циклов наблюдается увеличение тока максимумов (А), (В) и (С) и появление пологого максимума тока (Е) в области потенциалов -0,9 В. Следует отметить, что в кислых растворах (pH=1,5) максимум (А) имеет более пологую форму в отличие от растворов, близких к нейтральным (pH= 5,8). В аналогичных условиях рассмотрено влияние лигносульфоната натрия на циклические вольтамперные кривые латунного электрода в кислой среде. На рисунке 5 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде в присутствии 3,8 · 10⁻³ М лигносульфоната натрия.

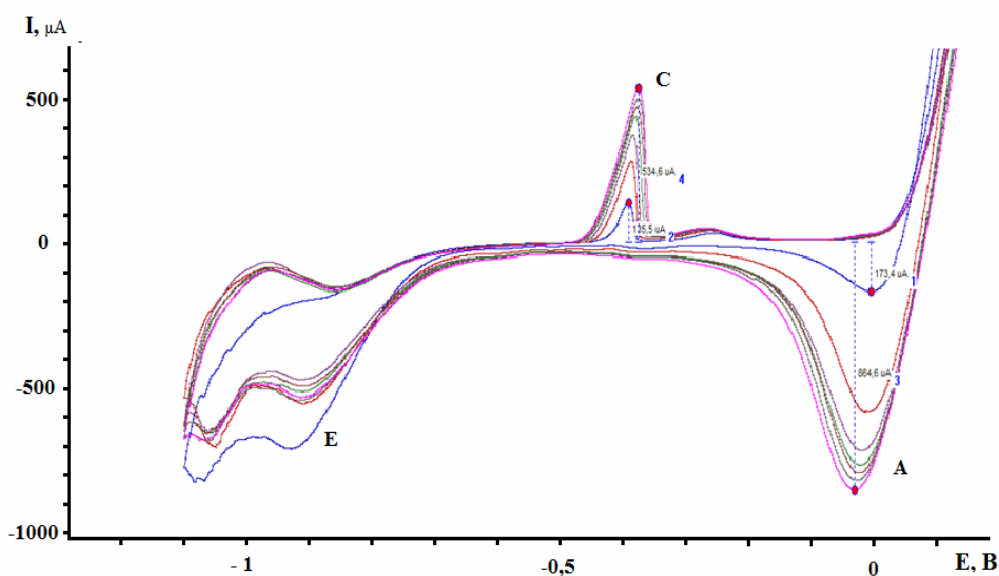
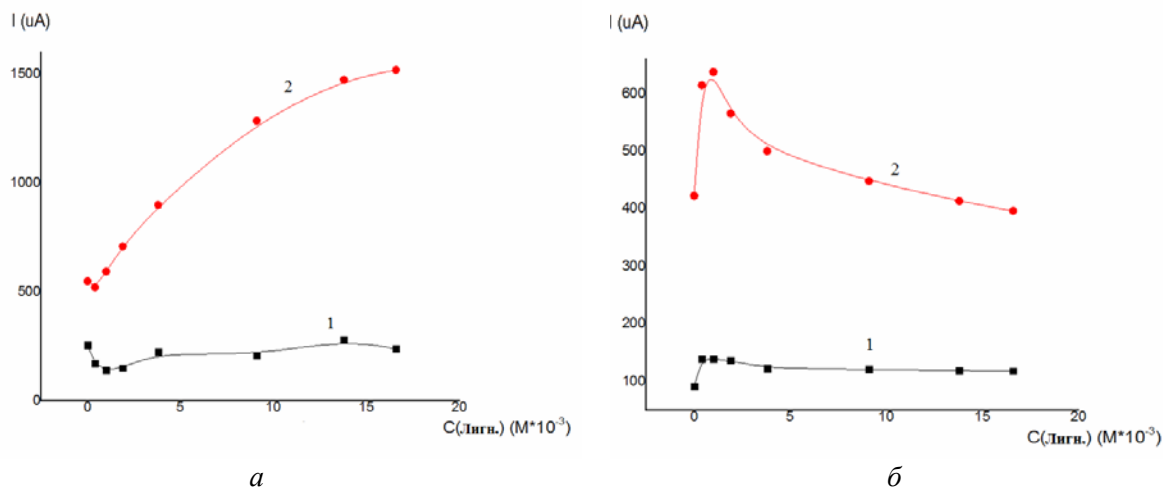


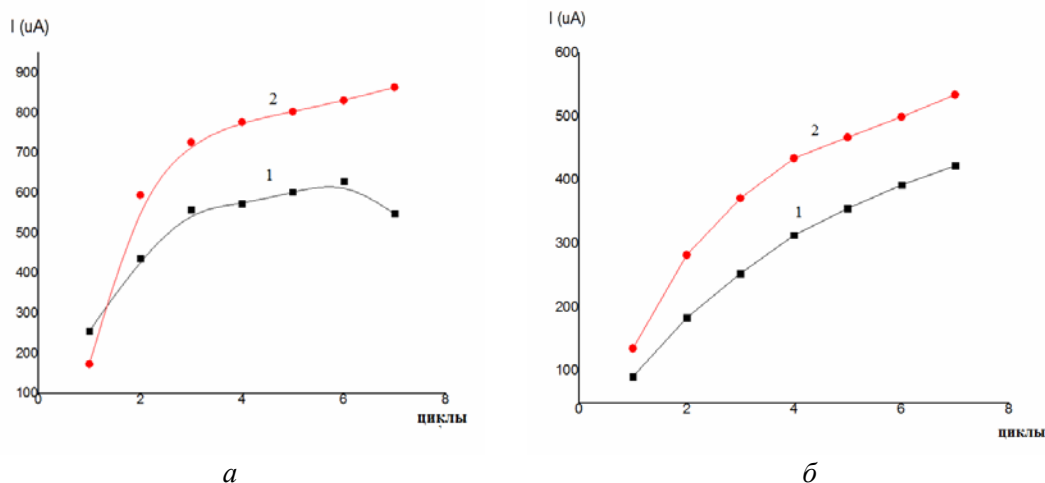
Рисунок 5 – Циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде в 0,3 М Na₂SO₄ с pH = 1,5 в присутствии 3,8 · 10⁻³ М лигносульфоната натрия

Согласно рисунку 5 наличие в растворе лигносульфоната натрия приводит к исчезновению тока максимума (В). На циклических вольтамперных кривых латунного электрода в присутствии лигносульфоната натрия на втором и третьем циклах наблюдается увеличение тока катодного максимума (А) и анодного максимума (С). При дальнейшем циклировании величина тока этих максимумов растет незначительно. Ток пологой катодной волны (Е) при циклировании уменьшается, достигая постоянной величины. Более наглядно влияние лигносульфоната натрия на ход циклических вольтамперных кривых латунного электрода в кислой среде видно из зависимостей величины тока максимумов (А) и (С) от концентрации лигносульфоната натрия (рисунок 6).



Обозначения кривых: а – максимум (А); б – максимум (С); № цикла: 1 – 1; 2 – 7.
Рисунок 6 – Влияние лигносульфоната натрия на величину тока максимумов (А) и (С) на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в 0,3 М Na_2SO_4 (рН = 1,5)

В соответствии с рисунком 6 на первом цикле циклических вольтамперных кривых латунного электрода величина тока максимумов (А) и (С) меняется незначительно. С увеличением числа циклов наблюдается рост тока максимумов (А) и (С). На седьмом цикле происходит значительный рост тока максимума (А) с увеличением концентрации лигносульфоната натрия. Величина тока максимума (С) растет только при небольших концентрациях лигносульфоната натрия до $C_{\text{лигн.}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$. При дальнейшем увеличении концентрации лигносульфоната натрия величина тока максимума (С) снижается. Проведено сравнение изменения величин тока пиков (А) и (С) в зависимости от количества циклов как без лигносульфоната натрия, так и в его присутствии (рисунок 7).



Обозначения кривых: а – максимум (А); б – максимум (С); $C_{\text{лигн.}}$ (М): 1 – 0; 2 – $3,8 \cdot 10^{-3}$
Рисунок 7 – Влияние лигносульфоната натрия на величину тока максимумов (А) и (С) на циклических вольтамперных кривых латунного электрода в 0,3 М Na_2SO_4 (рН=1,5) в зависимости от числа циклов

Таким образом, сопоставляя циклические вольтамперные кривые латунного электрода в кислых растворах и в растворах, близких к нейтральным, следует отметить, что присутствие лигносульфоната натрия приводит к изменению величины тока и потенциалов анодных и катодных максимумов, что может быть обусловлено образованием на поверхности электрода соединений ионов меди с лигносульфонатом натрия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я. Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 539 с.
- 2 Бондарь Ю.Ф., Маклакова В.П., Гронцит Р.К. Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения // Теплоэнергетика. – 1976. – № 1. – С. 70-73.
- 3 Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Айт С., Иманбаева А.Б. Электродные реакции на латунном и медном электродах в растворах ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот // Мат-лы Междунар. российско-казахского семинара «Проблемы современной электрохимии и коррозии металлов». – Тамбов, 2013. – С. 2325-2329.
- 4 Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Ахмет О., Тилепберген Ж.Ж. Электродные реакции латунного электрода в растворах НТФ и ОЭДФ // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2012. – № 3. – С. 54-59.
- 5 Сарканен К.Х., Людвиг Г.В. Лигнины (структура, свойства и реакции). – М.: Наука, 1975. – 632 с.
- 6 Бровко О.С., Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бойцова Т.А. Полимолекулярные характеристики лигносульфонатов натрия, хитозана и полиэтиленполиамины // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 29-36.

REFERENCES

- 1 Dyatlova N.M., Temkina V.I., Popov K.I. Kompleksony i kom-pleksonaty metallov. Moskva: Himija, **1988**. 539 (in Russ).
- 2 Bondar U.F., Maklakova V.P., Groncit R.K. Primenenie fosfororganicheskikh soedinenii dlya borby s nakipeobrazovaniem v obrotnykh sistemah ohlazhdenia Teploenergetika. **1976**. № 1. S. 70-73 (in Russ).
- 3 Statsyuk V.N., Fogel' L.A., Ajt S., Imanbaeva A.B. Elektrodnye reakcii na latunnom i mednom elektrodah v rastvorah ingibitorov korrozii na osnove fosfonovykh kislot Materialy Mezhdunarodnogo rossijsko-kazahskogo seminar «Problemy sovremennoi elektrohimii i korrozii metallov». Tambov, **2013**. S. 2325-2329.
- 4 Stacjuk V.N., Fogel' L.A., Ahmet O., Tilepbergen J.J. Elektrodnye reakcii latunnogo elektroda v rastvorah NTF i OEDF, Izvestija NAN RK. Ser. him. **2012**. № 3. S. 54-59 (in Russ).
- 5 Sarkanen K.H., Ludvig G.V. Ligniny (struktura, svoistva i reakcii). M.: Nauka, **1975**. 632 s. (in Russ).
- 6 Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Makarevich N.A., Boicova T.A. Polimolekulyarnye harakteristiki lignosul'fonatov natria, hitozana i polietilenpoliamina Himia rastitel'nogo syrya. **2009**. № 1. S. 29-36 (in Russ).

Резюме

В. Н. Стацюк, Л. А. Фогель, А. Б. Иманбаева

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

НАТРИЙ ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫНЫҢ ЖЕЗДІ ЭЛЕКТРОДТЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ

Натрий лигносульфонатының жезді электродтың электрохимиялық қасиеттеріне әсері қышқыл және бейтарап ерітінділерге жақын ерітінділерде зерттелді. Жезді электродта натрий лигносульфонатының қатысуы циклдік вольтамперлік қисықтарында катодтық және анодтық реакциялар өнімдері тогының өсуіне ықпал ететіні анықталды.

Тірек сөздер: коррозия, ингибиторлық композиция, вольтамперлік қисықтар, жер, натрий лигносульфонаты.

Summary

V. N. Statsyuk, L. A. Fogel, A. B. Imanbaeva

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

INFLUENCE OF SODIUM LIGNOSULPHONATE ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF A BRASS ELECTRODE

Influence of sodium lignosulphonate on electrochemical behaviour of a brass electrode in sour solutions and in the solutions close to the neutral where studied. It is established, that presence of sodium lignosulphonate promotes increase in a current of cathodic and anode reactions products on cyclic voltammograms curves of a brass electrode.

Keywords: corrosion, inhibitor's composition, current-voltage curves, composition-metal, lignosulphotat of natrium.

Поступила 01.04.2014г.

А. К. АКУРПЕКОВА, Н. А. ЗАКАРИНА, Л. Д. ВОЛКОВА, О. ДАЛЕЛХАНУЛЫ

(АО «Институт органического катализа и электрохимия им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Ni-КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СТОЛБЧАТЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

Аннотация. В работе представлены результаты исследований активности и физико-химические характеристики Ni-катализаторов, нанесенных на столбчатый алюминиевый монтмориллонит (Al-НММ), в реакции гидроизомеризации n-гексана.

Ключевые слова: изомеризация, столбчатый монтмориллонит, катализатор, n-гексан, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

Тірек сөздер: изомеризация, бағаналы монтмориллонит, катализатор, n-гексан, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

Keywords: isomerization, pillared montmorillonite, n-hexane, catalysts, dimethylbutan; methylpentan; dimethylpentan.

Одним из продуктов первичной переработки нефти является легкая фракция прямогонного бензина, состоящая главным образом, из углеводородов C_5 – C_7 . [1]. К одному из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик бензина относится процесс каталитической изомеризации n-парафинов в присутствии водорода с образованием смеси разветвленных насыщенных углеводородов с повышенным октановым числом [2]. К новому поколению катализаторов относятся катализаторы на основе пилларированных глин. Достаточно высокая кислотность пилларированных глин делает их весьма привлекательными для синтеза катализаторов изомеризации n-парафинов.

Известно, что в качестве металлической составляющей композитного катализатора изомеризации чаще всего выступают платина и палладий. Однако при использовании в качестве носителя пилларированных глин с широким спектром кислотных центров привлекательными становятся катализаторы, не содержащие благородных металлов. В работе – это Ni/AlНММ-композитные катализаторы.

Экспериментальная часть

Синтез столбчатого (AlНММ) на основе Таганского ММ описан нами ранее [3]. Соотношение Al^{3+} /НММ составляло 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль Al^{3+} /г НММ.

В представленной работе 5% никелевые катализаторы готовили методом пропитки столбчатого Н-монтмориллонита нитратом никеля с последующим термическим разложением. Катализаторы испытывали в реакции гидроизомеризации n-гексана в интервале температур 250–400 °С при атмосферном давлении водорода, мольном соотношении $H_2:C_6H_{14} = 3,5$ и объемной скорости подачи гексана $0,82 \text{ ч}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 и на рисунке 1 приведены экспериментальные и рассчитанные текстурные характеристики образцов Ni/AlНММ-катализаторов, определенные методами БЭТ и РФА.

Таблица 1 – Структурные и адсорбционные характеристики Ni/AlНММ-катализаторов (5% Ni) с различным соотношением Al^{3+} /НММ

Катализатор Me-Al/НММ	d_{001} , Å	Δd , Å	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{адс}$, см ³ /г	R, Å	$D_{ср.}$, Å
Ni/Al(2,5)НММ	17,1	4,5 (3,0)*	190,1	0,356	12,0-75,0	74,9
Ni/Al(5,0)НММ	17,4	4,8 (3,3)*	206,4	0,417	10,0-60,0	80,8
Ni/Al(7,5)НММ	17,4	4,8 (3,3)*	196,6	0,668	12,0-50,0	95,3

* В скобках в столбце Δd приведены значения относительно НММ.

Первые базальные рефлексы и значения Δd близки между собой и мало зависят от концентрации пилларирующего агента.

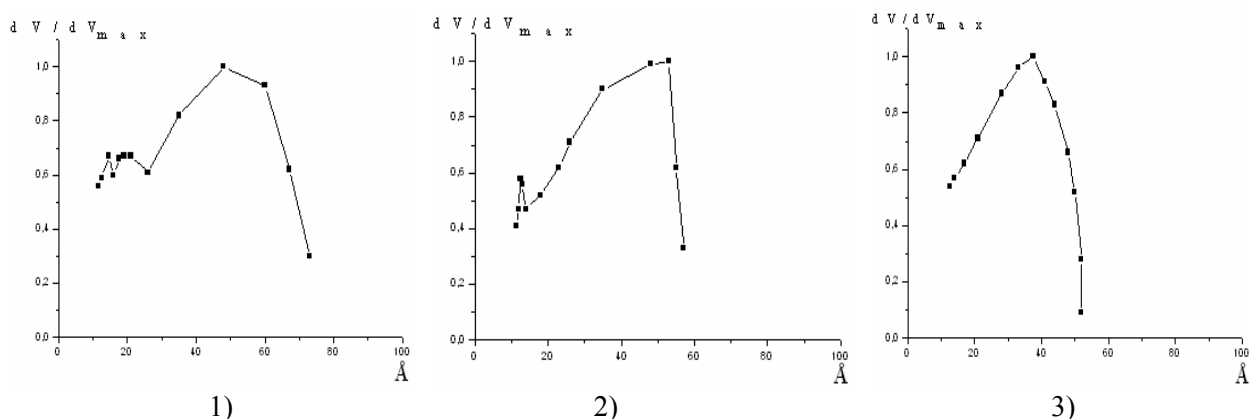


Рисунок 1 – Кривые распределения пор по их эффективным радиусам образцов пилларированного монтмориллонита: Ni-2,5 ммоль Al^{3+} /гНММ (1); Ni- 5,0 ммоль Al^{3+} /гНММ (2); Ni- 7,5 ммоль Al^{3+} /гНММ (3)

Максимальное число мезопор приходится на Ni/Al(5,0)НММ-91,5% (таблица 2).

Таблица 2 – Изменение соотношений микропор и мезопор на Ni/AlНММ-катализаторе в зависимости от концентрации пилларирующего агента

Образец	AlНММ-ммоль/г	Содержание пор, %	
		< 20 Å	20-100 Å
Ni-AlНММ	2,5	14,4	85,6
	5,0	8,5	91,5
	7,5	16,8	83,2

На рисунке 2 приведены дифрактограммы Ni-катализаторов на основе фиксированного алюминием Таганского монтмориллонита.

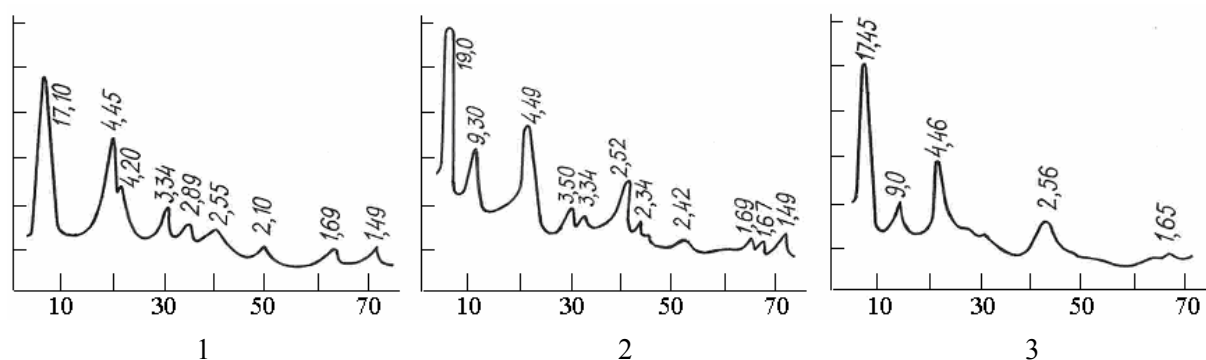


Рисунок 2 – Дифрактограммы Ni/AlНММ-катализаторов при различных концентрациях пилларирующего агента: Ni/Al(2,5)НММ (1); Ni/Al(5,0)НММ (2); Ni/Al(7,5)НММ (3) (Ось абсцисс – угол 2θ , град, Ось ординат – относительная интенсивность)

На основании полученных данных, как было отмечено нами ранее [4], можно заключить, что рефлексы 1,49; 1,65–1,69; 2,52–2,56; 4,45–4,49; 17,10–19,0 относятся к основным характерным рентгеновским отражениям активированного монтмориллонита. Полосу 2,89 в сочетании с 2,1 рисунок 3 (а) согласно (IC PDS 14-481) следует отнести к фазе Ni_2O_3 ; полосы 3,51 (IC PDS 12-539) и 2,34; 2,42; 4,20 (IC PDS 31-26) – к дополнительным фазам Al_2O_3 .

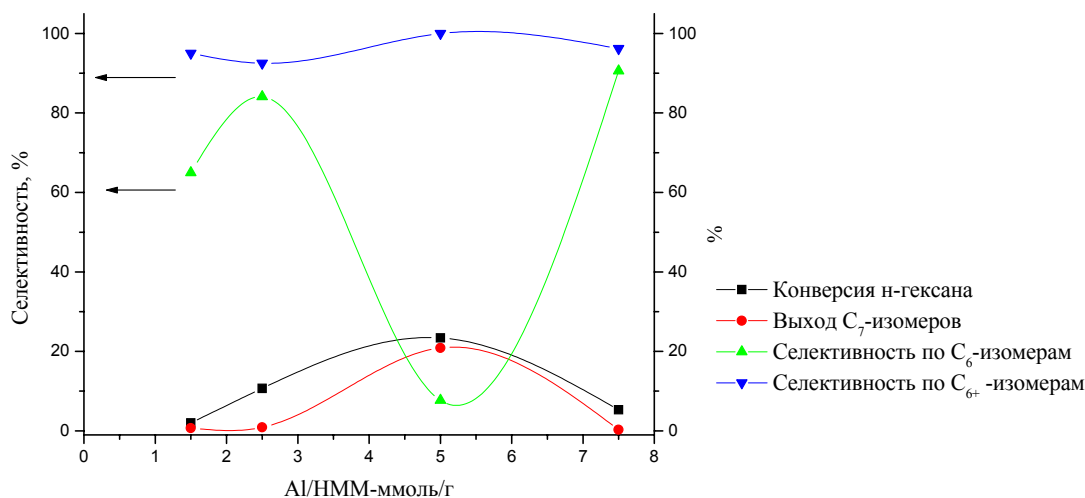
Из данных таблицы 3 видно, что конверсия н-гексана на Ni-композитных катализаторах невелика и не превышает 23,4%.

Таблица 3 – Изамеризация н-гексана на 5% Ni/AlHMM-композитном катализаторе при соотношениях Al/HMM = 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г

Соотношение Al:HMM	T, °C	α , %	S _{C₆} , %	S _{C₆₊} , %	Состав продуктов реакции, %						
					н-C ₅	2МБ	2,2ДМБ	2МП	3МП	2,4ДМП	3,3ДМП
2,5	250	0,05	60,0	80,0	–	0,01	–	0,01	0,02	0,01	–
	300	4,2	76,0	86,0	–	0,6	–	1,8	1,4	0,4	–
	350	8,7	83,9	87,4	–	1,1	–	4,3	3,0	0,3	–
	400	10,7	84,1	92,5	–	0,8	–	5,3	3,7	0,4	0,5
5,0	250	4,7	85,1	95,7	–	0,2	–	2,3	1,7	0,2	0,3
	300	3,6	72,2	83,3	0,5	0,1	–	1,4	1,2	0,4	–
	350	4,5	91,1	100	–	0,1	0,5	2,0	1,6	0,3	–
	400	23,4	7,7	97,0	–	0,7	–	1,0	0,8	0,4	20,5
7,5	250	0,3	66,7	66,7	–	0,1	–	–	0,1	0,1	–
	300	3,4	70,1	79,4	0,6	0,1	–	1,3	1,1	0,3	–
	350	4,9	93,9	98,0	–	0,1	–	2,6	2,0	0,2	–
	400	5,3	90,6	96,2	–	0,2	–	3,4	1,4	0,3	–

В продуктах реакции обнаружены C₅; C₆ и C₇-изомеры: 2-метилбутан (2МБ), 2,2-диметилбутан (2,2ДМБ), 2-метилпентан (2МП), 3-метилпентан (3МП) и изогептаны-2,4-диметилпентан (2,4ДМП), 3,3-диметилпентан (3,3ДМП). Присутствие значительных количеств C₇-изомеров является отличительной особенностью Ni катализаторов. Изомерные диметилпентаны – ценные компоненты бензинов. Их появление в составе продуктов изомеризации н-гексана связано, очевидно, с побочно протекающей реакцией диспропорционирования. Реакцию диспропорционирования н-алканов проводят, как следует из данных литературы [5], на бифункциональных катализаторах, содержащих металлы VI и VIII групп Периодической системы при пониженной кислотности носителя. Продукты диспропорционирования, как правило, образуются путем многократных промежуточных превращений, в результате чего суммарный состав может не отвечать эквивалентному содержанию легких и тяжелых алканов.

Из данных таблицы 3 для Ni/Al(5,0)HMM видно, что содержание C₇-изомеров становится преобладающим по сравнению с C₅₊ и C₆₊-изомерами. Концентрация 5,0 ммоль Al³⁺ на 1 г глины является оптимальной для получения C₇-изомеров и общей конверсии н-гексана. Найденные закономерности иллюстрирует рисунок 3.

Рисунок 3 – Зависимость конверсии н-гексана, селективности процесса по C₆₊ и C₆-изомерам и выхода C₇-изомеров на Ni-AlHMM катализаторе при 400°C

Как следует из рисунка 3, селективность процесса по C_{6+} -изомерам составляет 100%, а по C_6 -изомерам всего 7,7% для носителя Al(5,0)HMM.

Образование фазы Ni_2O_3 в 5% Ni/AlHMM-композитах подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований (рисунок 4).

Рисунок 4 – Электронномикроскопический снимок Ni-катализатора, нанесенного на Al(7.5)MM (Увел. x 120 000)



Небольшие округлые агрегаты капельного типа, составленные частицами размером 30–40 Å, могут быть отнесены к Ni_2O_3 (JCPDS, 14-481). Различимы также аморфные частицы размером от 50 до 200 Å.

Введение Ni в AlHMM-пилларированный материал значительно изменяет пористую структуру катализатора. Рассмотрим, как изменяются кислотные характеристики композита при изменении содержания пилларирующего агента (рисунок 5, таблица 4).

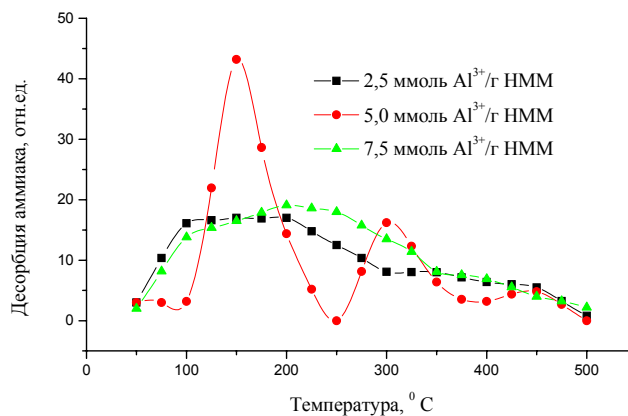


Рисунок 5 – Изменение кислотных характеристик Ni/AlHMM катализатора по данным ТПД аммиака

Из приведенного рисунка 5 отчетливо видно смещение максимумов десорбции аммиака в высокотемпературную область с ростом концентрации пилларирующего агента. В области низких температур T_{max} пиков последовательно смещаются от 100 к 150 и 200°C для соотношений 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г, соответственно. На AlHMM-систем кислотность с ростом соотношений AlHMM от 1,5 до 7,5 ммоль/г повышается от 246,2 до 580,5 мкмоль NH_3 /г. При введении Ni в AlHMM-систем кислотность катализаторов снижается, но с ростом соотношений AlHMM от 1,5 до 7,5 ммоль/г повышается от 122,7 до 256,3 мкмоль NH_3 /г. Интересно, что всплеск активности реакции диспропорционирования в процессе гидроизомеризации n-гексана с образованием C_7 -изомеров приходится на Ni/Al(5,0)HMM образец с максимальным числом сильных (27,4%) и слабых (59,7%) кислотных центров.

Усиление направления диспропорционирования *n*-гексана на Ni/Al(5,0)НММ связано с повышением количества сильных кислотных центров по сравнению с образцами Ni/AlНММ (1,5; 2,5 и 7,5) (таблица 3). Таким образом, на Ni катализаторе, нанесенном на шитый алюминием Таганский монтмориллонит, *n*-гексан превращается со 100% селективностью в изомерные C₅₊-углеводороды в широком интервале температур 250–400 °С. При определенном соотношении Al³⁺/глина Ni/AlНММ катализатор при 400 °С обладает повышенной активностью в диспропорционировании *n*-гексана с образованием изогептанов, что объясняется преобладающим количеством кислотных центров средней силы при нанесении Ni на Al(5,0)НММ.

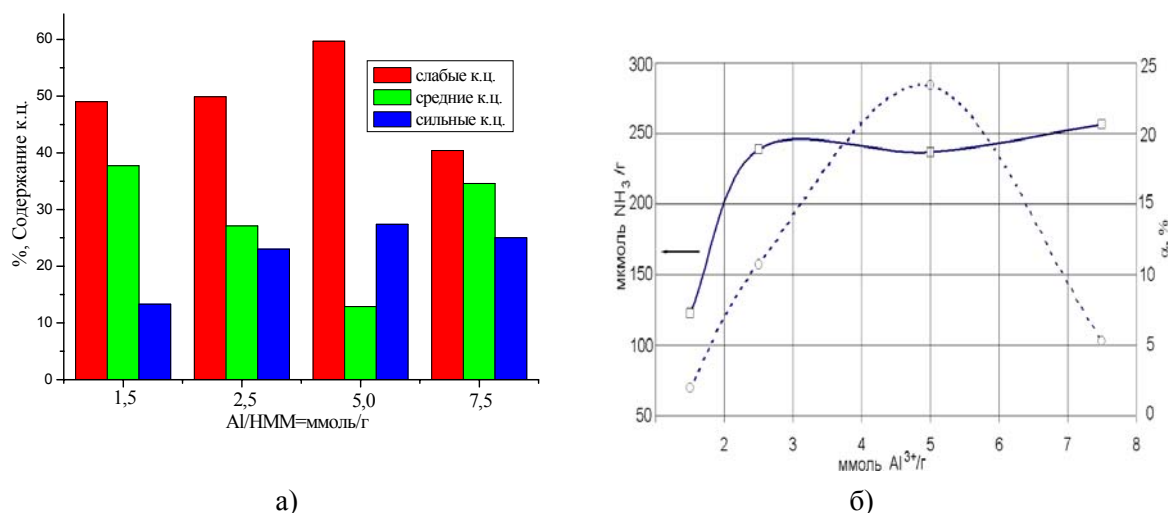


Рисунок 6 – Диаграмма изменения кислотных характеристик (5мас.%) Ni/AlНММ катализатора (а) и зависимость суммарной кислотности и конверсии *n*-гексана (б) от соотношения Al³⁺/г НММ

На основании проведенного исследования изомеризации *n*-гексана на Ni/AlНММ-катализаторах можно сделать вывод, что они не обладая активностью, присущей Pt- и Pd- системам, могут быть в определенных условиях целенаправленно использованы для получения изогептанов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 4. – С. 22-31.
- 2 Лapidus А.Л., Ментюков Д.А., Дergachev А.А., Мишин И.В., Силакова А.А. Изомеризация *n*-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 7. – С. 9-12.
- 3 Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Григорьева В.П., Шаповалов А.А. Изомеризация *n*-гексана на Pd-содержащем столбчатом алюминиевом монтмориллоните // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2005. – № 5. – С. 3-7.
- 4 Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К., Комашко Л.В. Изомеризация *n*-гексана на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 3. – С. 187-193.
- 5 Закарина Н.А., Аутанов А.М. Новые цеолитсодержащие наноразмерные Pd катализаторы гидроизомеризации *n*-алканов // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2006. – № 1. – С. 41-44.

REFERENCES

- 1 Mirimanyan A.A., Vikhman A.G., Mkrtychev A.A. Neftepererabotka i neftekhimiya, **2006**, 4, 22-31 (in Russ.).
- 2 Lapidus A.L., Mentuykov D.A., Dergachev A.A., Mishin I.V., Silakova A.A. Neftepererabotka i neftekhimiya, **2005**, 7, 9-12 (in Russ.).
- 3 Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Volkova L.D., Grigor'yeva V.P., Shapovalov A.A. Izvestiya NAN RK. Seriya khimicheskaya, **2005**, 5, 3-7 (in Russ.).
- 4 Zakarina N.A., Volkova L.D., Akurpekova A.K., Komashko L.V. Neftekhimiya, **2008**, 48, 3, 187-193 (in Russ.).
- 5 Zakarina N.A., Autanov A.M. Izvestiya NAN RK. Seriya khimicheskaya, **2006**, 1, 41-44 (in Russ.).

Резюме

А. К. Ақурпекова, Н. А. Закарина, Л. Д. Волкова, О. Дәлелханұлы

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

БАҒАНАЛЫ АЛЮМИНИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТІНЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН Ni-КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ n-ГЕКСАНДАҒЫ ИЗОМЕРИЗАЦИЯСЫ

Жұмыста n-гексан гидроизомеризациясы реакциясының бағаналы алюминий монтмориллонитке отырғызылған Ni-катализаторының белсенділігі және физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Тірек сөздер: изомеризация, бағаналы монтмориллонит, катализатор, n-гексан, диметилбутан, метилпентан, диметилпентан.

Summary

A. K. Akurpekova, N. A. Zakarina, L. D. Volkova, O. Dalelkhanyly

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

N-GEKSANA ISOMERIZATION ON NI-CATALYST PUT ON ALUMINIUM COLUMN MONTMORILLONITE

In work results of researches of activity and physical and chemical characteristics of the Ni-catalysts put on column aluminum montmorillonite (Al-NMM), are presented to reactions of a hydroisomerization of N-geksana.

Keywords: isomerization, pillared montmorillonite, n-hexane, catalysts, dimethylbutan; methylpentan; dimethylpentan.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 541.13

М. Б. ДЕРГАЧЕВА, К. А. УРАЗОВ, К. А. ЛЕОНТЬЕВА

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В.Сокольского», Алматы, Казахстан)

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТЕЛЛУРА(IV)

Аннотация. Изучено электрохимическое осаждение ионов теллура(IV) в темноте и при освещении на стеклоуглеродном электроде из электролита 0,45 М Na₂SO₄ + 0,05 М H₂SO₄ с рН=2,2. Показана возможность электрохимического восстановления ионов теллура(IV) в две стадии при линейной развертке потенциала от 0 до -1000 мВ. В первой стадии при -320±20 мВ образуется элементный теллур, во второй - он восстанавливается до теллурид-ионов при -700±50 мВ. В условиях потенциостатического осаждения показано влияние видимого света на генерацию ионов Te⁻² при потенциалах более положительных, чем электрохимический потенциал. Методом хроноамперометрии установлено различное поведение транзиентов тока в темноте и при освещении. Элементный состав и морфология поверхности пленки изучены с помощью электронно-зондового анализа.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение, ионы теллура, хроноамперометрия, транзиенты тока.

Тірек сөздер: электрохимиялық тұндыру, теллур иондары, хроноамперометрия, ток транзиенттері.

Keywords: electrochemical deposition, tellurium ions, chronoamperometry, current transients.

Полупроводниковые соединения CdTe, ZnTe, PbTe, Cd_xHg_{1-x}Te, в состав которых входит теллур, привлекают внимание, как полупроводники с наиболее подходящей шириной запрещенной зоны для преобразования солнечного излучения.

Фотохимические методы получения полупроводниковых соединений известны в литературе [1-3]. В то же время, методы фотоэлектроосаждения тонких пленок полупроводников изучены слабо, известно небольшое количество работ [4-7], посвященных исследованию электроосаждения полупроводников при освещении. Большая часть методов получения тонких пленок и нанокристаллов сульфидов, селенидов и теллуридов металлов основаны либо на фоторазложении комплексов, включающих ионы металла и халькогенида, либо фотовосстановление серо-, селено- или теллуросодержащих соединений из раствора, содержащего соли металлов [6].

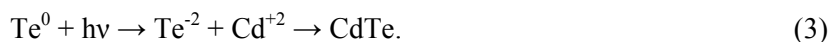
Электрохимическое поведение ионов Te(IV) при восстановлении на твердых электродах в кислых водных средах, в основном, определяется двумя стадиями [8-11]: восстановление до элементного металла (Te^0) и далее до двухвалентных теллурид ионов (Te^{-2}) по реакциям:



В то же время известно [6], что при освещении, поглощая квант света, теллур способен генерировать теллурид ионы по реакции:



Эта способность может быть использована для получения соединений халькогенидов кадмия за счет химических реакций:



Целью данной работы является изучение влияния освещения на электрохимическое поведение ионов Te(IV) в сернокислых растворах, и на электроосаждение теллура на стеклоуглеродном электроде для приготовления тонкопленочных теллуридных электродов.

Экспериментальная часть

Электрохимические исследования выполнены при комнатной температуре, с помощью прибора потенциостат–гальваностат GillAC с программным обеспечением ACM Instruments Version 5. Источником освещения служила галогеновая лампа марки Philips, Brilliant line Pro, 50 Вт, диаметром 51 мм.

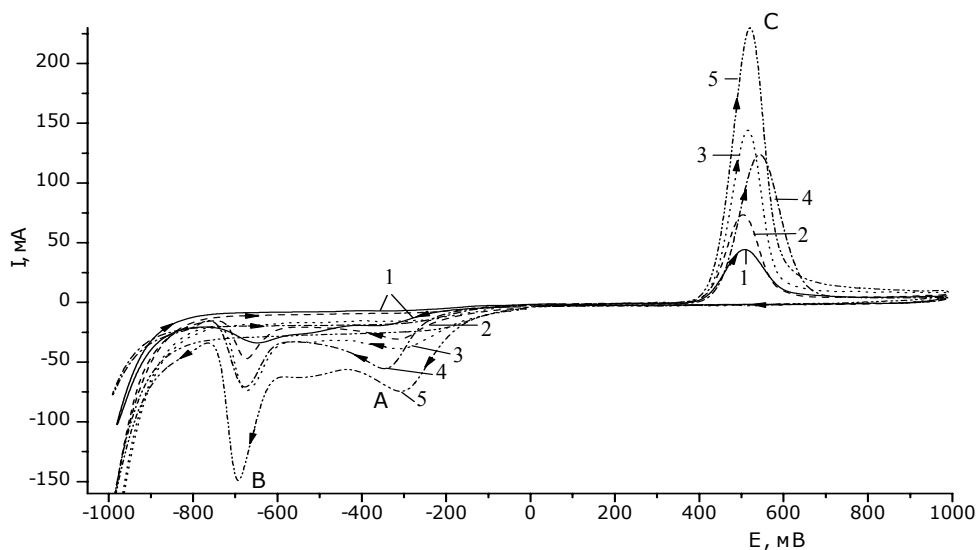
Вольтамперметрические измерения проводили в трехэлектродной кварцевой ячейке, представляющей собой герметичный сосуд с разделенными анодным и катодным пространствами. Для снятия вольтамперных кривых при линейно меняющемся потенциале использовали стеклоуглеродный дисковый электрод, с видимой поверхностью $0,07 \text{ см}^2$. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая спираль с поверхностью ($1,5 \text{ см}^2$). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, относительно которого приведены все потенциалы. Рабочим электродом для получения плёнок теллура служили стеклоуглеродные подложки прямоугольной формы с видимой поверхностью $1-1,5 \text{ см}^2$. Перед проведением эксперимента поверхность рабочих электродов подвергалась механической обработке с помощью абразивной бумаги или порошка Al_2O_3 , затем промывалась дистиллированной водой.

Фоновым электролитом служил раствор смеси $0,45 \text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ с $\text{pH} = 2,2$. Источником теллура служил раствор соли K_2TeO_3 марки «ч.д.а.».

Элементный анализ пленок на содержание компонентов был выполнен с использованием электронного микроанализатора «Superprobe 733» фирмы JEOL (Япония), с компьютерной обработкой результатов.

Результаты и обсуждение

Электрохимическое восстановление ионов Te(IV) на стеклоуглеродном электроде исследовали методом вольтамперметрии с линейной разверткой потенциала от 0 до -1000 мВ (прямой ход) и при обратной развертке до $+1000 \text{ мВ}$, а также выполнили электроосаждение при постоянном потенциале в «темноте» и при освещении.



Эл-т: 0,45 M Na₂SO₄ + 0,05 M H₂SO₄

1) C_{Te} = 5·10⁻⁴ M; 2) C_{Te} = 1·10⁻³ M; 3) C_{Te} = 1,5·10⁻³ M; 4) C_{Te} = 2·10⁻³ M; 5) C_{Te} = 3·10⁻³ M

Рисунок 1 – Вольтамперные кривые восстановления-окисления в сернокислом электролите на дисковом стеклоглеродном электроде при различных концентрациях Te(IV)

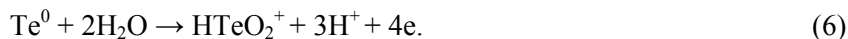
На рисунке 1 можно видеть, что на стеклоглеродном электроде восстановление ионов Te(IV) протекает в 2 стадии: при потенциале $E = -320 \pm 20$ мВ в сернокислых растворах протекает реакция:



При более отрицательных потенциалах $E = -700 \pm 20$ мВ протекает дальнейшее восстановление электроосаждённого металлического теллура до теллурид-ионов или HTe^- . Процесс протекает по уравнению:



В анодной области регистрируется один пик окисления теллура при потенциале $E = 510$ мВ. Процесс электроокисления элементарного теллура протекает с участием четырёх электронов:



На рисунке 1 приведены также вольтамперные кривые восстановления Te(IV) на дисковом стеклоглеродном электроде (прямой и обратный ход) при различных концентрациях теллура в электролите.

При увеличении концентрации ионов теллура(IV) максимум тока пика (A) электровосстановления Te(IV) до Te(0) сдвигается в область более положительных потенциалов (рисунок 1) и возрастает величина предельного тока восстановления по уравнению (4). Наблюдается пропорциональная зависимость тока восстановления от концентрации ионов теллура(IV) в электролите.

Ток второго катодного пика (B) также возрастает (рисунок 2) и соответствует электрохимической реакции (5) образования теллурид ионов. При обратной развертке потенциала наблюдается анодный ток окисления теллура (пик C, по уравнению 6), оставшегося на электроде, который также увеличивается при увеличении концентрации ионов Te(IV) в электролите.

Снятие циклических вольтамперных кривых на необновляемом электроде показало, что в катодной области с увеличением числа циклов, в соответствии с рисунком 3, наблюдается сдвиг потенциала восстановления Te(IV) до Te(0) в положительную область, что объясняется выигрышем энергии кристаллизации за счет восстановления Te(IV) на поверхности электрода, уже покрытого теллуrom. Потенциал пика дальнейшего восстановления Te(0) до Te^{-2} согласно уравнению (5) не изменяется. Однако токи восстановления уменьшаются за счет накопления теллура на электроде и уменьшения проводимости электрода.

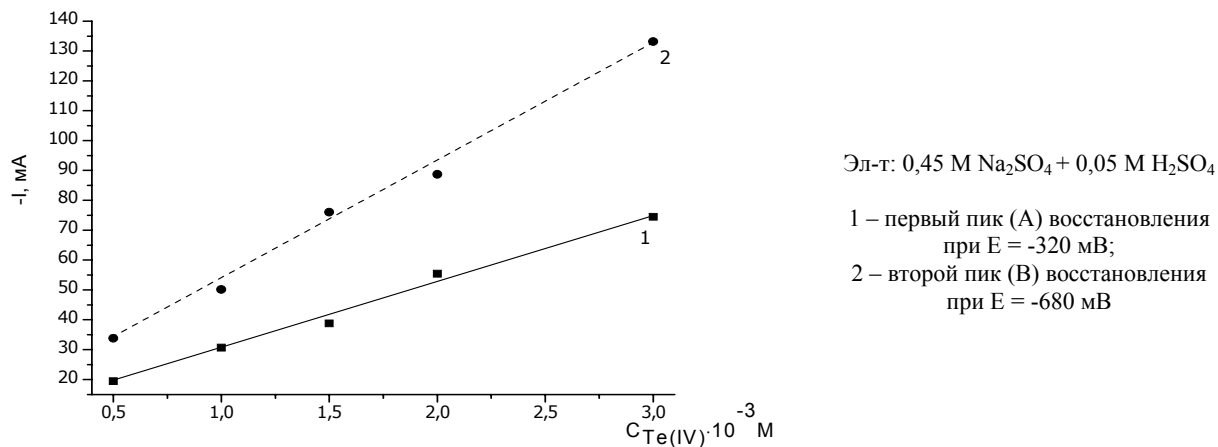


Рисунок 2 – Зависимость величины тока пиков восстановления от концентрации Те (IV)

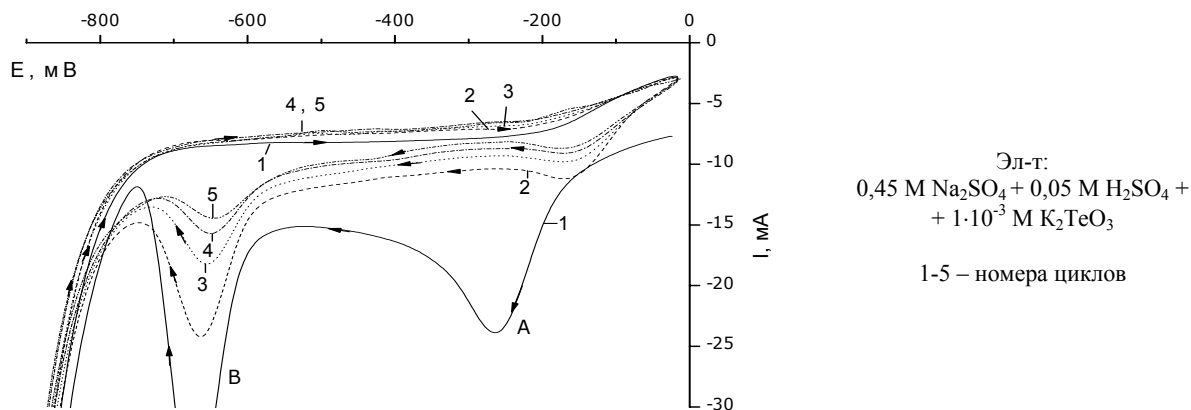


Рисунок 3 – Циклические вольтамперные кривые электровосстановления Те(IV) на необновляемом стеклогуглеродном электроде в сернокислом электролите

На рисунке 4 представлены вольтамперные кривые восстановления-окисления Те(IV) в «темноте», при рассеянном освещении и при освещении галогеновой лампы, мощностью 50 В.

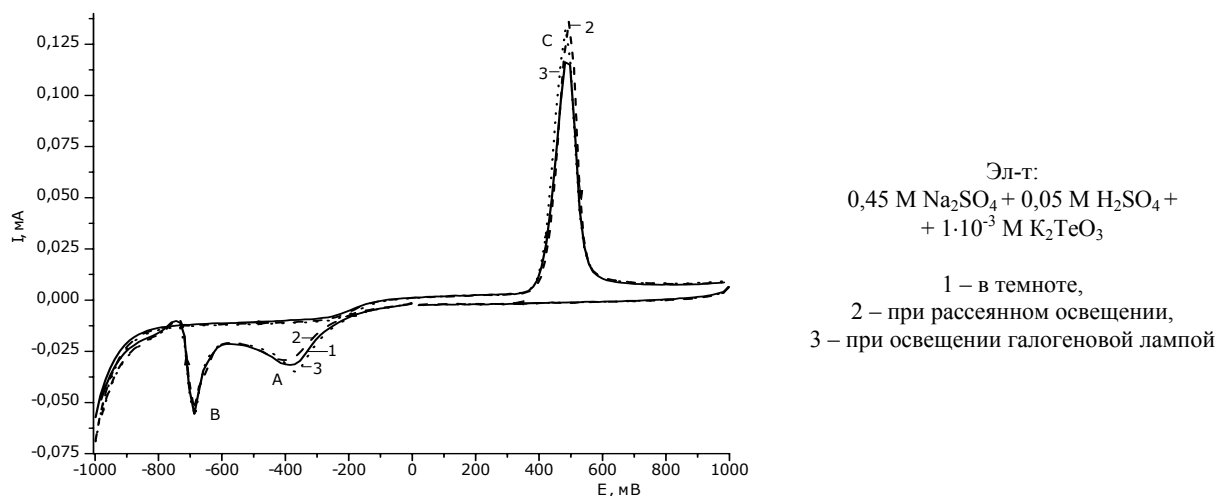


Рисунок 4 – Вольтамперные кривые восстановления-окисления Те(IV) на стеклогуглеродном электроде

В условиях скорости развертки потенциала 20 мВ/с, как видно из рисунка 4, заметного изменения величины тока восстановления не отмечено.

Для исследования влияния освещения на поведение теллурического электрода, был изготовлен электрод путем электроосаждения пленки теллура на стеклоглеродную подложку.

Этот электрод выдерживали при потенциале ($E = -250$ мВ) в растворе фонового электролита, в отсутствие ионов Te(IV) с чередованием режима «освещение/без освещения» с интервалом 1 минута (рисунок 5).

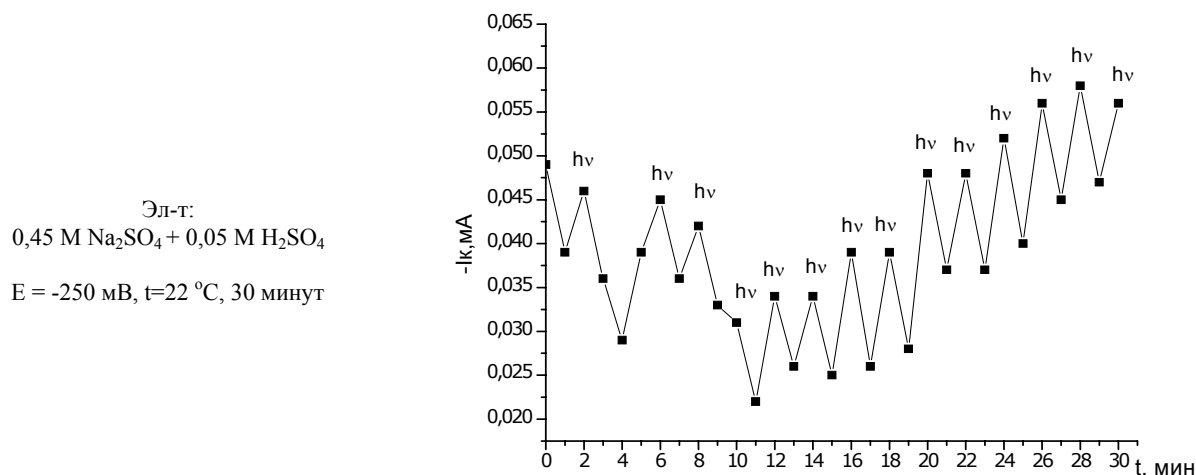


Рисунок 5 – Изменение тока восстановления Te/C.У. электрода на чистом фоне при чередовании освещения ($h\nu$) и без освещения от времени

Как видно из рисунка 5, возникающий фототок является катодным и при включении освещения увеличивается. На границе раздела фаз реакция стимулируется с помощью фотопроизведенных электронов (неосновные носители заряда) в р- Te , которые накапливаются на полупроводниковой поверхности в контакте с электролитом. При отключении освещения ток восстановления падает, но не до нуля. Количество теллура на поверхности восстанавливается, когда выключен свет в каждом цикле, т.е. фотопроизведенные ионы Te^{-2} окисляются в темноте в электролите, представляющем собой чистый фон, и осаждаются обратно на поверхности электрода.

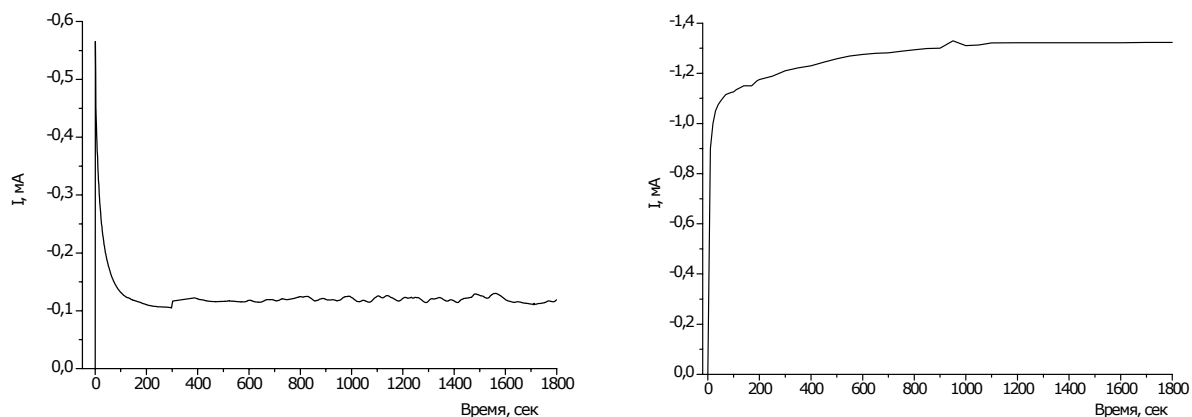
Полученный результат свидетельствует о том, что при освещении теллур (0) переходит в теллур (-2), по реакции 2.

Ранее [8] было установлено, что оптимальными условиями потенциостатического осаждения теллура является потенциал $E = -500$ мВ, перемешивание электролита, рассеянное освещение, $t = 23$ °С. Полученные осадки теллура обычно имеют серебристо серый цвет.

Для исследования влияния освещения на процесс электровосстановления теллура в этих условиях было проведено электроосаждение в темноте и при освещении (рисунок 6).

На рисунке 6 приведены зависимости тока осаждения от времени при постоянном потенциале $E = -500$ мВ в темноте и при освещении электрода. Резкое увеличение тока на рисунке 5а соответствует зарядке двойного слоя, по мере осаждения теллура ток падает и достигает постоянного значения. При освещении электрода, ток быстро возрастает и затем постепенно растет во времени, свидетельствуя, что проводимость электрода не уменьшается. Величина силы тока при освещении электрода в два раза выше, чем в темноте за счет генерации дополнительных электронов на поверхности теллура.

Методом электронно-зондового анализа пленок теллура, осажденных на стеклоглеродный электрод при освещении и в темноте, определили количество теллура в составе полученных осадков (таблица).



Эл-т: $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3} \text{ M K}_2\text{TeO}_3$. $E = -0,5 \text{ V}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, при перемешивании

Рисунок 6 – Потенциостатическое осаждение теллура на стеклоглеродный электрод в темноте (а) и при освещении (б)

Количество теллура, осажденного на стеклоглеродном электроде при освещении и в темноте, время 30 с

№	Потенциал (мВ)	Концентрация Те	Освещение	Количество Те (ат. %)
1	$E = -500$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	При освещении	$14,47 \pm 2,95$
2	$E = -500$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	В темноте	$21,10 \pm 2,17$
3	$E = -500$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	В темноте	$25,18 \pm 2,0$

Установлено, что освещение влияет на уменьшение количества теллура на электроде: пленки теллура, полученные при освещении электрода содержат в 1,5 раза меньше теллура, чем пленки, полученные в темноте. Это связано с тем, что при освещении электрода большая часть образующегося элементарного теллура $\text{Te}(0)$ восстанавливается до теллурид иона $\text{Te}(-2)$ и происходит фотокоррозия теллура (реакция 2). Это свидетельствует о том, что возможно накопление ионов теллурида в электролите при потенциалах гораздо более положительных, чем потенциал их электрохимического образования по реакции 2.

Микрофотографии поверхности пленок Te , полученных при потенциале -500 мВ , как при освещении, так и в темноте, свидетельствуют, что осадки имеют вид разветвленных дендритов (рисунок 7).

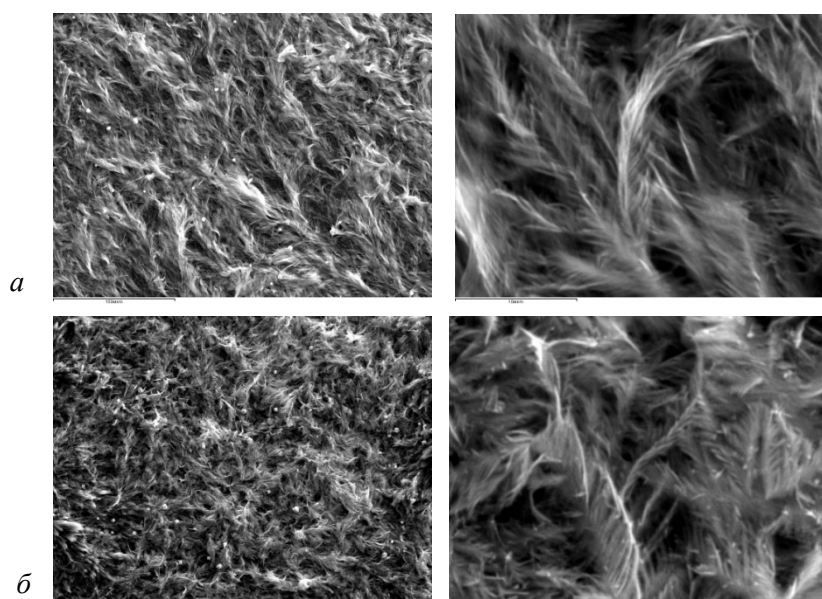


Рисунок 7 – Микрофотографии поверхности пленок Te , полученных в темноте (а) и при освещении (б)

Заклучение. Исследовано влияние освещения на электрохимическое поведение ионов Te(IV) в сернокислом электролите в темноте и при освещении. Установлено, что освещение электрода способствует реакции восстановления Te(0) до Te(2), что является благоприятным условием для дальнейшего получения соединения CdTe (реакция 3).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Masaya Ichimura, Kazuki Takeuchi, Atsushi Nakamura, Eisuke Arai. Photochemical deposition of Se and CdSe films from aqueous solutions // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 384. – P. 157-159.
- 2 Wen-Bo Zhao, Jun-Jie Zhu, Hong-Yuan Chen. Photochemical preparation of rectangular PbSe and CdSe nanoparticles // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 252. – P. 587-592.
- 3 Stroyuk A.L., Shvalagin V.V., Raevskaya A.E., Kryukov A.I., Kuchmii S.Ya. Photochemical formation of semiconducting nanostructures // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2008. – Vol. 44, N 4. – P. 205-231.
- 4 Rabchynski S.M., Ivanou D.K., Streltsov E.A. Photoelectrochemical formation of indium and cadmium selenide nanoparticles through Se electrode precursor // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – Vol. 6. – P. 1051-1056.
- 5 Vi Nu Hoai Nguyen, Rose Amal, Donia Beydoun. Photodeposition of CdSe using Se-TiO₂ suspensions as photocatalysts // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – P. 57-65.
- 6 Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. Photoinduced cathodic deposition of CdTe nanoparticles on polycrystalline gold substrate // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – Vol. 9. – P. 1293-1297.
- 7 Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. Cadmium cathodic deposition on polycrystalline p-selenium: Dark and photoelectrochemical processes // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56. – P. 3562-3566.
- 8 Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Пенькова Н.В., Матакова Р.Н. Электрохимическое восстановление Te(IV) на стеклоглеродном электроде в кислых и нейтральных растворах // *Мат-лы III Междунар. Беремжановского съезда по химии и хим. технологии*. – Усть-Каменогорск, 2001. – С. 203-211.
- 9 Пенькова Н.В., Дергачёва М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Матакова Р.Н. Электрохимия Te(IV) на стеклоглеродном электроде // *Сб. докладов научной конференции молодых ученых, посвящ. 10-летию независимости Республики Казахстан*. – Алматы, 2001. – С. 137-141.
- 10 Пенькова Н.В., Хусурова Г.М. Электроосаждение CdTe для создания гетероструктуры CdTe/CdS // *Сб. тезисов докладов третьей респуб. научной конф. мол. ученых. «Научные достижения молодых ученых-химиков Казахстана»*. – Алматы, 2003. – С. 83-89.
- 11 Дергачева М.Б., Пенькова Н.В. Электроосаждение теллура(IV) в кислых растворах на стеклоглеродном электроде // *Известия НАН РК. Сер. хим.* – 2006. – № 5. – С. 35-39.

REFERENCES

- 1 Masaya Ichimura, Kazuki Takeuchi, Atsushi Nakamura, Eisuke Arai. *Thin Solid Films*, **2001**, Vol. 384, P. 157-159. (in Eng)
- 2 Wen-Bo Zhao, Jun-Jie Zhu, Hong-Yuan Chen. *Journal of Crystal Growth*, **2003**, Vol. 252, P. 587-592. (in Eng)
- 3 Stroyuk A. L., Shvalagin V. V., Raevskaya A. E., Kryukov A. I., Kuchmii S. Ya. *Theoretical and Experimental Chemistry*, **2008**, Vol. 44, No. 4, P. 205-231. (in Eng)
- 4 Rabchynski S.M., Ivanou D.K., Streltsov E.A. *Electrochemistry Communications*, **2004**, Vol. 6, P. 1051-1056. (in Eng)
- 5 Vi Nu Hoai Nguyen, Rose Amal, Donia Beydoun. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2006**, Vol. 179, P. 57-65. (in Eng)
- 6 Sunyoung Ham, Byunghyun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar. *Electrochemistry Communications*, **2007**, Vol. 9, P. 1293-1297. (in Eng)
- 7 Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. *Electrochimica Acta*, **2011**, Vol. 56, P. 3562-3566. (in Eng)
- 8 Dergacheva M.B., Statsuyk V.N., Fogel L.A., Penkova N.V., Matakova R.N. *Materiali III Meldunarodnogo Beremjanovskogo ciezda po himii i him.tehnologii*, **2001**, P. 203-211. (in Rus)
- 9 Penkova N.V., Dergacheva M.B., Statsuyk V.N., Fogel L.A., Matakova R.N. *Sb. Dokladov nauchnoi konferensii molodih uchenih, posvyashennoi 10-letiu nezavisimosti Respubliki Kazakhstan*, **2001**, P. 137-141. (in Rus)
- 10 Penkova N.V., Khussurova G.M. *Sb. tezisov dokladov III respublikanscoi nauchnoi konf.mol.uchenih*, 2003, P. 83-84. (in Rus)
- 11 Dergacheva M.B., Penkova N.V. *Izvestia NAN RK*, **2006**, №5, P. 35-36. (in Rus)

Резюме

М. Б. Дергачева, К. А. Оразов, К. А. Леонтьева

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ Алматы, Қазақстан)

ТЕЛЛУРДЫ(IV) ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҰНДЫРУ КЕЗІНДЕ ЖАРЫҚТЫҢ ӨСЕРІ

0,45 М Na₂SO₄ + 0,05 М H₂SO₄ рН=2,2 ерітіндісінен шыны-көміртегі электродында қараңғы және жарықтандыру кезінде теллур(IV) иондарының электрохимиялық тұндыру үрдісі зерттелді. 0 ден -1000 мВ

потенциал аралығында теллур(IV) иондарының электрохимиялық тотықсыздануы екі сатылы жүретіні көрсетілген. Бірінші сатысында -320 ± 20 мВ потенциалында элементті теллур пайда болады, екінші сатысында – ол теллурид ионына дейін тотықсызданады -700 ± 50 мВ потенциалында. Потенциостатикалық тұндыру кезінде көзге көрінетін жарықтың иондарының генерациясына әсері көрсетілген, электрохимиялық потенциалға карағанда оның потенциалы оң болды. Хроноамперометрия әдісімен қараңғыда және жарықтандыру кезінде ток транзиенттерінің әртүрлі қасиеті анықталды. Қабықтардың элементті құрамы мен беткі морфологиясы электронды-зондалы талдау көмегімен зерттелді.

Тірек сөздер: электрохимиялық тұндыру, теллур иондары, хроноамперометрия, ток транзиенттері.

Summary

M. B. Dergacheva, K. A. Urazov, K. A. Leontyeva

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

THE INFLUENCE OF ILLUMINATION TO ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF Te(IV)

Electrochemical deposition of Te (IV) with and without illumination on glass carbon electrode from 0.45M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{M H}_2\text{SO}_4$ pH=2,2 electrolyte was investigated. The electrochemical reduction of Te ions in two steps by line potential sweep from 0 to -1000 mV was shown. At first step at -320 ± 20 mV elemental Te is formed, at second step reduction to Te^{2-} ions at -700 ± 50 mV. The influence of visible light on formation of Te^{2-} ions in potentiostatic deposition at more positive potentials than electrochemical potential was shown. Using chronoamperometry method the different behavior of i-t transients in dark and light conditions was determined. Elemental composition and surface morphology was studied using electron-probe analysis.

Keywords: electrochemical deposition, tellurium ions, chronoamperometry current transients.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 541.13+ 621.383

К. А. УРАЗОВ, М. Б. ДЕРГАЧЕВА, К. А. ЛЕОНТЬЕВА, Г. М. ХУСУРОВА, В. И. ЯСКЕВИЧ

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ЦИНКА

Аннотация. Методом вольтамперометрического анализа исследовано электрохимическое поведение ионов цинка(II) и тиосульфата ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) в кислых растворах и их электрохимическое осаждение на стекло, покрытое проводящим слоем оксида олова. Электроосаждение выполнено двумя методами: методом нестационарного импульсного тока по двухэлектродной схеме и потенциостатического осаждения по трехэлектродной схеме.

Физико-химические свойства полученных пленок сульфида цинка характеризовались с помощью сканирующего электронного микроскопа и УФ спектроскопии. Методом «cross section» определена толщина слоя сульфида цинка, равная 140–160 нм. Полученные пленки имели p-тип проводимости. Ширина запрещенной зоны определена из спектров пропускания и составила 3,8 эВ.

Ключевые слова: электроосаждение, сульфид цинка, тонкие пленки.

Тірек сөздер: электротұндыру, мырыш сульфиді, жұқа қабықтар.

Keywords: electrodeposition, zinc sulfide, thin films.

Сульфид цинка является нетоксичным полупроводником II–VI группы с хорошей пропускной способностью, обладает высокой химической стойкостью и термостабильностью. Ширина запрещенной зоны сульфида цинка составляет около 3,68 эВ. Это делает его потенциальным кандидатом для замены сульфида кадмия в гетеропереходных солнечных элементах CdTe/CdS и CdS/CIGS. Ширина запрещенной зоны ZnS больше, чем CdS ($E = 2,42$ эВ), что позволяет применение ZnS в качестве оптического окна для элементов ZnS/CdTe или ZnS/CdS/CdTe. Сульфид цинка имеет

преимущество при доставке высоко энергетических фотонов в абсорбирующий материал и уменьшает их промежуточную потерю, что улучшает ток короткого замыкания в солнечных элементах. Обладая такими характеристиками, ZnS находит широкое применение для изготовления различных оптических устройств и представляет интерес не только как индивидуальный полупроводниковый материал, но и как один из компонентов каскадного фотоэлемента [1-6].

Для получения сульфида цинка в основном используют химическое осаждение из газовой фазы [7], высокотемпературное прессование порошка сульфида цинка [8, 9], химическое осаждение из водных растворов [10-12]. Эти способы требуют значительных затрат энергии для синтеза сульфида цинка при высоких температурах или особых условий отжига.

В работе показана возможность электроосаждения пленок сульфида цинка заданного стехиометрического состава из водного раствора. Используются преимущества технической электрохимии. Исследован состав, структура пленок сульфида цинка полученные электрохимическим способом и зависимость свойств от условий осаждения.

Цель работы – получение тонких пленок сульфида цинка с использованием нестационарного импульсного тока по двухэлектродной схеме и путем потенциостатического осаждения по трехэлектродной схеме.

Методика эксперимента

Исследование электрохимического поведения ионов Zn(II) и $S_2O_3^{2-}$ в различных растворах проводили с помощью вольтамперометрического метода анализа с линейной разверткой потенциала. Электрохимические измерения были выполнены при комнатной температуре в трех электродной ячейке с помощью универсального потенциостата-гальваностата Gill AC фирмы ACM Instruments с компьютерной обработкой данных. В качестве рабочего электрода был использован стеклоуглеродный дисковый электрод $S = 0,07 \text{ см}^2$ и вспомогательный платиновый электрод. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl). Развертку потенциалов осуществляли в области потенциалов от 0 В до -2 В в катодную (прямой ход) и от -2 В до +2 В в анодную (обратный ход) область со скоростью 20 мВ/с.

Электроосаждение пленок сульфида цинка и исследование их свойств осуществляли на электродах больших размеров ($2 \times 1 \text{ см}^2$), на подложки SnO₂/стекло. При потенциостатическом режиме использовали потенциостат ПИ-50-1.1 и трехэлектродную термостатируемую ячейку. Вспомогательным электродом служил платиновый стержень, электродом сравнения выбран хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида калия.

Электролиз с использованием промышленного нестационарного импульсного тока с частотой 50 Гц проводили в двухэлектродной термостатированной ячейке, используя лабораторный автотрансформатор с включением в цепь диода и резистора на 7,5 кОм. Ток, подаваемый к электродам, фиксировали с помощью универсального вольтметра В7-35.

Электролиз проводили в электролите, содержащем 0,1М винную кислоту (C₄H₆O₆), 0,01М сульфат цинка (ZnSO₄) и 0,01М тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃·5H₂O), pH поддерживали равным 2,0÷2,05. В раствор также добавляли 0,02М сульфат аммония для увеличения проводимости электролита и сульфит натрия для предотвращения процесса диспропорционирования тиосульфат иона до SO₃²⁻ и S. Пленки сульфида цинка осаждали в течение 45 минут при различных температурах с перемешиванием электролита в потенциостатическом или импульсном режимах. Температуру раствора в ячейке поддерживали с помощью термостата LOIP LT 100.

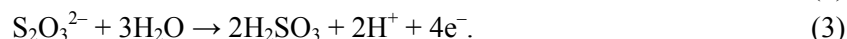
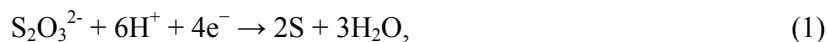
Полученные образцы промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе, затем отжигали при температуре 350°C в воздушной атмосфере. Для отжига использовали муфельную печь типа СНОЛ-1,6,2,5.

Элементный анализ и морфологию поверхности пленок исследовали с использованием сканирующего микроскопа JSM 6610. Состав компонентов определяли в атомных % с точностью ±0,5%.

Оптические свойства полученных образцов были исследованы с помощью спектрометра Helios UV-Visible V7.00, с возможностью регистрации коэффициента пропускания в интервале длин волн от 190 нм до 1000 нм.

Результаты

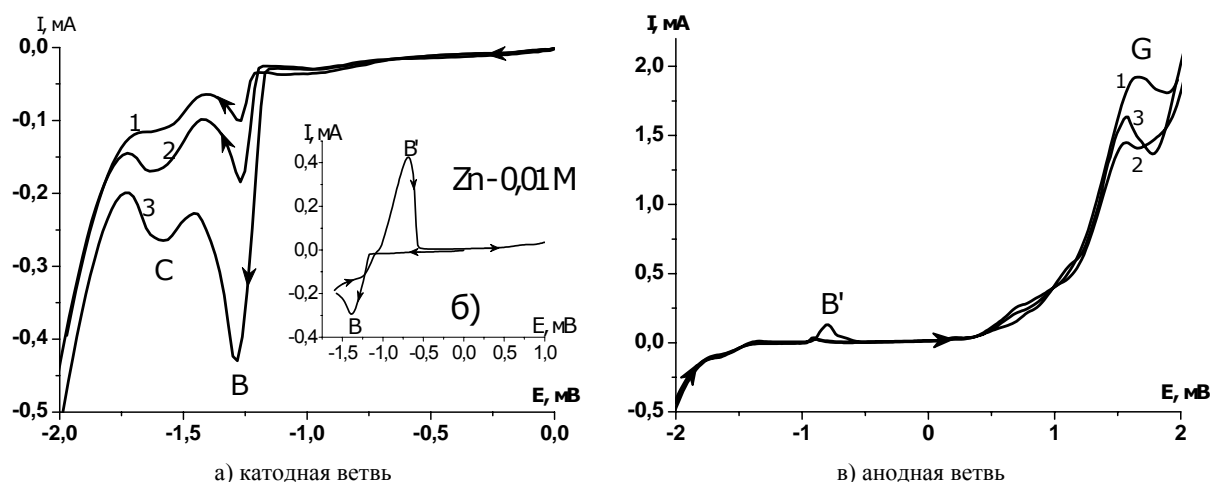
Известны основные электрохимические реакции тиосульфат иона в кислых растворах (1-3) [13]. При высоких концентрациях тиосульфата натрия возможен процесс диспропорционирования иона $S_2O_3^{2-}$ до S и SO_3^{2-} , который протекает по реакции (2). Наиболее вероятной анодной реакцией при высоких положительных потенциалах является реакция окисления ионов тиосульфата по уравнению (3).



Ионы цинка в растворах простых солей участвуют в реакциях восстановления-окисления с передачей 2-х электронов (4,5).



На рисунке 1 сопоставлены циклические вольтамперные кривые восстановления на стеклоуглеродном электроде из электролита, содержащего ионы цинка и тиосульфат-ионы (pH = 5) и кривая восстановления ионов цинка (рисунок 1,б). При совместном электровосстановлении ионов цинка и тиосульфата из раствора простых солей в катодной области (рисунок 1а) наблюдаются два пика тока восстановления в области потенциалов (В): 1) $-1,15 \div -1,45$ (пик В) соответствует процессу восстановления $Zn(II)$ до Zn^0 , так же как на рисунке 1б; 2) $-1,45 \div -1,7$ (пик С) соответствует процессу образования соединения сульфида цинка по реакции (6).



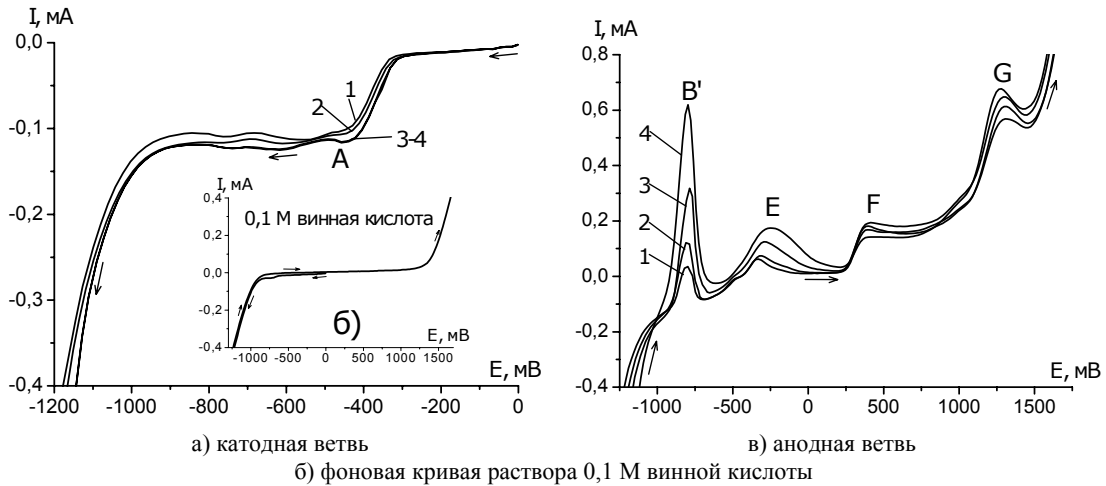
а, в) $C_{(Na_2S_2O_3)} = 0,02$ M; $C_{(ZnSO_4)}$: 1 – 0,01, 2 – 0,02, 3 – 0,03 M (pH= 5,0); б) $C_{ZnSO_4} = 0,01$ M

Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые совместного восстановления-окисления ионов $Zn(II)$ и $S_2O_3^{2-}$



При обратной развертке потенциала, в анодной части потенциодинамической кривой (рисунок 1в), наблюдается дополнительный пик (B^1) окисления с максимумом при потенциале $-0,75$ В по реакции (4), который появляется, когда концентрация ионов $Zn(II)$ превышает концентрацию тиосульфата натрия, и элементный цинк, не вступивший в реакцию с серой на электроде, начинает окисляться. Окисление тиосульфат ионов начинается при высоких положительных потенциалах (реакция 3) (пик G).

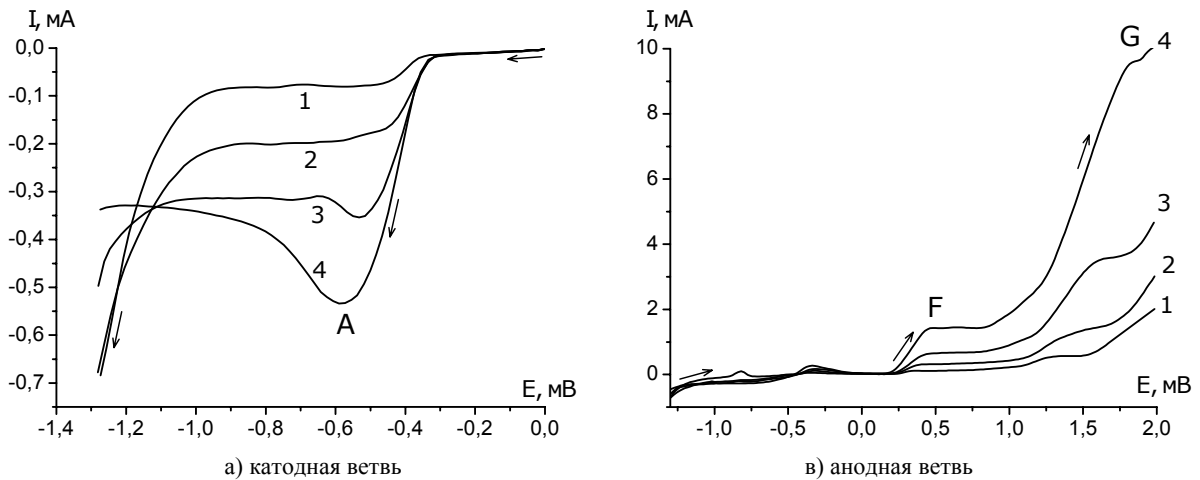
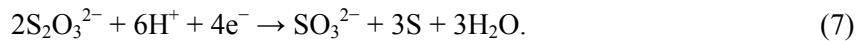
На рисунках 2 и 3 сопоставлены вольтамперные кривые совместного восстановления ионов цинка и тиосульфат-ионов при увеличении концентрации каждого из них. При добавлении в электролит винной кислоты и уменьшении pH до 2 в присутствии ионов SO_3^{2-} на кривой восстановления наблюдается отчетливая волна (А) (рисунок 2а, 3а), где возможно протекает несколько процессов восстановления по реакциям (1, 7-9), с участием серы и образованием сульфид ионов.



$C(C_4H_6O_6) = 0,1M$; $C(Na_2S_2O_3) = 0,01 M$; $C(Zn_2SO_4)$: 1 – 0,01, 2 – 0,02, 3 – 0,05, 4 – 0,1 M ($pH \approx 2$)

Рисунок 2 – Вольтамперные кривые восстановления-окисления ионов $Zn(II)$ и $S_2O_3^{2-}$

Эта волна отсутствует в фоновом электролите 0,1M винной кислоты (рисунок 2б). Восстановление $Zn(II)$ начинается при -1,1 В.



$C(C_4H_6O_6) = 0,1M$; $C(Zn_2SO_4) = 0,01 M$; $C(Na_2S_2O_3)$: 1 – 0,01, 2 – 0,02, 3 – 0,05, 4 – 0,1 M ($pH \approx 2 \div 2,5$)

Рисунок 3 – Вольтамперные кривые восстановления-окисления ионов $Zn(II)$ и $S_2O_3^{2-}$

На анодной части кривой (рисунок 2в) наблюдается пик окисления цинка (B^1) при $E = -0,75V$ и два дополнительных пика окисления с максимумами тока при потенциалах -0,35 (пик E) и +0,45 В (пик F), которые не зависят от концентрации ионов тиосульфата. При этих потенциалах, возможно, окисляется элементарная сера и продукты реакций восстановления, например, по реакции (8). В анодной области потенциалов при +1,2 ÷ +1,7 В, также как на рисунке 1в, протекает процесс окисления ионов тиосульфата по реакции (3) (пик G).

По результатам анализа вольтамперных кривых для проведения потенциостатического осаждения выбран электролит с добавкой 0,1M винной кислоты и потенциал, равный -1,5 В (Ag/AgCl).

Электрохимическое осаждение пленок ZnS с использованием нестационарного импульсного тока с частотой 50 Гц проводили на подложках SnO₂/стекло в тех же электролитах (таблица 1). Электроосажденные пленки ZnS отжигались при 350°C в течение 30 минут в атмосфере воздуха. Во время отжига завершается химическая реакция между серой и цинком, которые могли остаться в пленке в несвязанном состоянии. После отжига пленки получают прозрачными желтого цвета.

Таблица 1 – Элементный состав (ат%) пленок сульфида цинка, полученных электроосаждением при постоянном потенциале и импульсным переменным током при различных температурах. Время осаждения 45 мин

№ п/п	Образец	Способ	Условия	Содержание элементов (ат%)
1	ZnS-12	Потенциостатический	E = -1,5В t = 50°C	Zn – 46,33 S – 53,67 Δ = ±2,0
2	ZnS-13	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 70°C	Zn – 49,89 S – 50,11 Δ = ±3,15
3	ZnS-16	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 70°C	Zn – 46,78 S – 53,22 Δ = ±4,09
4	ZnS-17	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 70°C	Zn – 46,04 S – 53,96 Δ = ±0,02
5	ZnS-18	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 70°C	Zn – 39,20 S – 60,80 Δ = ±6,68
6	ZnS-24	Перемен. импульс. ток	I ~ 8 mA t = 30°C	Zn – 48,80 S – 51,20 Δ = ±0,75
Δ – среднее отклонение, ат%.				

Образцы пленок, полученные при разных условиях, были исследованы для определения элементного состава и морфологии поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) с рентгеновским анализатором.

В таблице 1 приведены условия электроосаждения и представлены результаты элементного анализа пленок сульфида цинка полученных электрохимическим способом, как среднее из трех определений в различных точках поверхности. Отклонения от среднего значения составляли различную величину. Показано, что в условиях потенциостатического осаждения состав пленок, близок к стехиометрическому, однако содержание серы превышает заданные значения на 7 ат.%.

Таблица 2 – Содержание компонентов в пленках ZnS, ат.%
Электроосаждение импульсным током $i = 8 \text{ mA/cm}^2$, при 30°C

Элемент	ат%			
	1	2	3	4
Zn	48,8	49,55	49,11	48,05
S	51,2	50,75	50,89	51,95
Δ = ±0,75.				

Установлено, что электроосаждение импульсным током позволяет получить пленки с составом более близким к стехиометрическому (таблица 1). Однако обнаружено, что результаты существенно зависят от температуры осаждения. При 70°C наблюдается значительный разброс данных и средние отклонения в некоторых случаях больше, чем ±6,68 ат.%. Это связано с образованием в электролите при высоких температурах и длительном электролизе коллоидной серы, которая также участвует в процессе осаждения. Поэтому дальнейшие исследования проводили при 30°C, когда

электролит длительное время оставался прозрачным. В таблице 2 приведены данные элементного анализа для пленок ZnS, полученных при этих температурах. Величина отклонения от средних значений не превышала $\pm 0,75$ ат.%. В этом случае наблюдается небольшое увеличение содержания серы относительно соотношения Zn:S = 1:1.

На рисунках 4 а, б, с приведены микрофотографии (увел. $\times 20\ 000$) поверхности пленок, приготовленных по условиям таблицы 1. Данные по исследованию поверхности отожженных пленок свидетельствует о значительном уплотнении зерен и формировании упорядоченной структуры в результате отжига пленок сульфида цинка.

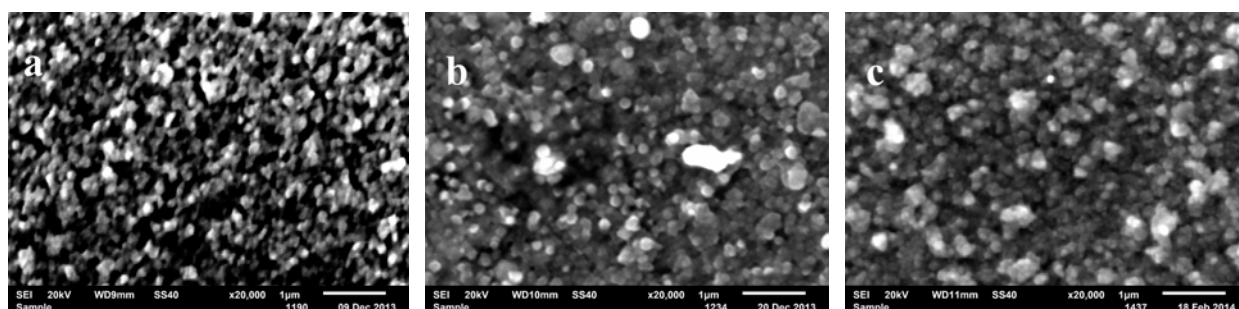


Рисунок 4 – Микрофотографии пленок ZnS: а) Потенциостатическое $E = -1,5$ В, $t = 50^\circ\text{C}$; Импульсный ток б) $i = 8$ мА/см², $t = 70^\circ\text{C}$; в) $i = 8$ мА/см², $t = 30^\circ\text{C}$ после отжига

На микрофотографиях (рисунок 4а) видно, что в условиях потенциостатического осаждения наблюдается хаотическое распределение частиц; на рисунке 4б, при импульсном осаждении и 70°C покрытие получается более равномерным, но имеет микротрещины, которые увеличиваются при отжиге. При осаждении импульсным током при 30°C (рисунок 4д) наблюдается плотное покрытие поверхности, образуются более мелкие кристаллики ZnS с размерами 100 нм и меньше. Толщину и оптические свойства исследовали для пленок, полученных именно в таких условиях.

Толщину пленок определяли методом «cross-section» с помощью JEOL IB-09010CP. Как видно на микрофотографиях (рисунок 5а), толщина пленки сульфида цинка составляет 140–160 нм.

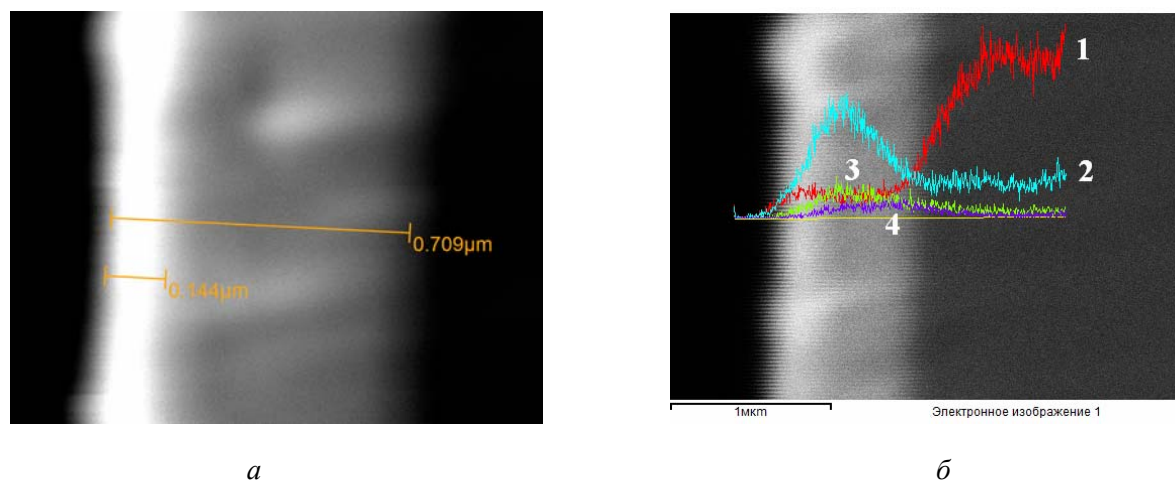


Рисунок 5 – Микрофотографии пленок ZnS «cross-section» с высоким разрешением: а) толщина в мкм; б) распределение состава по толщине пленки в вес%: 1 – кремний, 2 – цинк, 3 – сера, 4 – олово

Толщина всего покрытия вместе с проводящим слоем SnO₂ меньше 1 мкм.

На рисунке 5б представлено распределение элементов по толщине пленки. Видно, что максимум цинка и серы приходится на осаждаемую часть пленки. Основа проводящего покрытия стекла проявляется равномерным распределением олова, а кремний определяется в самом стекле, как основная составляющая. Методом термозонда определен *p*-тип проводимости для всех пленок ZnS.

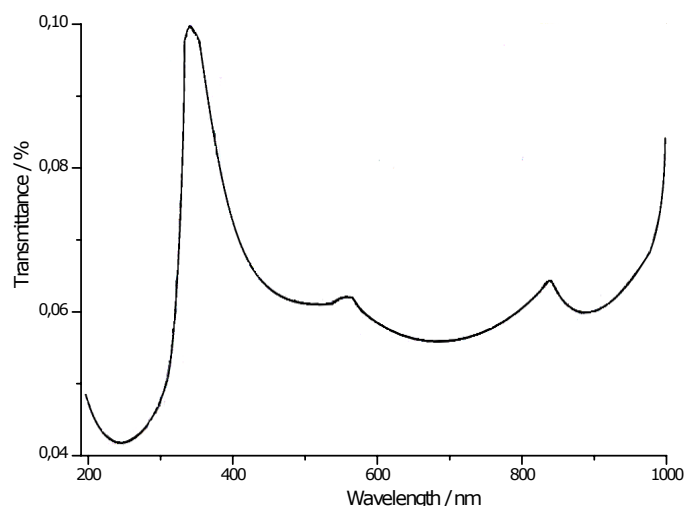


Рисунок 6 – Спектры пропускания пленок ZnS

Спектры пропускания были сняты с помощью фото-спектрометра Helios UV-Visible V7.00. Как видно из рисунка 6, край полосы поглощения соответствует длине волны 320 нм. На основе спектров пропускания была рассчитана ширина запрещенной зоны пленок ZnS, которая составила 3,8 эВ.

Выводы. Выполнено вольт амперметрическое исследование восстановления ионов Zn(II) и $S_2O_3^{2-}$ из растворов простых солей и электролитов с добавками винной кислоты на стеклоуглеродном электроде.

Показана возможность потенциостатического осаждения пленок ZnS близких к стехиометрическому составу на подложки SnO₂/стекло при E = -1,5В в виннокислом электролите.

Использование нестационарного импульсного тока с частотой 50 Гц и проведение электроосаждения при 30°C по двух электродной схеме позволило получить пленки ZnS стехиометрического состава и хорошими оптическими и электронными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Chopra K., Das S. Tonkopenochnye solnechnye elementy. – М.: Мир, 1986. – 253 с.
- 2 Dharmadasa I.M. Advances in thin film solar cells. – Pan Stanford Publishing, 2012. – 225 p.
- 3 Современные проблемы полупроводниковой энергетики / Под ред. Т. Коутса, Дж. Минкина. – М.: Мир, 1988. – 306 с.
- 4 Echendu O.K., Weerasinghe A.R., Diso D.G., Fauzi, F., Dharmadasa I.M. Characterization of n-Type and p-Type ZnS Thin Layers Grown by an Electrochemical Method // Journal of Electronic Materials. – 2013. – Vol. 42, N 4. – P. 692-700.
- 5 Kashani H. Production and evaluation of ZnS thin films by the MOCVD technique as alpha-particle detectors // Thin Solid Films. – Vol. 288, Issues 1–2, – 15 November 1996. – P. 50-56.
- 6 Porada Z., Schabowska E. Surface electrical conductivity in ZnS(Cu, Cl, Mn) thin films // Thin Solid Films. – 1986. – Vol. 145, Issue 1. – P. 75-79.
- 7 Патент RU2221906. Способ получения поликристаллического сульфида цинка. – 2003.
- 8 Патент EP0950904. Optical component, zinc sulfide sintered compact and fabricating method thereof. – 1999.
- 9 Yazici A.N., Oztas M., Bedir M., Lumin J. Effect of sample producing conditions on the thermoluminescence properties of ZnS thin films developed by spray pyrolysis method // J. of Luminescence. – 2003. – Vol. 104, Issues 1–2. – P. 115-122.
- 10 Anuar Kassim, Nani Razak, Ho Soon Min. Atomic force microscope studies of ZnS thin films // IJAEST International journal of advanced engineering sciences and technologies. – 2011. – Vol. 1, N 7. – P. 169-172.
- 11 Nabyony G., Sahraei R., Toghiany M., Majles Ara M.H., Hedayati K. Preparation and characterization of nano structured ZnS thin films grown on glass and n-type Si substrates using a new chemical bath deposition technique // REV ADV. Mater. Sci. – 2011. – N 27. – P. 52-57.
- 12 Tetsymaya Miyawaki, Masaya Ichimura. Fabrication of ZnS thin films by an improved photochemical deposition method and application to ZnS/SnS heterojunction cells // Material letters. – 2007. – Vol. 61, I. 25. – P. 4683-4686.
- 13 Zhdanov I. Sulfur. In Bard AJ (ed) Encyclopedia of electrochemistry of the elements. – New York: Marcel Dekker, 1975. – Vol. 4. – P. 273-360.

REFERENCES

- 1 Chopra K., Das S. Tonkopenichnye solnechnye elementy. M.: Mir, 1986. 253 p.
- 2 Dharmadasa I.M. Advances in thin film solar cells. Pan Stanford Publishing, 2012. 225 p.
- 3 Sovremenyie problemi poluprovodnikovoi energetiki. Pod red. T. Koutsas, G. Minkina. M.: Mir, 1988. 306 p.

- 4 Echendu O.K., Weerasinghe A.R., Diso D.G., Fauzi, F., Dharmadasa I.M. Characterization of n-Type and p-Type ZnS Thin Layers Grown by an Electrochemical Method // Journal of Electronic Materials. **2013**. Vol. 42, N 4. P.692-700.
- 5 H. Kashani. Production and evaluation of ZnS thin films by the MOCVD technique as alpha-particle detectors // Thin Solid Films, Volume 288, Issues 1–2, 15 November **1996**. P. 50-56.
- 6 Porada Z., Schabowska E. Surface electrical conductivity in ZnS(Cu, Cl, Mn) thin films // Thin Solid Films. **1986**. Vol. 145. Issue 1. P. 75-79.
- 7 Patent RU2221906. Sposob polucheniya polykristallicheskogo sulfida cinka. **2003**.
- 8 Patent EP0950904. Optical component, zinc sulfide sintered compact and fabricating method thereof. **1999**.
- 9 Yazici A.N., Oztas M., Bedir M., Lumin J. Effect of sample producing conditions on the thermoluminescence properties of ZnS thin films developed by spray pyrolysis method // J. of Luminescence. **2003**. Vol. 104, Issues 1–2. P.115-122.
- 10 Anuar Kassim, Nani Razak, Ho Soon Min. Atomic force microscope studies of ZnS thin films // IJAEST International journal of advanced engineering sciences and technologies. **2011**. Vol. 1, N 7. P.169-172/
- 11 Nabiyony G., Sahraei R., Toghiani M., Majles Ara M.H., Hedayati K. Preparation and characterization of nano structured ZnS thin films grown on glass and n-type Si substrates using a new chemical bath deposition technique // REV ADV. Mater.Sci. **2011**. N 27. P. 52-57.
- 12 Tetsymaya Miyawaki, Masaya Ichimura. Fabrication of ZnS thin films by an improved photochemical deposition method and application to ZnS/SnS heterojunction cells // Material letters. **2007**. Vol. 61, I. 25. P. 4683-4686.1
- 13 Zhdanov I. Sulfur. In Bard AJ (ed) Encyclopedia of electrochemistry of the elements, Marcel Dekker, New York. **1975**. Vol. 4. P. 273–360.

Резюме

К. А. Оразов, М. Б. Дергачева, К. А. Леонтьева, Г. М. Хусурова, В. И. Яскевич

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

МЫРЫШ СУЛЬФИДІ ҚАБЫҚТАРЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҮНДІРУ

Вольтамперлік талдау әдісімен қышқыл ерітіндісінде мырыш (II) пен тиосульфат ($S_2O_3^{2-}$) иондарының электрохимиялық қылықтары зерттелді және олардың қалайы тотығымен қапталған шыны бетіне электрохимиялық түндыру үрдісі зерттелді. Электротүндыру екі түрлі әдіспен орындалды: екі электродты схема бойынша стационарлы емес импульсты токпен және үш электродты схема бойынша потенциостатикалық түндыру.

Алынған мырыш сульфид қабықтарының физика-химиялық қасиеттерін сканерлі электронды микроскоп, УФ спектроскопия көмегімен зерттелді. Мырыш сульфид қабығының қалыңдығы «cross section» әдісімен анықталды, 140–160 нм болды. Алынған қабықтар p-тип өткізгіштік көрсетті. Рұқсат етілмеген зонаның ені өткізу спектрлерінен анықталды және 3,8 эВ болды.

Тірек сөздер: электротүндыру, мырыш сульфиді, жұқа қабықтар.

Summary

K. A. Urazov, M. B. Dergacheva, X. A. Leontyeva, G. M. Khussurova, V. I. Yaskevich

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF ZINC SULFIDE FILMS

The electrochemical behavior of zinc(II) and thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) ions in acidic solutions and ZnS electrochemical deposition on a glass coated with a conductive layer of tin oxide were investigated by the method of voltammetric analysis. The electrodeposition was made in two ways: by alternative pulse current for two-electrode scheme and potentiostatic deposition for three-electrode scheme.

Physical-chemical properties of the zinc sulfide films were characterized using scanning electron microscopy, UV spectroscopy. Thickness of zinc sulfide defined by «cross section» method, which is equal to 140-160 nm. The obtained films have n-type conductivity. Bandgap was determined from the transmission spectra and was 3.8 eV.

Keywords: electrodeposition, zinc sulfide, thin films.

Поступила 01.04.2014г.

А. К. ЖАРМАГАМБЕТОВА, А. С. АВЕЗХАНОВА, Э. Т. ТАЛГАТОВ,
К. С. СЕЙТКАЛИЕВА, Л. В. КОМАШКО

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

НАНЕСЕННЫЕ ПЭГ-СОДЕРЖАЩИЕ ПАЛЛАДИЙ-КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ

Аннотация. В работе представлены результаты по исследованию активности синтезированных нанесенных биметаллических катализаторов на основе Pd и Co в процессе гидрирования кротонового альдегида в мягких условиях. Разработанные катализаторы были изучены методом электронной микроскопии. Показано формирование наночастиц металлов размером 4-5 нм на поверхности оксида, модифицированного полимером.

Ключевые слова: палладий, кобальт, полимер-металлические комплексы, биметаллические катализаторы.

Тірек сөздер: палладий, кобальт, полимер-металды комплекстер, биметалды катализаторлар.

Keywords: palladium, cobalt, polymer-metal complexes, bimetallic catalysts.

Наноразмерные частицы металлов из-за уникальности свойств, отличающих их от обычных металлов, вызывают большой интерес в катализе [1-3]. Однако одним из основных препятствий для их широкого применения является низкая стабильность из-за агломерации и для решения этой проблемы в качестве стабилизаторов наночастиц возможно использование полимеров [4-6]. Модифицирование катализаторов полимерами с различными функциональными группами способствует формированию на поверхности носителей равномерно распределенных наноразмерных частиц активной фазы.

В настоящей работе разработаны нанесенные полимерсодержащие палладиевые катализаторы с добавкой Co, которые были апробированы в реакции гидрирования кротонового альдегида в мягких условиях при атмосферном давлении водорода и температуре 40°C.

Экспериментальная часть

Палладийсодержащие комплексы Pd(II) с добавкой Co (II) готовились методом адсорбции вначале водного раствора солей кобальта (CoCl₂), а затем палладия (PdCl₂) на полимермодифицированную поверхность носителя по разработанной ранее методике [7]. Суммарное процентное содержание активной фазы составило 1% при различных соотношениях Pd:Co = 1:3, 3:1, 1:1.

В качестве полимер-модификатора был использован полиэтиленгликоль (ПЭГ). Полимер-металлический комплекс (ПМК) закреплялся на оксид цинка.

В качестве растворителя использовалась вода, температура приготовления – комнатная (22°C). После завершения введения всех компонентов полученная суспензия выдерживалась в маточном растворе в течение 12-15 часов, после чего катализатор промывался водой и сушился на воздухе.

Для сравнения по вышеприведенной методике был приготовлен нанесенный палладий-кобальтовый катализатор без полимера.

Содержание палладия и кобальта в катализаторе определяли на спектрофотометре «Jenway 6300» (производство England, 2012) по калибровочным кривым при длинах волн $\lambda_{Pd} = 421$, $\lambda_{Co} = 512$.

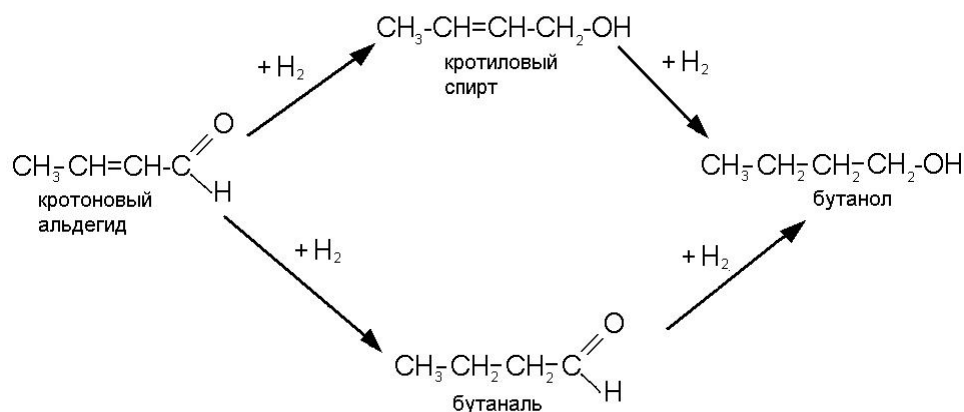
Разработанные каталитические системы тестировались в гидрировании кротонового альдегида при температуре 40°C и атмосферном давлении водорода. Катализатор (0,05 г) и 20 мл этанола вводили в стеклянный термостатированный реактор. Катализатор обрабатывали водородом в течение 0,5 часа, а затем добавляли гидрируемое вещество. В ходе реакции из реакционной смеси брали пять-шесть образцов для хроматографического анализа.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл 2000М».

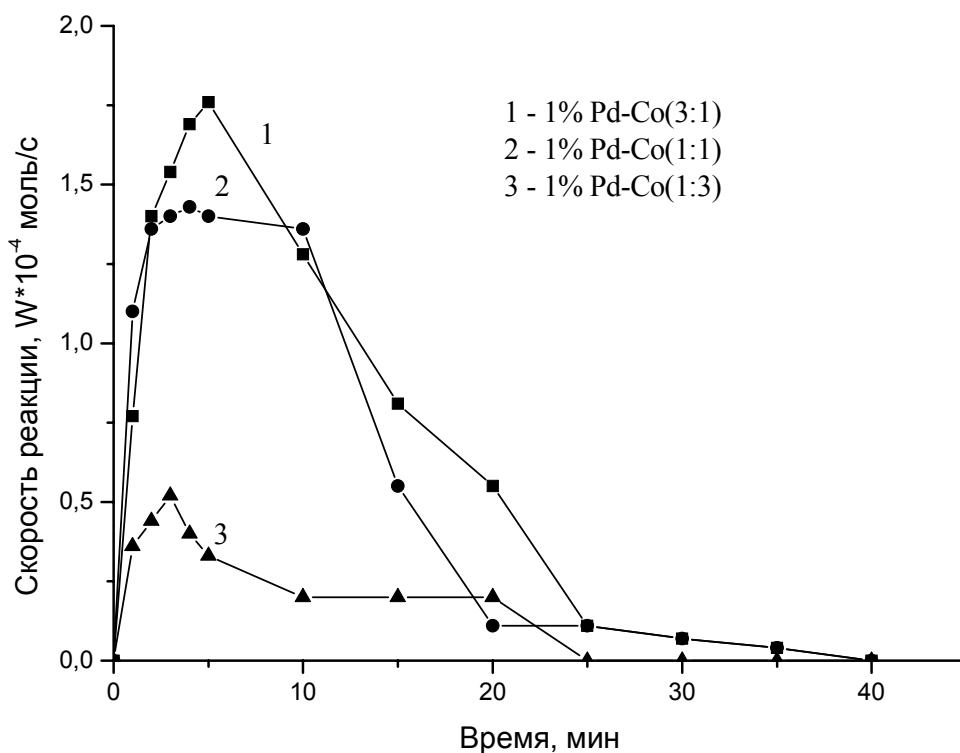
Результаты и их обсуждение

По результатам спектрофотометрического исследования было установлено, что все активные компоненты каталитической системы, нанесенные на модифицированный полимером оксид цинка, были закреплены на ~90%. Суммарное процентное содержание активной фазы составило ~1%.

Синтезированные катализаторы были изучены в реакции гидрирования кротонового альдегида, который в зависимости от условий и состава катализатора может восстанавливаться до бутанола с образованием таких промежуточных соединений, как кротилловый спирт (селективное восстановление карбонильной группы) и масляный альдегид (гидрирование двойной углерод-углеродной связи):



При исследовании активности биметаллических катализаторов с различным соотношением Pd и Co (1:1, 1:3, 3:1) было выявлено, что оптимальным соотношением металлов в 1%Pd-Co-ПЭГ/ZnO катализаторе является Pd:Co = 3:1. В присутствии данного катализатора скорость реакции составила $1,76 \cdot 10^{-4}$ моль/с (рисунок 1).

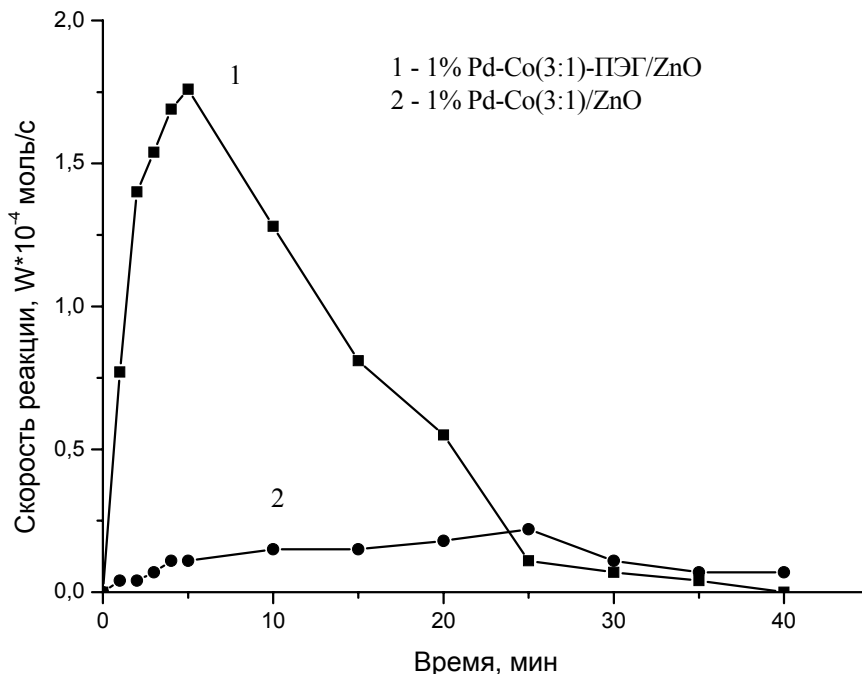


Условия опыта: T = 40 °C; P = 1 атм; m_{кат} = 0,05 г; растворитель – C₂H₅OH

Рисунок 1 – Гидрирование кротонового альдегида на 1%Pd-Co-ПЭГ/ZnO катализаторах с различным соотношением металлов

С целью выявления влияния полимера на активность 1%Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO в реакции гидрирования кротонового альдегида была приготовлен палладиевый катализатор без полимера 1%Pd-Co(3:1)/ZnO.

1%Pd-Co(3:1)/ZnO катализатор проявил низкую каталитическую активность (рисунок 2, кривая 2), при этом наблюдалось вымывание активной фазы в реакционную смесь, которая окрашивалась в светло-коричневый цвет.



Условия опыта: T = 40 °C; P = 1 атм; m_{кат} = 0,05 г; растворитель – C₂H₅OH

Рисунок 2 – Гидрирование кротонового альдегида на 1%Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO и 1%Pd-Co(3:1)/ZnO катализаторах

Введение полимеров в состав нанесенных катализаторов, как правило, способствует формированию нанодисперсных частиц с размерами 2–6 нм и предотвращает их агломерацию в процессе катализа [8].

Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что в 1% Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO катализаторе наночастицы активной фазы (4–5 нм) равномерно распределены по поверхности носителя (рисунок 3 а, б).

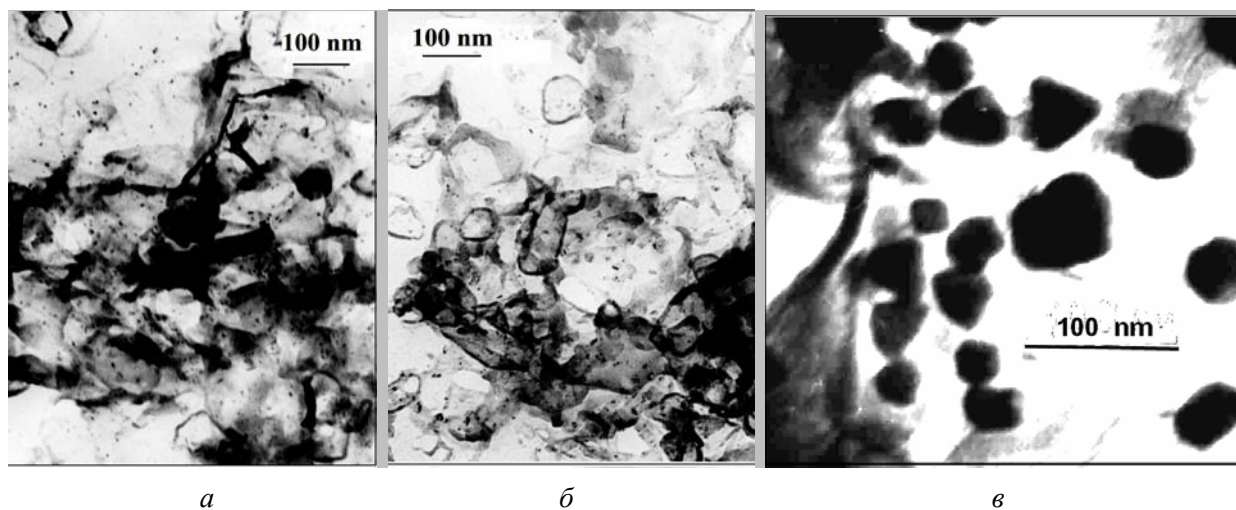


Рисунок 3 – Микрофотографии (ПЭМ) 1% Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO (а, б) и 1%Pd/ZnO (в) катализаторов

Невысокая скорость гидрирования на биметаллическом катализаторе, приготовленного без обработки носителя полимером (рисунок 2, кривая 2), возможно, связана с формированием на поверхности катализатора крупных частиц металлов, как и в случае обычного Pd/ZnO катализатора (рисунок 3, в).

Таким образом, в результате варьирования соотношений металлов активной фазы Pd:Co (1:1, 1:3, 3:1) в низкотемпературном гидрировании кротонowego альдегида наибольшую активность проявил 1%Pd-Co(3:1)-ПЭГ/ZnO катализатор ($W = 1,76 \cdot 10^{-4}$ моль/с). Каталитическая система без полимера показала низкую активность.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Li G., Enache D., Edwards J. and etc. Solvent-free oxidation of benzyl alcohol with oxygen using zeolite-supported Au and Au-Pd catalysts // *Catal. Lett.* – 2006. – Vol. 110, N 1-2. – P. 7-13.
- 2 Губин С. П. Наночастицы палладия // *Рос. хим. ж.* – 2006. – Т. 50. – С. 46-53.
- 3 Karim A., Conant T., Datye A.J. The role of PdZn alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming of methanol // *Catal.* – 2006. – Vol. 243. – P. 420-427.
- 4 Nicolais L., Carotenuto G. *Metal-Polymer Nanocomposites.* – New York: Wiley Interscience, 2005. – 300 p.
- 5 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
- 6 Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution // *Org. Lett.* – 2000. – Vol. 2, N 15. – P. 2385.
- 7 Патент РК №11176. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц для гидрирования неопределенных соединений // Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Селенова Б.С., Курманбаева И.А., Комашко Л.В. – Оpubл. 16.04.2001. – Бюл. № 2.
- 8 Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Жармагамбетова А.К., Исаков Р.М., Ибраева Ж.А., Шмаков С.А. Полимер-протектированные наночастицы металлов. – Алматы, 2010. – 243 с.

REFERENCES

- 1 Li G., Enache D., Edwards J. and etc. *Catal. Lett.*, **2006**, *110*, 7-13.
- 2 Gubin S. P. *Ros. him. zh.*, **2006**, *50*, 46-53 (in Russ.).
- 3 Karim A., Conant T., Datye A.J. *Catal.*, **2006**, *243*, 420-427.
- 4 Nicolais L., Carotenuto G. *New York: Wiley Interscience*, **2005**, 300.
- 5 Pomogajlo A.D., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. *Moskva: Himija*, **2000**, 672 (in Russ.).
- 6 Li Y., Hong X. M., Collard D. M., El-Sayed M. A. *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 2385-2389.
- 7 *Patent RK №11176.* Zharmagambetova A.K., Muhamedzhanova S.G., Selenova B.S., Kurmanbaeva I.A., Komashko L.V. Opubl. Bjul. №2, **2001** (in Russ.).
- 8 Bekturov E.A., Kudajbergenov S.E., Zharmagambetova A.K., Isakov R.M., Ibraeva Zh.A., Shmakov S.A. *Almaty*, **2010**, 243 (in Russ.).

Резюме

Ә. Қ. Жармагамбетова, Ә. С. Әуезханова, Э. Т. Талғатов, Қ. С. Сейітқалиева, Л. В. Комашко
(«Д. В. Сокольский атын. Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

ГИДРЛЕУДІҢ БЕКІТІЛГЕН ҚҰРАМЫНДА ПЭГ БАР ПАЛЛАДИЙ-КОБАЛЬТ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

Жұмыста дайындалған Pd және Co негізінде бекітілген биметалды катализаторлардың белсенділігін жұмсақ жағдайда кротон альдегидін гидрлеу процесінде зерттеу бойынша нәтижелер ұсынылды. Жасалынған катализаторлар электрондық микроскопия әдісімен зерттелінді. Полимермен модифицирленген тотықтың бетінде өлшемі 4-5 нм металдар нанобөлшектерінің қалыптасуы көрсетілген.

Тірек сөздер: палладий, кобальт, полимер-металды комплекстер, биметалды катализаторлар.

Summary

A. K. Zharmagambetova, A. S. Auyezkhanova, E. T. Talgatov, K. S. Seitkaliyeva, L. V. Komashko

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

SUPPORTED PEG-CONTAINING PALLADIUM-COBALT CATALYSTS FOR HYDROGENATION

The paper presents the results of research activity synthesized supported bimetallic catalysts based on Pd and Co in the hydrogenation of crotonaldehyde under mild conditions. The developed catalysts have been studied by electron microscopy. It was shown the formation of metal nanoparticles of 4-5nm sizes on the surface of oxide modified by polymer.

Keywords: palladium, cobalt, polymer-metal complexes, bimetallic catalysts.

Поступила 01.04.2014г.

Г. С. ТІЛЕУБАЕВА, Р. М. ИСҚАҚОВ, И. С. ТІЛЕУБАЕВА, Б. М. ХҰДАЙБЕРГЕНОВ

(Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан)

СИНТЕТИКАЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ОЗЫҚ ҮЛГІЛЕРІ: ӨЗДІГІНЕН ҚАЙТА ҚАЛПЫНА КЕЛУГЕ ҚАБІЛЕТТІ ПОЛИМЕРЛЕР

Аннотация. Қазіргі уақытта металл өнімдері мен полимерлерден жасалған өнімдер технологиялылығы және тұрақтылығы жағынан өсіп келе жатқан өндіріс қажеттіліктерін қанағаттандырмай келеді. Сондықтан қазіргі ғалымдар жаңа интеллектуалды, көпфункционалды синтетикалық полимерлерді зерттеуде. Бұл мақалада біз ХХІ ғасыр синтетикалық полимерлердің озық үлгілері мен өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер туралы айтамыз.

Тірек сөздер: қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер, композитті материалдар, микроинкапсулау.

Ключевые слова: самозаживляющиеся полимеры, композитные материалы, микроинкапсуляция.

Keywords: self-healing polymers, composite materials, microencapsulation.

Күн батареяларының пластикалық жұқа полимерлерден жасалуы, дәрі-дәрмектердің науқас ағзасындағы зақымдалған жерге тікелей бағытталуы, зақымдалған заттардың қайта қалпына келуі, сақтау мерзімінің аяқталғандығына белгі беретін қаптамалардың жасалуы және т.б. қазіргі таңда бізге әдеттегі қарапайым болып көрінетін заттар арқылы осындай бірегей дәрежеге жетуі қаншалықты мүмкін? 20 жыл бұрын ғажайып ертегідей көрінген бұл идеялардың іске асуы қазіргі ғылымның жеткен жетістіктерімен әбден мүмкін болып отырғаны ақиқат.

Бізді қоршаған өсімдіктер және жануарлар әлемі – табиғи полимерлер, яғни қайталанып келетін молекулалар тізбектері. Өткен ғасырдың басында ғалымдар осы молекулалар тізбектерін синтетикалық жолмен алды және өндіріске енгізді. Осылайша резеңке, пластик, нейлон және полиэтилен біздің күнделікті тұрмысымызда қолданылатын негізгі заттардың ажырамас бөлігіне айналды. Синтетикалық полимерлердің табиғи полимерлерден айырмашылығы және кемшілігі – олардың табиғи ортада ыдырамауы. Сондықтан оның экологияға тигізетін зардабы орасан.

Табиғи полимерлерде көмірсутек молекуласы О, N сияқты элементтермен кезектесіп молекула тізбегін құрса, синтетикалық полимерлер бірыңғай көмірсутек тізбегінен тұрады. Сондықтан олардың табиғи ортада молекулалық байланыстарының үзіліп, ыдырауы өте қиын.

Қазіргі заман ғалымдарының алдында тұрған үлкен мәселелердің бірі – синтетикалық полимерлерді құрамы жағынан неғұрлым табиғи полимерлерге жақын етіп синтездеп шығару, сонымен қатар тұрақты құрылымды полимерлер ғана емес, белгілі бір мақсатта қызмет атқара алатын экологияға және адам денсаулығына қауіпсіз, қолданыстан шыққан соң био-ыдырауға қабілетті синтетикалық полимерлерді ойлап табу.

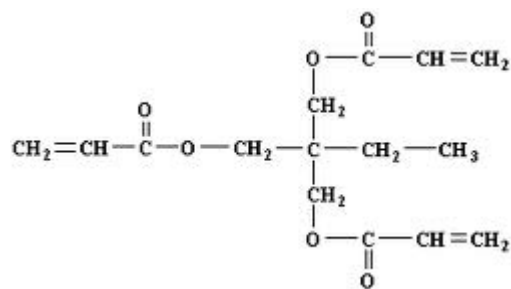
Соңғы он жылда мұндай полимерлердің түрлерін ғалымдар көптеп ұсынуда. Біз оларды «ақылды» немесе «смарт материалдар» деп атауға да әдеттеніп үлгердік. Мұндай «ақылды» материалдарды (полимерлерді) зерттеп, қолданысқа ендіру экономикалық тұрғыдан да тиімді болып отыр. Мысалы, энергетика саласында көмірсутек қорларының азаюы салдарынан баламалы энергия көздерін табуға мәжбүр болып отырмыз. Солардың бірі – Ресей ғалымдарының ұсынып отырған полимер пластинкалы күн батареялары. Қазіргі таңда қолданысқа ие болып жүрген кремний күн батареялары көпке мәлім болса да, біз қарапайым энергия көздеріне тәуелдіміз. Өйткені кремний күн батареялары арқылы энергия алу қарапайым энергия көздері арқылы энергия алуға қарағанда екі есе не одан да қымбат. Ал Ресей ғалымдарының ұсынып отырған полимер пластинкалы күн батареялары қол жетімді арзан және тиімді болып отыр.

ХХІ ғасыр ғалымдарының полимер технологиясында жеткен жетістіктерінің бірі – өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлердің ойлап табылуы.

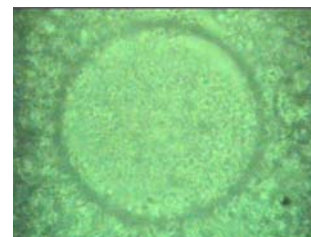
Микрозақымдарды қайта қалпына келтіруге қабілетті ТМПТА (триметиллолпропантриакрилат) толтырылған полимер композитті материалдар

Композитті материал дегеніміз – «матрица» деп аталатын негізі бар көпкомпонентті материал. Өртүрлі органикалық және бейорганикалық заттардың үйлесімі жаңа және сапасы жоғары материалдардың туындауына себеп болады.

Біздің зерттеу тобымыз ТМПТА толтырылған капсулаларды алумен және олардан композитті материалдарды жасап шығарумен айналысады.



ТМПТА формуласы



ТМПТА мономері бар микрокапсула

Мұнай қорларының азаюы мен оның бағасының көтерілуі мұнайдан өндіріліп жасалатын материалдардың қолдану мерзімін ұзартуға қажеттілік туындатады. Материалдардың қызмет ету мерзімін ұзартудың бірден бір жолы оның кемшіліктерін азайтып, заттың құрылымдық механизмін неғұрлым жақсарту болып табылады.

«Ақылды» немесе смарт материалдардың жаңа тобы – зақымдалған кезде автоматты түрде өздігінен қайта қалпына келетін материалдар. Ғалымдар мұндай бірегей материалдардың түрлерін зерттеп, жаңа нұсқаларын ұсынып жатыр. Көптеген ғылыми жаңалықтардың идеялары табиғаттан алынатындығын білеміз. Тірі ағзаларда әртүрлі сыртқы факторлардан зақым алғанда өздігінен автоматты түрде қалпына келу процесі жүреді. Сөйтіп ол бастапқы қалпына келеді. Бұл процес тірі ағзаларда табиғи ортада мүлтіксіз орындалады. Ғалымдар осы процесі зерттей отырып, оның синтетикалық нұсқасын жасап шағаруға ниетті. Әсіресе мұндай зерттеулер критикалық жағдайда жұмыс істейтін ғарыш кемелері, ұшақтар сияқты құрылғылар үшін маңызды.

Өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлерді зерттеген алғашқылардың бірі ретінде американдық ғалым Р. С. Уайт және оның ғылыми зерттеу тобын айтуға болады. Ұзақ жылдар бойғы зерттеу жұмыстарының нәтижесінде олар бірегей полимер материалдарын бірнеше топқа бөліп қарастыруды ұсынды.

Оның біріншісі **микрокапсула** жүйесі арқылы жасалатын, қайта қалпына келетін материалдар. Бұл жағдайда механикалық зақымдалу кезінде микрокапсулалар жарылып, ішіндегі химиялық агент жырықтың орнын толтырып, материалды бастапқы қалпына келтіреді.

Екінші түрі – химиялық агентпен толтырылған **микровеналы** материалдар. Онда да микрокапсулалы материалдар сияқты механикалық зақымдалу кезінде жырық химиялық агентпен толтырылып, қайта бастапқы қалпына келеді.

Үшінші түрі – тірі ағзаларда болатын қайта қалпына келу процесіне жауапты денелерге неғұрлым ұқсас болатындай етіп синтезделіп шығарылатын денелер.

Микрокапсулалау. Микрокапсула немесе микрокапсулалау медицинада, тамақ өнеркәсібінде, хош иістендіргіштер жасауда, көмірсутексіз көшірме қағаз өндіретін өнеркәсіп салаларында үлкен қолданысқа ие.

Американдық ғалым Р. С. Уайт және оның ғылыми зерттеу тобы мұндай микрокапсулаларды алғаш болып өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті материалдарда қолданды. Және ол тәжірибе сәтті өтті. Өйткені микро көлемдегі капсулалар негізгі матрицаға оңай араласып, оңай отырады. Материалдың зақымдалуы кезінде жарылған микрокапсулалар жырықтың пайда болу процесін жылдам тоқтатып, химиялық агент көмегімен оны қайта қалпына келтіруге қабілетті болып шықты.

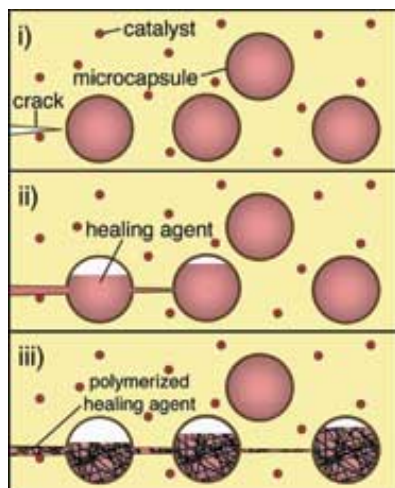
Өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті материалдар төмендегідей классификацияланады:

1) **Автоматты:** оларда қайта қалпына келу процесі ешқандай сыртқы факторлардың әсерінсіз жүзеге асады.

2) **Автоматты емес:** оларда қайта қалпына келу процесі сыртқы факторлардың әсерімен жүзеге асады. Мысалы, ультракүлгін сәулелері арқылы.

Мономерді және катализаторды капсулалауды алғаш Р. С. Уайт ұсынды. Олар дициклопентадиен және Грубс катализаторын жеке дара капсулалап эпокси матрица негізіне бірқалыпты отырғызып, ендірі.

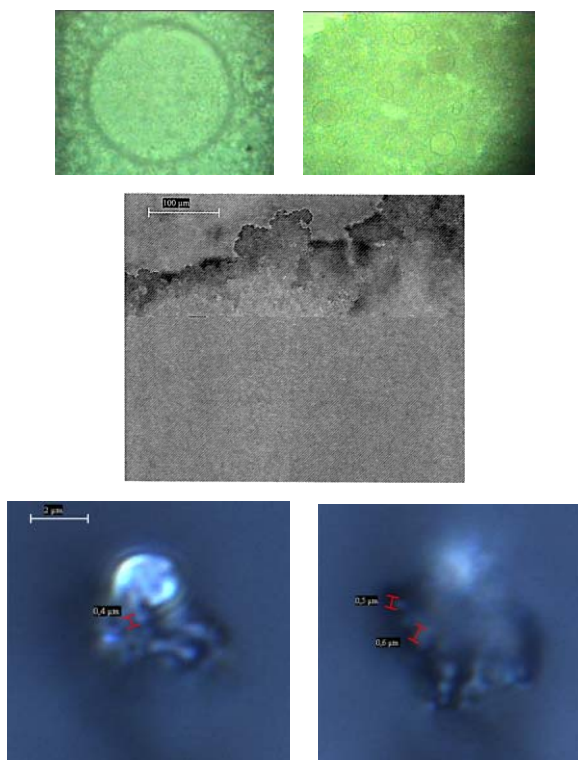
Материалдағы немесе материал жабындысындағы зақымдалу кезінде пайда болған жырық капсулаларды да жарады. Жарылған капсулалардағы мономер және катализатор өзара әрекеттесіп, полимеризация процесі жүреді. Нәтижесінде жырықтың орны жабылып, зақымдалған жер қайта қалпына келеді.



1-сурет – Р. С. Уайт және оның зерттеу тобымен жасалған

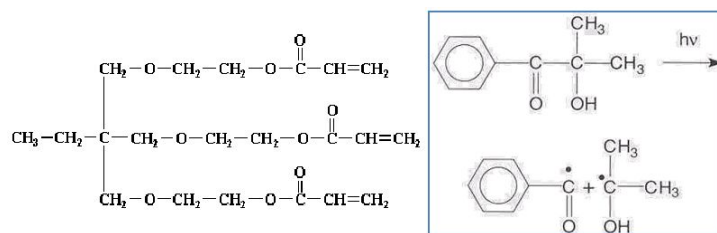
Қазақ–Британ техникалық университетінің ғылыми-зерттеу лабораториясында зерттеліп жатқан өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер де осы принциппен жасалады. Бұл қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер классификациясы бойынша автоматты емес түрге жатады, яғни ондағы процес сыртқы факторлар әсерімен (ультрақұлгін сәулесі арқылы) жүзеге асады.

Мономер ретінде ТМПТА қолданылып, катализатор орнына фотоинициатор Darocur®1173 (2-гидрокси-2 метил-1-фенил-пропан) қолданылды. Фотоинициатор (Darocur®1173) арқылы УК сәулесінің әсерімен қайта қалпына келу процесі жүреді.

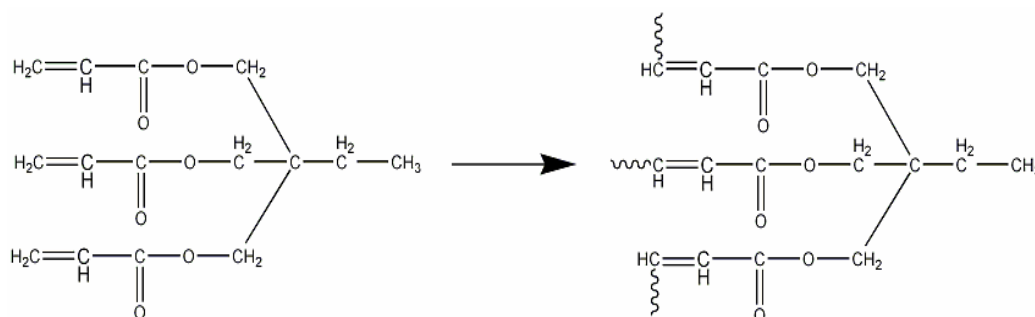


2-сурет – Электронды микроскоп арқылы түсірілген ТМПТА мономері бар микрокапсулалар

ТМПА мономери және фотоинициаторы Darocur®1173 УК сәулелерінің әсерімен төмендегідей полимеризация процесі жүреді:



ТМПА Darocur®1173



Акрилат негіздегі көп функционалды ТМПА пен фотоинициатор (Darocur®1173) микрозақымдарды қайта қалпына келтіру әдістемелері оқылып, зерттелуде. ТМПА көп функционалды және тізбекте молекулааралық байланыстары берік, механикалық ықпалдарға тұрақты.

Қазіргі заман ғалымдарын қызықтыратын осы көп функционалды, күрделі құрылымды полимерлер. Ендігі біздің мақсатымыз ТМПА микрокапсула негізінде жасалатын қайта қалпына келуге қабілетті материалдарды интеллектуалды, яғни смарт полимерлердің қатарына қосып, өндіріске шығару.

REFERENCES

- 1 White S.R., Sottos N.R., Geubelle, Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature*, 409, 794-797 (2001).
- 2 Purichaud A.A., Iskakov R.M., Kurbatov A., Akhmetov T.Z., Prikhodko O.Y., Razumovskaya I.V., Bazhenov S.L., Apel P.Y., Voytekunas V.Yu. M.J.M. Abadie Auto-Reparation of Polyimide Film Coatings for Aerospace Applications Challenges & Perspectives, *Intech* (216-243) C:11 (2012).
- 3 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Zhubanov K.A. et al. *Eurasien Chem.-Techn. J.* 2004. Vol. 6. P. 45-50.
- 4 Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. *Eur. Chem.-Technol. J.* 2004. Vol. 6, N 1. P. 7-10.
- 5 Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. *Eur. Chem.-Technol. J.* 2004. Vol. 6, N 1. P. 11-16.

Резюме

Г. С. Тлеубаева, Р. М. Исаков, И. С. Тлеубаева, Б. М. Худайбергенов

(Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан)

ПЕРЕДОВЫЕ ВИДЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ: САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРЫ

Стойкость, технологичность и другие характеристики металлических и полимерных материалов все чаще не удовлетворяют возрастающим нуждам разных отраслей производства при разработке новых моделей и технологий. Поэтому современная наука занимается разработкой новых интеллектуальных / смарт материалов на основе синтетических полимеров. Важная часть принадлежит созданию новых смарт материалов на синтетических и естественных связующих. В этой статье мы будем говорить о самых передовых материалах XXI века и о технологиях синтетических самозаживляющихся полимерных материалов.

Ключевые слова: самозаживляющиеся полимеры, композитные материалы, микроинкапсуляция.

Summary

G. S. Tleubayeva, R. M. Iskakov, I. S. Tleubayeva, B. M. Khudaibergenov

(Kazakh-British technical university, Almaty, Kazakhstan)

ADVANCED SYNTHETIC POLYMERS: SELF-HEALING POLYMERS

Durability, technological effectiveness and other characteristics of metal and polymeric materials more often do not satisfy increasing needs of different branches of production in developing of new models and technologies. Therefore the modern science is engaged in development of new intellectual / smart materials on the basis of synthetic polymers. The important part belongs to the creation of new smart materials based on the synthetic and natural binding. In this article we will speak about the most advanced materials of 21st century and technologies of synthetic self-healing polymeric materials.

Keywords: self-healing polymers, composite materials, microencapsulation.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 678

G. S. TLEUBAYEVA¹, I. S. TLEUBAYEVA², R. M. ISKAKOV¹, KALOIAN KOYNOV³

(¹School of chemistry engineering, Kazakh-British technical university, Almaty, Kazakhstan,

²Al-Farabi kazakh national university, Almaty, Kazakhstan,

³Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany)

ENCAPSULATION HEALING AGENT WITH POLYURETHANE MICROCAPSULES FOR THE DEVELOPMENT OF THE UV-CURABLE SELF-HEALING COATINGS

Annotation. Self-healing property is the ability of a material to be able to heal damages automatically and autonomously. It has wide range of application from paint coating, anti-corrosion coating, space-shuttle material, etc. Microcapsules containing reactive compound for use in self-healing polymers are successfully fabricated via interfacial polymerization of polyurethane (PU). The possibility of toluene diisocyanate (TDI) and polypropylene glycol (PPG) as polyol monomer for preparation of PU microcapsules was studied. In this research, we also studied encapsulated self-healing agent using trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) with photoinitiator (Darocur® 1173). The morphology of polyurethane microcapsules containing TMPTA with photoinitiator was observed by scanning electron microscopy and shows spherical microcapsule. The average microcapsule size was 1-20 μm.

Keywords: self-healing, microcapsules, UV-curable coatings, photoinitiator, interfacial polycondensation.

Тірек сөздер: өзін-өзі қайта қалпына келтіру, микрокапсулалар, фотоинициатор, фазааралық поликонденсация.

Ключевые слова: самозаживление, микрокапсулы, фотоинициатор, межфазная поликонденсация.

The ability of a material to be able to heal damages automatically and autonomously is called self-healing property [1]. Polymeric coating materials are particularly susceptible to natural or artificial degradation. For its application as structural material, polymer degradation may come in the formation of microcracking that would reduce material's mechanical properties and shorten its lifetime. This microcracking occurs deep within the polymer matrix and would be difficult to observed and repaired. Thus, it would be beneficial if the material could be self-healed. In nature, this process of repairing damage depends on rapid transportation of repair substance to the injured part and reconstruction of the tissues [2]. This self-healing material can close the damage within their structure by restoring and maintaining its original mechanical properties. It has wide range of application from paint coating, anti-corrosion coating, space-shuttle material, etc.

Incorporation of self-healing properties in polymeric materials could be classified into two categories:

(i) intrinsic (non-autonomous) self-healing materials that able to heal cracks by the polymers themselves but need external triggering.

(ii) extrinsic (autonomous) in which self-healing agent were introduced or preembedded into polymer matrix [1-2].

Intrinsic self-healing means that the polymer matrix themselves intrinsically have self-healing properties that can heal after damage occur, although it still need external stimulation (thermal, electrical, radiation) [2-3]. Extrinsic self-healing requires self-healing agent preembedded or incorporated into polymer matrix that would be released and close the damage in the polymer system, where the polymer itself is not healable. Healing agents are encapsulated, embedded or loaded in pipeline within the matrix prior application. Beside encapsulation, self-healing agent could also loaded in pipeline within the matrix [2]. When crack occurs, mechanical force would destroy the capsule or pipeline and triggers the release of self-healing agent. By capillary forces, the self-healing agent would reach the site of cracking and interact chemically with polymer matrix to close and heal the crack [4].

Microencapsulation enclose particle of solids, droplets of liquids, or gases in an inert shell that act as a protective barrier from external environments [1, 4]. The encapsulation of dicyclopentadiene (DCPD) monomer in microsphere and its application in self-healing polymer composite were extensively studied [4]. Another example of monomer encapsulated to give self-healing property is trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) with photoinitiator encapsulated in polyurethane shell [5]. TMPTA with photoinitiator has the potential to be applied in a free catalyst self-healing system because its reactivity with light.

Our Research Group of School of Chemistry Engineering, Kazakh-British Technical University, had previously studied the synthesis of polyurethane microcapsules for self-healing films. In this study, we studied the possibility of polypropylene glycol (PPG) polyol monomer and toluene diisocyanate (TDI) for polyurethane microcapsule shell. This research also studied encapsulated self-healing agent using trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) with photoinitiator (Darocur® 1173).

Material and methods

There are several constituent materials which, when combined, function as a self-healing materials system: healing agent (TMPTA – trimethylol propane triacrylate), for microcapsule shell (polyurethane) was used TDI (toluene diisocyanate) and PPG (polypropylene glycol), chemical photoinitiator (Darocur®1173 – 2-hydroxy-2-methylpropio-phenone), epoxy polymer matrix (polyimide resin), and emulsion stabilizer (Tween 20 – polyoxyethylene sorbitan monolaurate).

Toluene diisocyanate (TDI) and polyol is prepared as a constituent material for microcapsule shell wall. Polyol used in this research was polypropylene glycol (PPG) in water. Toluene diisocyanate was dissolved into benzene in three neck flask.

The mixture was heated to 60°C and stirred with magnetic stirrer. The polyol was slowly added. The flask was purged with N₂ (is used to create an inert atmosphere in the reaction) for an hour and allowed to react for 4-6 hours.

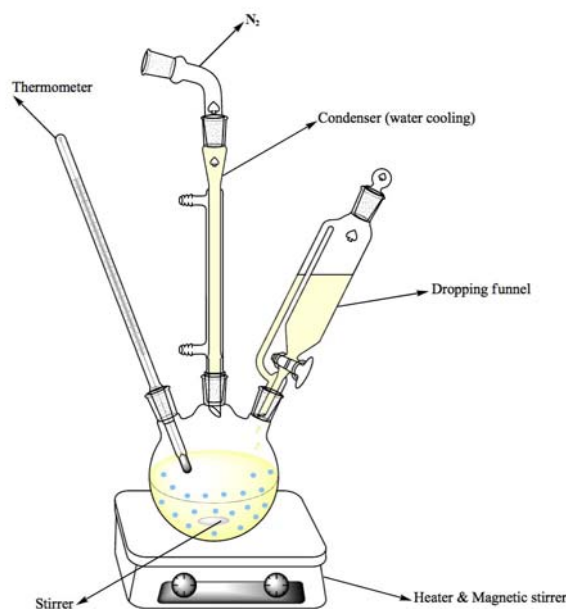


Figure 1

Synthesis of Microcapsules. TDI was dissolved in benzene as dispersed organic phase. The organic phase is added to the PPG containing aqueous phase, under magnetic stirring during 5 min and pH was systematically monitored in order to estimate the hydrolysis of the NCO groups during the emulsification process. An emulsion stabilizer (Tween 20) was added to the formulation to stabilize the emulsion. The ultrasonification time was chosen equal to 20-30 sec. The turbidity of the preparation increase very rapidly

in the first seconds of ultrasonification, becomes milky and then remains constant. The reaction then subsides under magnetic stirring during 4 hrs. at 60°C. After 4 hrs of continuous stirring, the mixer was cooled; particles are filtered on Büchner filtration and are washed with a water/ethanol solution (50 wt. %/50 wt. %). Then, particles are dried in air at room temperature for about 24-48 hrs. The reproducibility of the encapsulation reaction was verified in terms of size and size distribution with a SEM. Both techniques attested to the presence of submicrometer capsules [6].

The external wall of the microcapsules appeared smooth, in accordance with the typically observed morphology of the external wall of microcapsules obtained by an interfacial polycondensation process from normal emulsion. The morphology of the external wall is explained by the formation mechanism and kinetics of the primary membrane. Many parameters can influence the interfacial polycondensation kinetics. The reactivity of the both monomers, the viscosity of the external phase depending on the molecular weight and the chemical structure of the diol and the nature of the dispersed phase. The latter must concurrently induce the precipitation and the swelling of the growing membrane. The length of the diol will also influence the morphology of the capsules. These aliphatic and aromatic compounds will induce the formation of completely spherical capsules with clear and smooth surface. Thus, the spherical shape and the smooth surface of the microcapsules observed by scanning electron microscopy (SEM) [6].

Microencapsulation of the healing agent and photo-initiator. As it was mentioned previously in our study TMPTA was used as a healing agent and Darocur®1173 was used as a UV radiation curable photoinitiator. An appropriate amount of TMPTA and photoinitiator with the organic phase (TDI/benzene) were added to the aqueous phase (PPG/water). After 4 hours of stable stirring at 60°C the mixture was cooled, filtered and washed with a water/ethanol solution. Further the dried polyurethane microcapsules with the TMPTA and photoinitiator was tested in an epoxy polymer matrix.

Results and discussion

Purification of starting materials and solvents were performed by standard methods. Images of the polyimide films surface were obtained on a microscope «Leica». Thermogravimetric analysis of polymers was held on derivatograph of «Mettler Toledo» company and the temperature rise rate is 8°C/min.

Polyurethane capsules were prepared in invers emulsion based on TDI and PPG, substances for encapsulation (healing agent monomer) were TMPTA and UV initiator Darocur®1173. In 5 ml of benzene were dissolved 1 ml of TDI, 1 ml of TMPTA and 0.05 ml of Darocur®1173, and in aqua phase were dissolved 5 ml of PPG, 4 ml benzene and 0.05 ml Tween 40 (surfactant). The solution of TDI and monomer TMPTA were added (dropwise) to the aqua phase of PPG solution. The solution was stirred at 60°C for 1 hour. After synthesis of microcapsules the solution was washed with 50% isopropanol solution (100 ml) in a Büchner funnel, then the microcapsules were placed in a drying oven to dry at 90°C. The capsules had a milky white color, weight of capsules was 3.59 g.

Resettable (or self-healing) films were prepared by mechanically mixing of microcapsule with 25% solution of alicyclic polyimide in dimethylacetamide, followed by coating on the glass surface uniformly as 20-100 microns thin layer. Further, the epoxy film was dried at 110°C for 24 hrs to obtain a solid (stable) of the polyimide film.

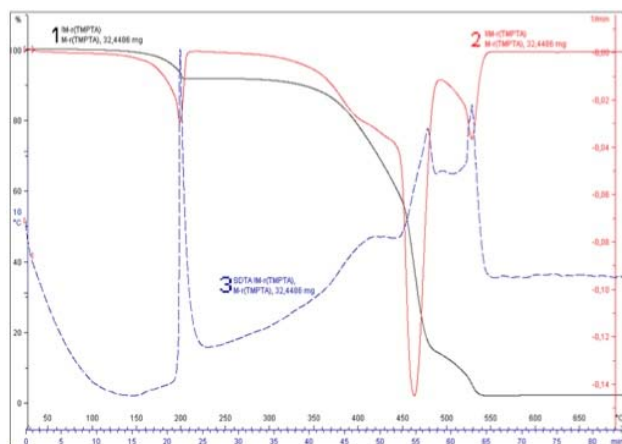


Figure 2 – TGA (1), TGA derivative (2), and SDTA (3) of TMPTA monomer

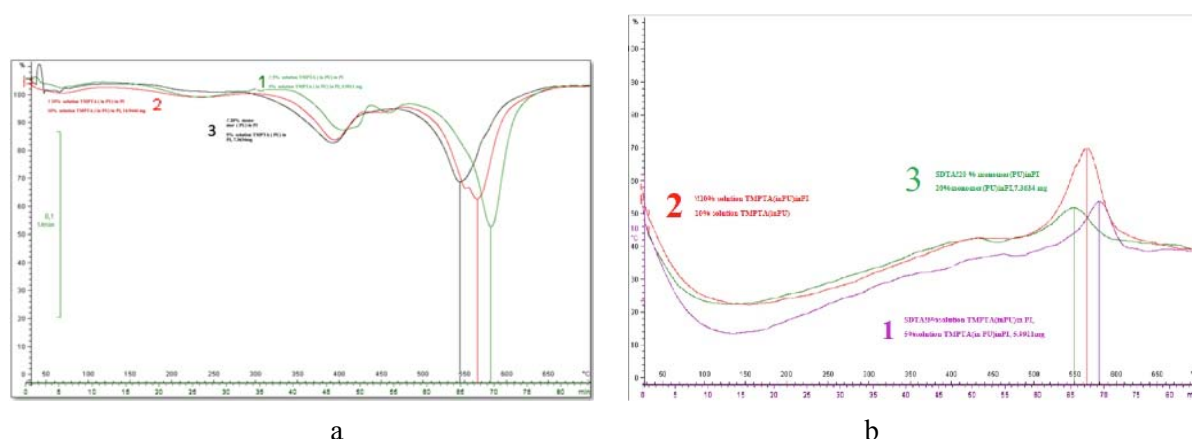


Figure 3 – TGA derivative (a) and SDTA (b) of PI films, containing:
1 – 5%; 2 – 10%; 3 – 20% TMPTA monomer encapsulated in PU microcapsules

TGA and CDTA datas in Figure 3 show the correlation between the concentration of microcapsules (with TMPTA monomer) in the PI film and thermal decomposition. It is explained by the fact that the decomposition temperature of the monomer TMPTA is around 460°C (Figure 2), and hence an increase in the monomer concentration decreases the decomposition temperature of the PI [7-10].

The healing process of the composite

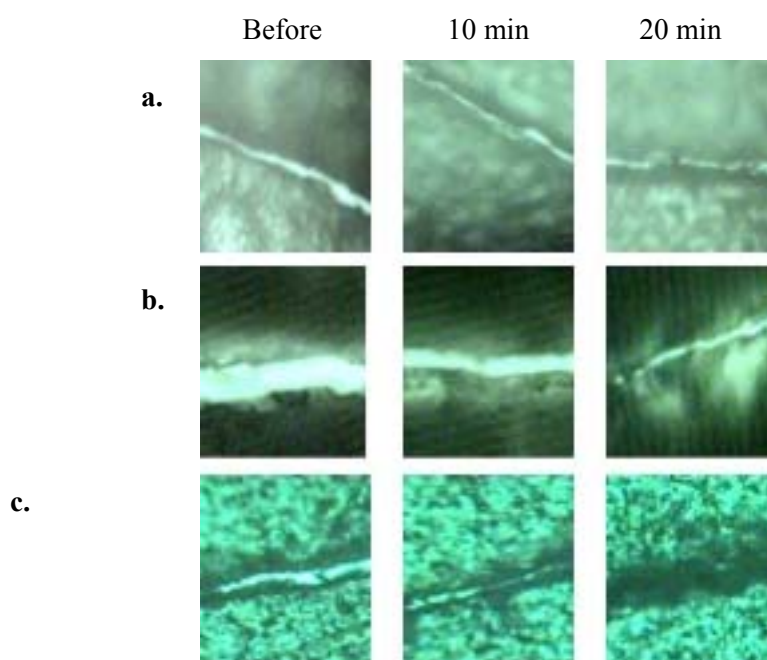


Figure 4 – Microcracks before and after 10 and 20 min exposure under UV-radiation: (a) polyimide film with empty polyurethane microcapsules; (b) polyimide film with polyurethane microcapsules loaded with 5 wt% TMPTA; (c) polyimide film with polyurethane microcapsules loaded with 20 wt% TMPTA

Based on the result obtained in the present study, it can be recommended the utilization of PPG as polyol monomer for polyurethane microcapsule shell. The polyurethane containing TMPTA/photoinitiator as reactive agent for self-healing polymer was presented best result.

REFERENCES

- 1 Ghosh S.K. Weinheim, 2009. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA (in eng).
- 2 Yuan Y.C., Yin T., Rong M.Z., Zhang M.Q., *EXPRESS Polymer Letter*, 2(4), 2008, pp. 238-250. (in eng).

- 3 Caruso M.M., Davis D.A., Shen Q., Odom S.A., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S., *Chem. Rev.*, 109, **2009**, pp. 5755-5798 (in eng).
- 4 White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S., *Nature*, 409, **2001**, pp. 794-797 (in eng).
- 5 Yang J., Keller M.W., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R., *Macromolecules*, 41(24), **2008**, pp. 9650-9655 (in eng).
- 6 Tao Yin, Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Gui Cheng Yang. *Composites Science and Technology* 67. **2007**. 201-212 (in eng).
- 7 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Bekmagambetova K.H. *J. Polym. Sci.* **2003**. Ser. B. Vol. 45/3. № 4. P. 76-81 (in eng).
- 8 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Zhubanov K.A. *Eur. Chem.-Techn. J.* **2004**. Vol. 6. P. 45-50 (in eng).
- 9 Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. *Eur. Chem.-Technol. J.* **2004**. Vol. 6. № 1. P. 7-10 (in eng).
- 10 Kudaikulova S., Musapirova Z., Sobarina N., Umerzakova M., Iskakov R., Zhubanov B., Abadie M. *Eur. Chem.-Technol. J.* **2004**. Vol. 6. № 1. P. 11-16 (in eng).

Резюме

Г. С. Тілеубаева¹, И. С. Тілеубаева², Р. М. Исқақов¹, Калойан Койнов³

¹«Химиялық инженерия» ғылыми-білім беру орталығы,
Қазақ-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,
²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
³Макс Планк атындағы Полимерлерді зерттеу институты, Майнц, Германия)

БАЙЛАНЫСТЫРУШЫ АГЕНТТЕРДІҢ ПОЛИУРЕТАН МИКРОКАПСУЛАЛАРЫНДАҒЫ ИНКАПСУЛЯЦИЯСЫН УК СӘУЛЕ ШЫҒАРУ АРҚЫЛЫ ӨЗІН-ӨЗІ ҚАЙТА ҚАЛПЫНА КЕЛТІРЕ АЛАТЫН ЖАБЫНДЫЛАРДЫҢ ЖАСАЛУЫ

Өзін-өзі қайта қалпына келтіру қасиеті деп – материалдың ақауларын автоматты және автономды түрде қайта қалпына келтіре алу қабілетін айтамыз. Мұндай бірегей полимерлер кең ауқымды қолданысқа ие; бояу жабындыларынан бастап ғарыштық материалдарға дейін қолданылады. Өзін-өзі қайта қалпына келтіретін полимер үшін жасалатын біріктіруші агенттер микрокапсулалары полиуританның фазааралық поликонденсациялау әдісі арқылы синтезделеді. Сонымен қатар толуолдиизоцианат (ТДИ) мен полипропиленгликол (ППГ) полиуритандық микрокапсулаларды синтездеу мүмкіндігі қарастырылды. Бұл зерттеуде байланыстырушы агент ТМПТА және фотоинициатор (Darocur®1173) және оның инкапсуляциясын зерделедік. ТМПТА және фотоинициаторы бар полиуритандық микрокапсулалардың морфологиясы электронды сканерлеу микроскобы арқылы бақыланды. Полиуретан капсулалары сфералық пішінде және оның орташа өлшемі 1-20 мкм аралығында.

Тірек сөздер: өзін-өзі қайта қалпына келтіру, микрокапсулалар, фотоинициатор, фазааралық поликонденсация.

Резюме

Г. С. Тлеубаева¹, И. С. Тлеубаева², Р. М. Искаков¹, Калойан Койнов³

¹Научно-образовательный центр химической инженерии, Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
Институт Макса Планка исследования полимеров, Майнц, Германия)

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ СВЯЗЫВАЮЩИХ АГЕНТОВ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МИКРОКАПСУЛАХ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ, СПОСОБНЫХ ЗАЖИВЛЯТЬСЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

Самозаживляющиеся свойства – это способность материала заживлять повреждения автоматически и автономно. Такие уникальные полимеры имеют широкий спектр применения от лакокрасочного покрытия до космических материалов. Микрокапсулы с связывающим агентом для самозаживляющегося полимера синтезируются межфазной поликонденсацией полиуретана (ПУ). Также была изучена возможность толуолдиизоцианата (ТДИ) и полипропиленгликоля (ППГ) в качестве синтеза полиуретановых микрокапсул. В этом исследовании, мы также изучали связывающий агент (триметилпропантриакрилат- ТМПТА) с фотоинициатором (Darocur®1173), и их инкапсулирование. Морфология полиуретановых микрокапсул с содержанием ТМПТА/фотоинициатора наблюдалось сканирующим электронным микроскопом. ПУ микрокапсулы имеют сферическую форму. Средний размер микрокапсул 1-20 мкм.

Ключевые слова: самозаживление, микрокапсулы, фотоинициатор, межфазная поликонденсация.

Поступила 01.04.2014г.

Б. ТУКТИН, Б. БАГАШАРОВА, Л. Б. ШАПОВАЛОВА

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ПРЕВРАЩЕНИЕ C₂-C₄-АЛКАНОВ В АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация. Исследован процесс превращения C₂-C₄ алканов в ароматические углеводороды на цеолит-содержащих катализаторах группы ПК, модифицированных Fe, Zn и PЗЭ. Преобладающими продуктами, образующимся при переработке C₂-C₄ алканов, являются толуол и бензол. Установлено, что на поверхности катализаторов группы ПК кислотные (бренстедовские и люсовские) центры сосуществуют с Mⁿ⁺-металлическими и смешанными центрами, что обеспечивает полифункциональность катализаторов.

Ключевые слова: цеолитсодержащий катализатор, ароматические углеводороды, C₂-C₄ алканы.

Тірек сөздер: цеолит құрамды катализатор, ароматты көмірсутектер, C₂-C₄ алкамдар.

Keywords: zeolite-containing catalyst, aromatic hydrocarbons, C₂-C₄ alkanes.

Легкие C₁-C₄-алканы, являющиеся основными компонентами природных, попутных и нефтезаводских газов, могут быть превращены в ароматические, олефиновые и высокомолекулярные алканы в присутствии катализаторов [1-5]. Однако, до настоящего времени значительная часть легких углеводородных газов используется в качестве технологического и бытового топлива или сжигается на факелах, нанося ощутимый вред экологической обстановке. Исследования каталитических превращений легких алканов ведутся во многих странах мира. При этом направление процесса переработки и выход продуктов, в основном, зависят от природы, условий приготовления катализатора и проведения реакции. Каталитическое превращение легких алканов в ароматические и олефиновые углеводороды интенсивно исследуются на модифицированных пентасилсодержащих и хромовых катализаторах [1-10].

В данной работе представлены результаты исследования процесса превращения C₂-C₄ алканов в ароматические углеводороды на цеолит-содержащих катализаторах, модифицированных металлами Fe, Zn и PЗЭ. В качестве источника C₂-C₄ алканов использовался сжиженный нефтяной газ. Исследовано влияние природы компонентов активной фазы катализатора и условий проведения процесса на степень превращения углеводородов и состав образующихся соединений.

Экспериментальная часть

Исследован процесс превращения C₂-C₄ алканов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах PЗЭ /Al₂O₃-ZSM (ПК-16), Zn -PЗЭ /Al₂O₃-ZSM (ПК-16), Fe-Zn-PЗЭ /Al₂O₃-ZSM (ПК-18). Процесс проводили в установке в проточной установке при атмосферном давлении при варьировании температуры от 450 до 600°C и объемной скорости подачи сырья 372 ч⁻¹.

Катализаторы готовили методом пропитки Al₂O₃+ZSM композиции водными растворами азотнокислых солей цинка, железа и PЗЭ. После формования проводилась сушка при 150°C и с последующей обработкой в токе воздуха при 550°C.

Состав исходных и образующихся соединений анализировали на хроматографе ЛХМ-8, колонка 3,50-0,5 см, заполненная фторированным Al₂O₃, фирмы «Supelco». Структура и состояние активных центров катализаторов исследованы с помощью электронной микроскопии [11]. Величина поверхности исследуемых катализаторов определена по методу БЭТ (таблица 1).

Таблица 1 – Состав катализаторов группы ПК и их удельная поверхности

Катализатор	Состав катализатора	Способ приготовления	S _{уд} , м ² /г
ПК-16	PЗЭ/Al ₂ O ₃ +ZSM	Совместная пропитка	317,9
ПК-17	PЗЭ-Zn/Al ₂ O ₃ +ZSM	Совместная пропитка	294,5
ПК-18	PЗЭ-Zn-Fe/Al ₂ O ₃ +ZSM	Совместная пропитка	292,2

Результаты и обсуждение

Степень конверсии C_2 - C_4 -алканов и состав соединений, образующихся в результате их переработки на катализаторах группы ПК, зависят от температуры процесса и природы компонентов каталитической системы.

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что в продуктах переработки C_2 - C_4 алканов на модифицированном цеолитсодержащем $P3Э/Al_2O_3$ -ZSM (ПК-16), катализаторе образуются ароматические соединения (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы), а в газовой фазе содержатся C_1 - C_4 углеводороды и водород.

Таблица 2 – Превращение C_2 - C_4 алканов на катализаторе $P3Э/Al_2O_3$ -ZSM (ПК-16)

$T_{\text{опыта}}, ^\circ\text{C}$	Исх. газ	450	Исх. газ	500	Исх. газ	550	Исх. газ	600
Конверсия C_4 , %		62,9		64,8		73,3		71,7
Выход жидкой фазы, % мас		12,5		8,2		20,4		21,5
Селективность по АрУ, %		19,9		12,71		27,8,1		30,0
Состав газовой фазы, % мас								
Водород	–	4,9	–	8,4	–	6,3	–	6,3
Метан	–	6,5	–	23,6	–	12,5	–	14,0
Этан	0,4	9,5	0,1	20,2	–	21,0	–	19,4
Этилен	–	1,2		5,6	–	29,5	20,6	30,1
Пропан	22,8	45,6	21,4	7,2	18,4	5,7	–	4,5
Пропилен	–	2,5	–	2,7	–	1,0	–	0,6
Изо-бутан	46,8	22,8	48,0	10,9	52,6	9,8	47,2	11,2
Н-бутан	30,0	5,7	30,5	16,7	29,0	12,0	32,2	11,3
Бутилен		0,9		3,7		1,7		1,9
C_5 - C_6 углеводор.		0,4		1,0		0,5		0,7
Состав жидкой фазы, % мас								
Бензол		7,7		14,3		40,9		44,6
Толуол		64,1		62,3		50,2		45,1
Этилбензол		21,4		18,3		6,9		7,5
Ксилолы		6,8		5,1		2,0		2,8

На катализаторе ПК-16 (таблица 2) с увеличением температуры от 450 до 550 $^\circ\text{C}$ конверсия C_4 повышается с 62,9 до 71,7%. С ростом температуры от 450 до 600 $^\circ\text{C}$ наблюдается рост содержания бензола от 7,7 до 44,6%, а выходы толуола и этилбензола снижаются с 64,1 до 45,1% и 21,4 до 7,5% соответственно. Содержание ксилола колеблется в пределах 2,0-6,8 %. Суммарный выход ароматических углеводородов (АрУ) увеличивается от 12,5 до 21,5% , селективность по АрУ – от 19,9 (450 $^\circ\text{C}$) до 30,0% (600 $^\circ\text{C}$). В этих условиях усиливается крекинг с образованием C_1 - C_2 углеводородов. Выход метана меняется от 6,5 (450 $^\circ\text{C}$) до 14,0% (600 $^\circ\text{C}$), этана – от 9,5 (450 $^\circ\text{C}$) до 21,0% (550 $^\circ\text{C}$), этилена – от 1,2 (450 $^\circ\text{C}$) до 31,1% (600 $^\circ\text{C}$).

Введение цинка в состав $P3Э/Al_2O_3$ -ZSM заметно сказывается на поведении катализатора в реакции превращения C_2 - C_4 алканов (таблица 3). При их переработке на катализаторе Zn- $P3Э/Al_2O_3$ -ZSM (ПК-17) максимальная степень конверсии достигает 93,6% (550 $^\circ\text{C}$). При температуре 550 $^\circ\text{C}$ в жидкой фазе содержатся 40,3% бензола, 49,9% толуола, 7,4% этилбензола и 2,4% ксилолов.

Следует отметить, что суммарный выход ароматических углеводородов практически не зависит от температуры процесса: незначительно снижаясь в интервале 450-600 $^\circ\text{C}$ от 26,4 до 23,6%. Селективность по АрУ снижается в этих условиях от 53,1 до 26,2%. На катализаторе ПК-17 выход ароматических углеводородов и селективность по АрУ значительно выше по сравнению с ПК-16, особенно при температурах 450–500 $^\circ\text{C}$ (таблицы 2 и 3).

Таблица 3 – Превращение C₂-C₄ алканов на катализаторе Zn-PЗЭ /Al₂O₃-ZSM (ПК-17)

T _{опыта} , °C	Исх. газ	450	500	Исх. газ	550	600
Конверсия C ₄ , %		49,7	70,4		93,6	90,7
Выход жидкой фазы, %мас		26,4	23,4		23,3	23,5
Селект. АрУ, %		53,1	33,2		24,8	26,2
Состав газовой фазы, %						
Метан	–	5,5	8,3	0,1	22,9	21,1
Этан	0,2	20,9	14,8	0,1	34,4	21,1
Этилен	–	1,2	4,1	–	9,3	28,2
Пропан	20,2	29,2	43,4	2,4	12,2	6,9
Пропилен	–	2,0	4,2	–	5,9	13,6
Изо-бутан	37,8	5,4	8,5	46,9	1,4	1,9
Н-бутан	40,4	32,8	13,4	47,6	3,4	4,1
Бутилен	04	0,4	1,4	0,5	1,3	2,8
C ₅ -C ₆ углеводор.	1,0	1,2	1,9	2,4	9,3	0,3
Состав жидкой фазы, %						
Бензол		13,4	16,4		40,3	41,1
Толуол		64,0	65,6		49,9	45,2
Этилбензол		16,6	12,6		7,4	6,1
Ксилолы		5,3	4,6		2,4	6,5
C ₈₊		0,7	0,8		–	1,1

На катализаторе ПК-18, в состав которого, кроме цинка и РЗЭ, входит железо, конверсия по C₄ с ростом температуры повышается от 36,1 (450°C) до 95,2 % (600°C) (таблица 4).

Таблица 4 – Превращение C₂-C₄ алканов на катализаторе Fe-Zn-PЗЭ /Al₂O₃-ZSM (ПК-18)

T _{опыта} , °C	Исх. газ	450	Исх. газ	500	Исх. газ	550	600
Конверсия C ₄ , %		36,1		69,9		93,4	95,2
Выход жидкой фазы, % мас		14,3		21,8		26,5	20,0
Селективность по АрУ, %		39,6		31,2		28,4	21,0
Состав газовой фазы, %							
Метан	–	24,1	–	26,4	–	46,7	39,7
Этан	–	0,6	–	5,6	–	31,2	49,6
Этилен	–	2,2	–	5,6	–	6,7	–
Пропан	4,3	29,9	35,5	40,3	1,5	6,7	6,0
Пропилен	–	2,0	–	2,7	–	2,2	–
Изо-бутан	47,7	38,6	59,6	6,9	44,1	2,0	1,8
Н-бутан	47,7	1,7	4,9	11,1	54	4,5	2,0
Бутилен	0,3	0,9	–	1,4	0,4	–	0,9
Состав жидкой фазы, %							
Бензол		12,2		33,2		36,2	10,4
Толуол		52,8		35,6		49,5	47,4
Этилбензол		27,8		24,9		10,6	8,7
Ксилолы		7,2		6,3		3,7	3,5

Выход ароматических соединений при 450°C составляет 14,3% при 450°C. С ростом температуры до 550°C выход АРУ достигает 26,5% (550°C). При дальнейшем росте температуры проведения процесса до 600°C выход АРУ снижается до 20,0%. В области максимальной конверсии в жидкой части катализата обнаружено 36,2% бензола, 49,5% толуола, 10,6% этилбензола и 3,7% ксилолов, селективность по АРУ = 28,4% (таблица 4).

Анализ полученных результатов показывает, что в равных условиях (550°C) максимальный выход АРУ характерен для катализатора Fe-Zn- P3Э/Al₂O₃-ZSM (ПК-18) – 26,5%. Преобладающим продуктом, образующимся при переработке C₂-C₄ алканов на катализаторах группы ПК, являются толуол и бензол: их выход колеблется в пределах 49,5-50,2% и 36,2-40,9% соответственно.

Состав продуктов, образующихся при переработке C₂-C₄ алканов, на разработанных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах ПК-16, ПК-17, ПК-18, свидетельствует, что синтезированные катализаторы обладают полифункциональными свойствами. Структура и состав продуктов, образующихся при переработке C₂-C₄ алканов, свидетельствует об одновременном и параллельном протекании на разработанных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах нескольких реакций: крекинг, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование. Крекинг и дегидрирование исходных алканов происходят с образованием промежуточных активированных комплексов с пониженным содержанием атомов углерода и адсорбированных олефиновых структур. В дальнейшем в зависимости от природы активного центра катализатора развиваются различные направления превращения с участием промежуточных активированных комплексов.

Размер поверхности, структура и состояние активных центров катализаторов P3Э /Al₂O₃-ZSM (ПК-16), Zn -P3Э /Al₂O₃-ZSM (ПК-17) и Fe-Zn- P3Э /Al₂O₃-ZSM (ПК-18) исследованы с помощью методов БЭТ и электронной микроскопии

С помощью метода БЭТ показано, что удельная поверхность катализатора P3Э/Al₂O₃+ZSM (ПК-16) равна 317,9 м²/г (таблица 1). Согласно данным электронной микроскопии поверхность катализатора P3Э /Al₂O₃-ZSM (ПК-16), достаточно однородна: преобладают высокодисперсные структуры с d ≈ 2,0-4,0 нм, образованные оксидными состояниями редкоземельного элемента P3Э₂O₃ и P3Э₂O₁₁. Кроме того, обнаружены фрагменты с d ≈ 100,0 нм, идентифицированные как NaAlSi₂O₆ и Na₆Al₄Si₄O₁₇.

Введение цинка в состав катализатора ПК-16 (P3Э-Zn/Al₂O₃+ZSM –катализатор ПК-17) снижает величину его поверхности до 294,5 м²/г (таблица 5). Меняется дисперсность: размер частиц колеблется в пределах 5,0-7,0 нм. Цинк и редкоземельный элемент находятся в окисленном состоянии, преимущественно в виде P3Э₂O₃, ZnO, Zn(OH)₂. Имеет место внедрение атомов цинка и P3Э в структуру цеолита и Al₂O₃ с образованием Na₄Zn₂Si₃O₁₀ и P3ЭAlO₃.

Величина поверхности катализатора ПК-18 (P3Э-Zn-Fe /Al₂O₃+ZSM) практически не отличается от ПК-17 и равна 292,2 м²/г. Однако структура поверхности ПК-18 более неоднородна по сравнению с ПК-17, кроме того, присутствие железа в составе катализатора существенно снижает дисперсность активных центров. Для катализатора ПК-18 характерны структуры, состоящие из P3Э₂O₃ и P3ЭO₂ с d ≈ 4,0-5,0 нм и d ≈ 20,0-30,0 нм соответственно и более крупные агрегаты, образованные частицами, размер которых колеблется от 1,0-2,0 нм до >50,0 нм. В состав этих структур входят Fe₃Al, FeOОН, Fe₂SiO₄, Fe₃O₅, Fe₂O₃, FeAl₂O₄ и P3Э₃Al.

Необходимо отметить, что электронномикроскопические исследования показали, что частицы на поверхности катализаторов ПК являются высокодисперсными. В зависимости от природы металла-модификатора, количества вводимого цеолита и способа приготовления их размер колеблется от 2,0 до 10,0-20,0 нм. Для всех катализаторов серии ПК характерно внедрение металломодификаторов в структуру матрицы с образованием Fe₃Al, Na₄Zn₂Si₃O₁₀, Fe₂SiO₄, FeAl₂O₄, Co₂Si, Zn_{0,75}Al_{1,5}, Si_{1,5}O₆. Эти структуры могут функционировать как льюисовские кислотные центры [12].

Анализ результатов электронной микроскопии показывает, что на поверхности катализаторов группы ПК кислотные центры сосуществуют с металлическими: характерно присутствие кислотных (бренстедовских и льюисовских), M⁺-металлических и смешанных центров. В состав кислотных центров могут входить металлы в различной степени окисления, закрепленные как внутри цеолитных полостей, так и на их внешней стороне, что согласуется с работами [12, 13] и подтверждается данными электронной микроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н., Виленский Л.М., Иняева Г.В., Немира К.Б., Нефедов Б.К. Новые технологии «САПРнефтехим» переработки углеводородного сырья с использованием цеолитсодержащих катализаторов. Сообщение 1. Переработка попутных нефтяных газов, широких фракций легких углеводородов и отходящих нефтезаводских парафинсодержащих газов в ароматические углеводороды // Катализ в промышленности. – 2002. – № 2. – С. 44-50.
- 2 Дедов А.Г., Моисеев И.И., Локтев А.С., Кузнецов Н.Т., Кецо В.А., Пархоменко К.В., Карташев И.Ю. Каталитический синтез базовых нефтехимических продуктов на основе алканов C₁-C₄ // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 2. – С. 35-40.
- 3 Булкатов А.Н. Применение процессов дегидрирования для переработки углеводородного сырья в продукты нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 10. – С. 30-36.
- 4 Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – С. 567-585.
- 5 Дергачев А.А., Лapidус А.Л. Каталитическая ароматизация низших алканов // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, № 4. – С. 15-21.
- 6 Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Основные проблемы, особенности и перспективы переработки нефтезаводских газов // Нефтехимия. – 2010. – № 1. – С. 32-35.
- 7 Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А., Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Егорова С.Р. Оптимизация технологии носителей для производства промышленных микросферических алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов // Катализ в промышленности. – 2010. – № 1. – С. 53-61.
- 8 Хасанова Э.И., Назмиева И.Ф., Зиятдинов А.Ш., Салахов И.И., Копылов А.Ю. Изучение процесса ароматизации пропана на цеолитсодержащем катализаторе с различным отношением Si/Al // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 2. – С. 97-103.
- 9 Мустафаева Г.Р., Салимова Н.А., Расулов С.Р. Технология переработки газов каталитического крекинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 5. – С. 36-38.
- 10 Расулов С.Р., Мустафаева Г.Р., Махмудова Л.А. Перспективные катализаторы ароматизации пропана // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С. 36-41.
- 11 Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. – М: Наука, 1960. – 290 с.
- 12 Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Новосибирск: Наука, 1992. – 225 с.
- 13 Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. – Новосибирск: Наука, 1982. – 272 с.

REFERENCES

- 1 Falkevich G.S., Rostanin N.N., Vilensky L.M., Inyayeva G. V., Nemira K.B., Nefedov B.K. *Catalysis in the industry*. **2002**. N 2. P. 44-50 (in Russ).
- 2 Dedov A.G., Moiseyev I.I., Loktev A.S., Kuznetsov N. T., Ketsko V.A., Parkhomenko K.V., Kartashev I.Yu. *Chemistry and technology of fuels and oils*. **2005**. N 2. P. 35-40 (in Russ).
- 3 Bulkatov A.N. *Nefteperabotka and petrochemistry*. **2008**. N 10. P. 30-36 (in Russ).
- 4 Mamonov N.A., Fadeyev E.V., Grigoryev D.A., Mikhaylov M.N., Bushes L.M., Alkhimov S.A. *Achievements of chemistry*. **2013**. T. 82. P. 567-585 (in Russ).
- 5 Dergachev A.A., Lapidus A.L. *Russian chemical magazine*. **2008**. T. LII, N 4. P. 15-21 (in Russ).
- 6 Shiriayzdanov R.R., Rakhimov M.N., Mansurov I.S. *Petrochemistry*. **2010**. N 1. P.32-35 (in Russ).
- 7 Gilmanov H.Kh., Nesterov O.N., Lamberov A.A., Bekmukhamedov G.E., Katayev A.N., Egorova S.R. *The Catalysis in the industry*. **2010**. N 1. P.53-61 (in Russ).
- 8 Chasanoff E.I., Nazmiyeva I.F., Ziyatdinov A.Sh., Salakhov I.I. A.YU. *Petrochemistry*. **2012**. T. 52, N 2. P. 97-103. (in Russ).
- 9 Mustafayeva G.R., Salimov N.A., Rasulov S.R. *Oil processing and petrochemistry*. **2012**. N 5. P. 36-38 (in Russ).
- 10 Rasulov S.R., Mustafayeva G.R., Makhmudova L.A. *Oil processing and petrochemistry*. **2012**. N 2. P. 36-41 (in Russ).
- 11 Lukianovich V.M. *Electronic microscopy in physical and chemical researches*. M: Science, **1960**. 290 с. (in Russ).
- 12 Paukshitis E.A. *Infrared spectroscopy in heterogeneous acide-alkaline catalysis*. Novosibirsk: Science, **1992**. 225 с. (in Russ).
- 13 Jone K.G. *Multifunctional catalysis on zeolites*. Novosibirsk: Science, 1982. 272 p. (in Russ).

Резюме

Б. Туктин, Б. Багашиарова, Л. Б. Шаповалова

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

C₂-C₄-АЛКАНДАРДЫ МОДИФИЦИРЛЕНГЕН
ЦЕОЛИТҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРГЕ АЙНАЛДЫРУ

C₂-C₄ алкандардың ароматты көмірсутектерге айналдыру процесі ПК тобындағы цеолитқұрамды Fe,Zn және СЖЭ мен модифицирленген катализаторларда зерттелді. C₂-C₄ алкандарды өңдеу кезінде өнімнің

басым бөлігі толуол және бензол болып табылады. ПК тобындағы катализаторлардың бетінде қышқылдық (Бренстед және Льюис) орталықтары M^{n+} -металдық және аралас орталықтармен қатар орналасқан, олар катализатордың полифункционалдылығын қамтамасыз етеді.

Тірек сөздер: цеолитсодержащий катализатор, ароматические углеводороды, C_2-C_4 алканы.

Summary

B. Tuktin, B. Bagasharova, L. B. Shapovalova

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

C_2-C_4 -ALKANES TRANSFORMATION INTO AROMATIC HYDROCARBONS ON ZEOLITECONTANING MODIFICATED CATALYSTS

Process of transformation of C_2-C_4 of alkanes in aromatic hydrocarbons on zeolitecontaning the catalysts modified by metals with a variable valency (Fe, Zn) is investigated. The toluene and the benzene are the prevailing products. There are acid, M^{n+} -metal and mixed centers on a surface of catalysts. Coexistence of different the centers secures the polyfunctionality of catalysts.

Keywords: zeolite-containing catalyst, aromatic hydrocarbons, C_2-C_4 alkanes.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 541.13

Ә. Б. БАЕШОВ, Т. Э. ГАИПОВ, А. А. АДАЙБЕКОВА

(«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

АЙНЫМАЛЫ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

Аннотация. Ғылыми еңбекте фосфор қышқылы ерітіндісінде алюминий электродтарының жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы ток қатысындағы еру заңдылықтары зерттелді. Алюминий еруінің ток бойынша шығымына: айнымалы ток тығыздығының, фосфор қышқылы концентрациясының, ерітінді температурасының, электролиз уақытының әсерлері қарастырылды. Жүргізілген зерттеулер алюминий электродтарының жоғары ток бойынша шығыммен ерітіндігін көрсетті. Буландырып, сүзіп, онан соң кептіріп алынған тұнба – алюминий дигидрофосфат – $Al(H_2PO_4)_3$ қосылысының түзілетіндігін көрсетті.

Тірек сөздер: электролиз, айнымалы ток, стационарлы емес ток, поляризация, алюминий, электрод.

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, нестационарный ток, поляризация, алюминий, электрод.

Keywords: electrolysis, alternating current, not stationary current, polarization, aluminium, electrood.

Бүгінгі таңда химияның электрохимия саласы, ғылыми техникалық прогрестің дамып, жаңа технологиялардың бой көтеруіне бірден-бір себепшісі болып отыр. Электрохимия ғылымы уақыт өте біртіндеп өркендеп – химия, металлургия өндірістеріне өз үлесін қосып, жоғары деңгейдегі жетістіктерімен ерекшеленуде. Ол – металлургия, химия өндірістерінде химиялық ток көзі – батарея (біріншілік ток көзі), аккумулятор (екіншілік ток көзі), синтездеу, электролиз процесінде, коррозия және одан қорғау мақсатында, қоршаған ортаны қорғаудың электрохимиялық әдістерін жасауда, электроника салаларында кеңінен қолданыс тауып келеді [1].

Әдеби деректерге сүйенсек, электрохимиялық үдеріс нәтижесінің тиімді болуы үшін стационарлы емес ток көзінің түрлерін пайдалануға болатындығы баяндалған. Оның ерекшелігі – металдардың қосылыстарын оңай алуға, энергия және реагент шығындарын азайтуға, тиімді технологиялық үрдістер құруға мүмкіндіктер тудырады [2].

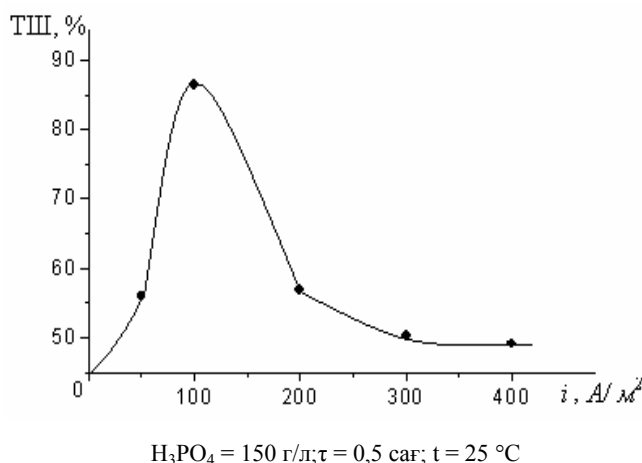
Айнымалы токтың әртүрлі формасын қолдану, анодтық еру үдерісінің жылдамдығын арттыруға, электрод пассивациясын жоюға мүмкіндік беретіндігі белгілі [3, 4].

Алюминий электродын күкірт қышқылы ерітіндісінде анодты поляризациялағанда оның мардымды еруі байқалмайды. Ә. Баешов шәкірттерімен жүргізілген эксперименттерінде, айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының жоғары жылдамдықпен еритіндігі көрсетілген [4-6].

Бір кездерде академик А. Е. Ферсман алюминийді XX ғасыр элементі, сондықтан бұл ғасырды алюминий дәуірі деуге де болады депті [6]. Ал оның қосылыстары – маңызды әрі өте үлкен сұранысқа ие, соның бірі алюминийдің фосфорлы қосылыстары, керамика өндірісінде флюс ретінде, цементке қоспа ретінде, жоғары температуралы дегидраттаушы агент ретінде, шынының арнайы сорттарын алуда, органикалық синтез кезінде катализатор ретінде қолданылады. Сонымен қатар кондитер өндірісінде және медицинада – антацид ретінде де қолданады. Сол себепті алюминийдің фосфорлы қосылыстарын тиімді әдістермен алу жолдарын табу маңызды мәселе болып отыр.

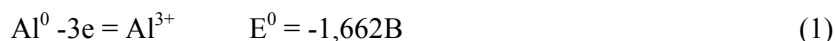
Бұл зерттеуде жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен екі алюминий электродтарын поляризациялау кезіндегі, фосфор қышқылы ерітіндісіндегі еру заңдылықтары зерттелді. Электролиз сыйымдылығы 200 мл электролизерда жүргізілді. Электродтар ретінде аудандары ($S = 10,5 \text{ см}^2$) бірдей екі алюминий пластинкалар қолданылды. Жиілігі 50 Гц айнымалы ток, TDGC₂ 1 kVA маркалы ЛАТР арқылы алынды. Ток күші Э-525 модельді амперметрмен өлшенді. Еріген алюминийдің өзгеру массасын РА214С маркалы электронды таразымен өлшеп, ток бойынша шығымы (ТШ) есептелінді.

Алюминий электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезінде еруінің ТШ ток тығыздығының әсері зерттелінді (1-сурет). Мұнда ток тығыздығын 100 дейін жоғарылатқанда алюминий еруінің ТШ өсетіндігін, ал одан жоғары ток тығыздықтарында – төмендейтіндігі анықталды. Ток бойынша шығымның төмендеуін қосымша реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады.



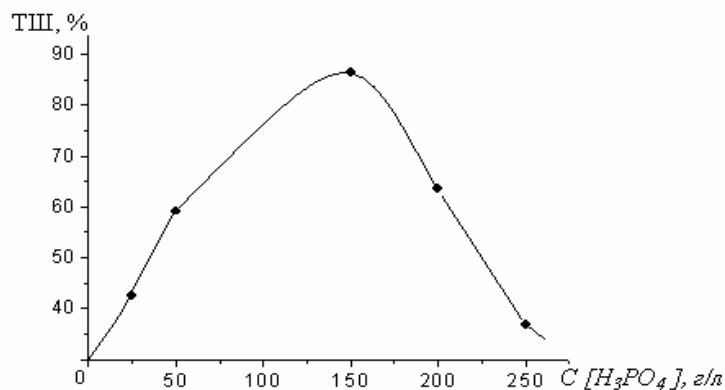
1-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері

Айнымалы токтың анод жартылай периодында алюминий электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық еруі мынадай реакция арқылы іске асады:



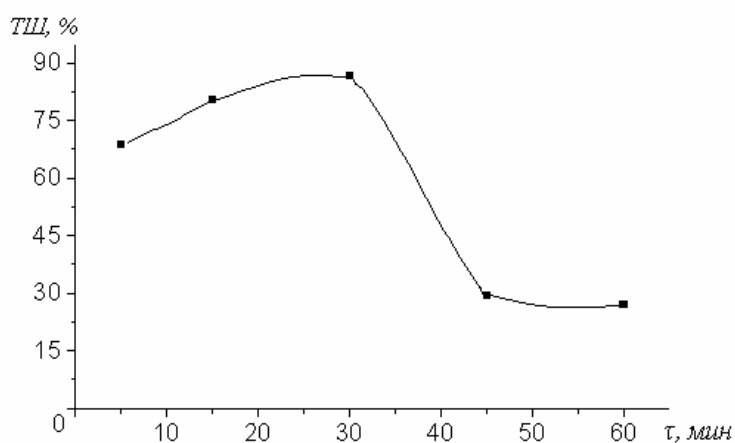
Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының электрохимиялық еру ерекшелігі фосфор қышқылы концентрациясы 5–250 г/л аралығында зерттелді (2-сурет). Фосфор қышқылының концентрациясын 5–150 г/л аралығында жоғарылатқан сайын, алюминий еруінің ток бойынша шығымының күрт жоғарылағандығын, ал одан жоғары концентрацияларда – төмендейтіндігі көрсетілді. Бұл құбылысты электродтар бетінде алюминий фосфаттарының түзіліп, тұзды пассивациялану әрекетімен түсіндіруге болады.

Зерттеу жұмыстарында электролиз уақытын жоғарылатқан сайын алюминий электроды еруінің ток бойынша шығымы алғашында аздап артып, ал 30 минуттан соң оның төмендейтіндігін көруге болады (3-сурет). Бұл құбылысты да электрод бетінің біртіндеп тұзды пассивациялануымен түсіндіруге болады.



$i = 100 \text{ A/m}^2; \tau = 0,5 \text{ сағ}; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

2-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының еруінің ток бойынша шығымына фосфор қышқылы концентрациясы әсері



$H_3PO_4 = 150 \text{ г/л}; i = 100 \text{ A/m}^2; t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

3-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымға электролиз уақытының әсері

Келесі тәжірибелерде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі алюминий еруінің ток бойынша шығымға температураның әсері зерттелінді (4-сурет). Айнымалы токпен поляризациялау барысында электролит температурасын $65 \text{ }^\circ\text{C}$ дейін жоғарылатқанда алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымсыз 400% дейін өсетіндігін көрсетті. Жоғары температураларда алюминий еруінің ток бойынша шығымсыз 100 %-дан асуы, оның қосымша химиялық еруімен түсіндіріледі:



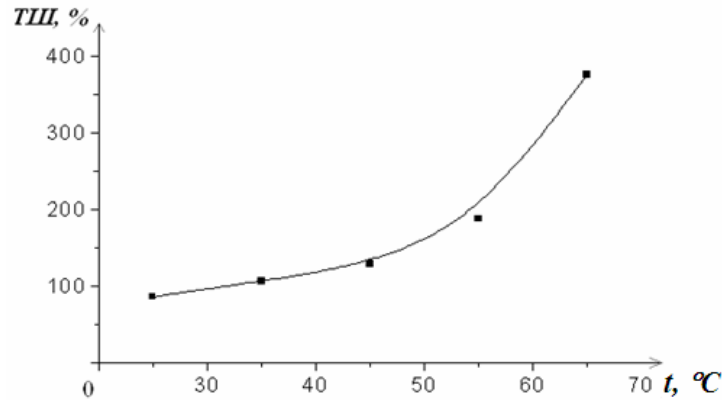
Сонымен қатар температура өскен сайын, реакция жылдамдығының артуын Вант-Гофф заңымен түсіндіруге болады.

Электролизден кейін электролитті буландыру, сүзу және кептіру нәтижесінде алынған тұнбаның алюминий дигидрофосфаты – $Al(H_2PO_4)_3$ қосылысы түзілетіндігін рентгенофазалық талдау нәтижелері көрсетті (5-сурет).

Сонымен қатар элементтік талдау нәтижелері бұл қосылыстың құрамы: оттегі – 60,60 %, алюминий – 7,74 %, фосфор – 31,66% екендігін көрсетіп отыр.

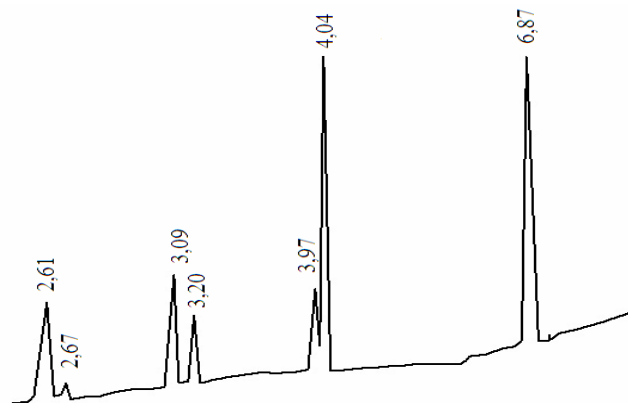
Айнымалы токпен поляризациялаудың өндірістік тиімділігін салыстыру мақсатында, тұрақты анодты поляризацияланған алюминийдің фосфор қышқылында еруі зерттелінді, бұл кезде максималды ток бойынша шығымсыз мәні 75 A/m^2 ток тығыздығында – 90 % құрады (6-сурет). Одан

кейін ТШ мәні 48 % түсіп, 400 А/м² дейінгі тоқ тығыздықтарында өзгеріссіз қалады. Тұрақты тоқпен поляризациялағанда, электродтар арасындағы кернеу мәні ~ 21 В тең болса, ал айнымалы тоқпен поляризациялағанда кернеу мәні ~ 0,5 В құрап отыр. Бұл айнымалы тоқпен поляризациялау кезінде электр энергиясының шығыны 40 еседен аса аз болатындығын көрсетеді.

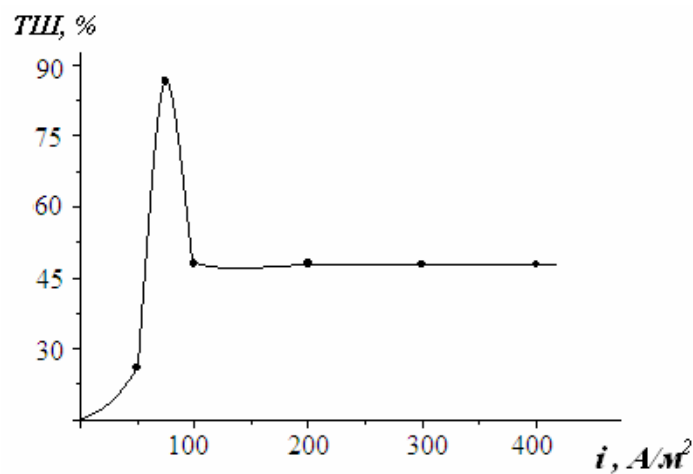


$H_3PO_4 = 150$ г/л; $i = 100$ А/м²; $\tau = 0,5$ сағ.

4-сурет – Айнымалы тоқпен поляризациялау кезіндегі алюминий электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымға температураның әсері



5-сурет – Электролиз нәтижесінде алынған қосылыстың рентгенограммасы



$H_3PO_4 = 150$ г/л; $\tau = 0,5$ сағ; $t = 25$ °С

6-сурет – Анодты тоқпен поляризацияланған алюминийдің фосфор қышқылында еруінің тоқ бойынша шығымна электродтағы тоқ тығыздығының әсері

Жоғарыдағы көрсетілген зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, алынған нәтижелерге сүйене отырып, айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродын фосфор қышқылында еріткенде, алюминий дигидрофосфатының түзілетіні анықталды. Ал бұл қосылыс әлемдік нарықта аса үлкен сұранысқа ие. Олар – отқа төзімді формаланған материалдар, тозуға төзімді керамика, желім және басқа коррозияға қарсы бояулар алуда және керамикалық оқшаулағыштар, төзімділігі жоғары бетондар өндірісінде қолданылады. Тиімді жағдайда, алюминийді фосфор қышқылда айнымалы токпен поляризациялағанда, тоқ бойынша шығым бөлме температурасында 86,5% құрады.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Дикусар А.И., Бабанова Ж.И., Ющенко С.П. Основы электрохимии и электрохимических технологий // Учебное пособие для вузов. – Тирасполь. 2005. – С. 10-12
2. Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. – 2011. – № 2. – С. 3-23.
- 3 Баешов А.А., Сапиева М.М. Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының фторид иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2013. – № 3. – С. 29-32.
- 4 Сарбаева М.Т., Баешов Ә.Б., Сарбаева К.Т. Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі // ҚР ҰҒА Хабарлары. – 2013. – № 4. – С. 19-22.
- 5 Сарбаева М.Т., Баешов Ә.Б., Сарбаева Г.Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі $Al(OH)_3$ түзе еруі // Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғарғы білім мен ғылымның қазіргі мәселелері. «Халықаралық симпозиум материалдары». – Алматы, 2013. – 134-б.
- 6 Баешов Ә.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». – Караганда, 2013. – С. 176.

REFERENCES

- 1 Dikusar A.I., Babanov J.I., Yushchenko S.P. Fundamentals of electrochemistry and electrochemical technologies. Textbook for High Schools. Tirospol. 2005. P. 10-12.
- 2 Baeshov A.B. Izvestiya NAN RK, seriya chimii i tehnologii, 2011, №2, P. 3-23.
- 3 Baeshov A.A., Sapieva M.M. Izvestiya NAN RK, seriya chimii i tehnologii, 2013, №3, P. 29-32.
- 4 Sarbayeva M.T., Baeshov A.B., Sarbayeva K.T. Izvestiya NAN RK, seriya chimii i tehnologii, 2013, №4, P. 19-22.
- 5 Sarbayeva M.T., Baeshov A.B., Sarbayeva G.T. Materiali mezhdunar. Symposioma. Almaty, 2013. P. 134.
- 6 Sarbayeva M.T., Baeshov A.B., Sarbayeva G.T. Materiali mezhdunar. nauchno – prakt. Conferencia. Karaganda, 2013, P. 176.

Резюме

А. Б. Баешов, Т. Э. Гаипов, А. А. Адайбекова

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

В научной статье исследованы закономерности процесса растворения алюминиевых электродов в фосфорной кислоте при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. На выход по току растворения алюминия были исследованы влияние различных параметров как: плотность переменного тока, концентрация фосфорной кислоты, температура раствора, продолжительность электролиза. Полученные результаты показывают, что алюминиевые электроды растворяются с высоким выходом по току. В результате выпаривания образуется осадок соединения дигидрофосфата алюминия $Al(H_2PO_4)_3$.

Ключевые слова: электролиз, переменный ток, нестационарный ток, поляризация, алюминий, электрод.

Summary

A. B. Bayeshov, T. E. Gaipov, A. A. Adaybekova

(JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

DISSOLVING ALUMINUM ELECTRODES IN PHOSPHORIC ACID BY ALTERNATING CURRENT POLARIZATION

This article examines the scientific laws governing the process of dissolution of aluminum electrodes in phosphoric acid polarization industrial alternating current frequency of 50 Hz. At the current output of aluminum dissolution was investigated the influence of various parameters such as AC density, concentration of phosphoric acid, the solution temperature, the duration of electrolysis. Studies have shown that soluble aluminum electrodes with high current output. At the resulting of evaporation formed aluminum dihydrogen phosphate $Al(H_2PO_4)_3$.

Keywords: electrolysis, alternating current, not stationary current, polarization, aluminium, electrode.

Поступила 01.04.2014г.

А. ШИПУЛИНА², В. И. КАПРАЛОВА¹, Ш. Н. КУБЕКОВА¹, С. В. ПОНОМАРЕВ²

¹Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,
²ТОО «Anticorr Paint», Алматы, Казахстан)

ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ СВЯЗУЮЩЕГО И ФОРМЫ ЧАСТИЦ ЦИНКОВОГО ПОРОШКА НА АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИНК-СИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация. Целью данной работы является исследование влияния силикатного модуля связующего и формы частиц цинкового порошка на антикоррозионные свойства цинк-силикатных покрытий. Цинк-силикатные покрытия готовили путем медленной добавки цинкового порошка в жидкое стекло при перемешивании при соотношении компонентов 25:75. Приготовленную цинк-силикатную краску наносили на стальные образцы методом напыления. Перед нанесением покрытия проводили пескоструйную обработку поверхности стальных образцов. После нанесения покрытие отверждали 10 %-ной ортофосфорной кислотой. О коррозионной стойкости покрытий судили по изменению электродного потенциала системы «сталь – покрытие» во времени. Показано, что антикоррозионные свойства цинк-силикатного покрытия увеличиваются с увеличением модуля жидкого стекла. Также показано, что использование в цинк-силикатном покрытии цинкового порошка с монодисперсными (95% фракции 5 мкм) частицами сферической формы снижает электродный потенциал системы «сталь – покрытие» на 200-300 мВ, что ухудшает антикоррозионные свойства покрытия. Исследованные цинк-силикатные покрытия на основе высокомодульного жидкого стекла могут быть использованы для антикоррозионной защиты стальных металлоконструкций, эксплуатируемых как в атмосферных условиях, так и в различных водных средах.

Ключевые слова: цинк-силикатные покрытия, антикоррозионные свойства, связующие, силикатный модуль.

Тірек сөздер: мырыш-силикатты жапқыштар, коррозияға қарсы қасиеттері, байланыстырғыштар, силикатты модуль.

Keywords: zinc-silicate coverings, the anticorrosive properties, binding, the silicate module.

Коррозия металлов наносит огромный материальный и экологический ущерб экономике Казахстана как из-за разрушения оборудования, так и из-за сброса технологических продуктов в окружающую среду вследствие аварий. Наиболее интенсивно подвергаются различным видам коррозии: почвенной, атмосферной, морской, температурной и т.д. различные трубопроводы, и, в частности, водоводы, которые относятся к морально не стареющим конструкциям, срок службы которых определяется сохранностью металла труб [1, 2].

Опыт эксплуатации различных систем водоснабжения подтверждает, что более 50% трубопроводов, по которым транспортируют различные водные среды, имеют срок службы от 1 месяца до 2 лет. За последние десятилетие отмечено уменьшение срока службы труб практически во всех сферах их применения, обусловленное, с одной стороны, резким снижением коррозионной стойкости металла, а с другой – повышением коррозионной активности сред, в которых трубы эксплуатируются [2].

Одним из путей решения этой проблемы является использование труб с защитными покрытиями, что позволяет значительно увеличить эксплуатационную надежность и срок службы трубопроводов, снизить потери металла от коррозии, улучшить экологическую обстановку на производстве и в прилегающих регионах [3].

В качестве защитных покрытий в течение многих лет используют органические покрытия: битумные, лако-красочные, а также неорганические – металлические (цинкование), эмалирование. Недостатками органических антикоррозионных покрытий является их высокая стоимость. А также использование токсичных разбавителей и растворителей, оказывающих вредное влияние на здоровье людей и окружающую среду. Использование неорганических покрытий требует специального оборудования и больших энергозатрат [2, 3].

Из анализа научно-технической литературы следует, что перспективными эффективными неорганическими покрытиями являются цинк-силикатные покрытия, которые готовят на основе жидкого стекла и цинкового порошка. Эти покрытия относят к водно-дисперсионным краскам, не требующим применения токсичных органических растворителей [4]. В качестве связующего обычно используют товарное жидкое стекло, полученное автоклавным растворением силикат-глыбы с силикатным модулем не выше 3 [5].

Исходя из сказанного, целью данной работы является исследование антикоррозионных свойств цинк-силикатных покрытий в зависимости от модуля силикатного связующего и формы частиц цинкового порошка.

Для достижения поставленной цели нами были проведены испытания антикоррозионных свойств цинк-силикатных покрытий на основе жидкого стекла с модулем 4,53 – ЖС₁ и жидкого стекла с модулем 4,03 – ЖС₂, полученного в условиях ТОО «Anticorr Paint» путем автоклавного растворения аэросила в растворе щелочи и двух видов цинкового порошка:

- цинковый порошок производства АО «Казцинк» (г. Усть-Каменогорск);
- цинковый порошок производства КНР (г. Шанхай).

Микроскопические исследования частиц цинкового порошка показали, что частицы казахстанского цинка были удлиненной чешуйчатой формы с размерами частиц от 2 до 400 мкм. Частицы китайского цинка были сферической формы, причем 95 % частиц имели размер 5 мкм.

Цинк-силикатные покрытия готовили путем медленной добавки цинкового порошка в жидкое стекло при перемешивании при соотношении компонентов 25:75.

Затем краску перемешивали в течение 30 минут и проводили замер вязкости с помощью вискозиметра ВЗ-4 (таблица 1).

Таблица 1 – Вязкость испытуемых цинк-силикатных покрытий

Состав покрытия	Вязкость, с
ЖС ₁ (М = 4,53) + Zn (КНР)	13,5
ЖС ₁ (М = 4,53) + Zn (ПК)	15,9
ЖС ₂ (М = 4,03) + Zn (КНР)	12,9
ЖС ₂ (М = 4,03) + Zn (ПК)	15,8

Было установлено, что вязкость цинк-силикатной краски зависит как от состава связующего, так и от формы частиц цинкового порошка. Так, для краски, приготовленной с использованием шанхайского цинка с частицами сферической формы увеличение модуля силикатного связующего с 4,03 до 4,53 повышает вязкость краски с 12,9 до 13,5 с. В случае использования казахстанского цинка с частицами чешуйчатой формы вязкость краски возрастает до 15,8–15,9 с и, в отличие от шанхайского цинка, практически не зависит от модуля связующего.

Приготовленную цинк-силикатную краску наносили на металлические образцы, в качестве которых использовали стальные пластинки, изготовленные из стали марки Ст3 размерами 75x150x1 мм. Подготовку стальных образцов-пластин к испытаниям проводили пескоструйной обработкой поверхности, шероховатость которой после обработки соответствовала классу Sa 2,5 (по ИСО). Цинк-силикатную краску наносили воздушным методом, толщина покрытий 60–80 мкм. Подготовку поверхности образцов и их окраску цинк-силикатными покрытиями (ЦСП) проводили в ТОО «Anticorr Paint» (г. Алматы). После нанесения покрытий через сутки их отверждали 8 %-ной ортофосфорной кислотой, сушили и определяли адгезию покрытия к подложке.

Адгезию нанесенных покрытий проверяли с помощью надрезов по ИСО 2409. Было установлено, что адгезия цинк-силикатной краски к металлической поверхности, определенная методом решетчатых надрезов, практически не зависит от модуля жидкого стекла и качества цинкового порошка и во всех исследуемых случаях равна 1 баллу.

После отверждения покрытий ортофосфорной кислотой образцы выдерживали в течение 7 суток на воздухе и проводили испытания растворимости покрытий в различных водных средах (водопроводная, дистиллированная, морская вода и 3% раствор хлорида натрия). О коррозионной стойкости покрытий судили по изменению электродного потенциала системы «сталь Ст3 – ЦСП» во времени (таблицы 2–5).

Таблица 2 – Изменение электродного потенциала системы «сталь Ст3 – ЦСП» во времени в зависимости от состава коррозионной среды. Состав покрытия: Zn_2 ($M = 4,03$) + Zn (КНР)

Состав коррозионной среды	Время испытаний, сутки	
	3	7
	Электродный потенциал, мВ (ХСЭ)	
Вода водопроводная	-952	-957
Дистиллированная вода	-944	-893
Модельная морская вода	-929	-920
3% раствор NaCl	-1121	-938

Таблица 3 – Изменение электродного потенциала системы «сталь Ст3 – ЦСП» во времени в зависимости от состава коррозионной среды. Состав покрытия: Zn_2 ($M = 4,03$) + Zn (РК)

Состав коррозионной среды	Время испытаний, сутки	
	3	7
	Электродный потенциал, мВ (ХСЭ)	
Вода водопроводная	-1115	-583
Дистиллированная вода	-720	-504
Модельная морская вода	-938	-842
3% раствор NaCl	-978	-968

Таблица 4 – Изменение электродного потенциала системы «сталь Ст3 – ЦСП» во времени в зависимости от состава коррозионной среды. Состав покрытия: Zn_1 ($M = 4,53$) + Zn (КНР)

Состав коррозионной среды	Время испытаний, сутки		
	3	7	30
	Электродный потенциал, мВ (ХСЭ)		
Вода водопроводная	-1090	-1100	-1200
Дистиллированная вода	-1120	-1185	-1190
Модельная морская вода	-910	-925	-997
3% раствор NaCl	-1210	-1180	-1165

Таблица 5 – Изменение электродного потенциала системы «сталь Ст3 – ЦСП» во времени в зависимости от состава коррозионной среды. Состав покрытия: Zn_1 ($M = 4,53$) + Zn (РК)

Состав коррозионной среды	Время испытаний, сутки		
	3	7	30
	Электродный потенциал, мВ (ХСЭ)		
Вода водопроводная	-876	-1280	-1255
Дистиллированная вода	-1300	-1512	-1467
Модельная морская вода	-1280	-1172	-1283
3% раствор NaCl	-1297	-1190	-1232

Из полученных результатов следует, что во всех водных средах в течение всего времени испытаний электродный потенциал системы «сталь Ст3 – ЦСП» был выше потенциала коррозии стали (-640 мВ, ХСЭ), то есть наблюдался протекторный эффект защитного действия. При этом, потенциал системы «сталь Ст3 – ЦСП» (покрытие на основе цинка производства АО «Казцинк») был на 200-300 мВ выше, чем для покрытий на основе шанхайского цинка, что свидетельствует о более высоких антикоррозионных свойствах покрытий с использованием казахстанского цинка.

Также было показано, что свойства антикоррозионного покрытия на основе связующего с модулем 4,03 существенно отличаются от свойств покрытия на основе жидкого стекла с модулем 4,53.

Потенциал системы «сталь Ст3 – ЦСП» на основе связующего ЖС₂ намного ниже, чем для покрытий на основе связующего ЖС₁, а в некоторых случаях потенциал приближался к точке коррозии (таблица 3), хотя за период испытаний коррозии на поверхности образцов все же не наблюдалось.

На покрытии на основе жидкого стекла с модулем 4,03 отмечалось большее количество солей и темных пятен, чем на покрытии на основе более высокомолекулярного стекла. Также было отмечено, что растворение покрытия на основе ЖС₂ с модулем 4,03 в смеси с чешуйчатым цинком производства АО «Казцинк» (РК) в исследуемых коррозионных средах происходит более медленно, чем покрытия на основе ЖС₂ в смеси с шанхайским цинком (производства КНР).

Таким образом, проведенные испытания показали, что получение качественного эффективного антикоррозионного цинк-силикатного покрытия возможно на основе жидкого стекла с силикатным модулем 4,53, полученного путем автоклавного растворения аэросила в щелочи. При этом частицы цинкового порошка должны быть полидисперсными, чешуйчатой, а не сферической формы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 455 с.
- 2 Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования сооружений // Сп. в 2 томах. – Т. 2. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.
- 3 Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Протекторные грунтовки // Кн.: Антикоррозионные грунтовки и ингибиторные лакокрасочные покрытия. – М.: Химия, 1980. – С. 136-139.
- 4 Орлов В.А. Цинксиликатные покрытия. – М.: Машиностроение, 1984. – 104 с.
- 5 Фишман И.Р. Современные способы производства жидкого стекла // Технология, экономика, организация производства и управления. – Сер. 8, вып. 37. – М., 1989. – С. 40.

REFERENCES

- 1 Ulig G.G., Revi R.U. Korroziya i borba s nei. Vvedenie v korroziionnuu nauku i techniku. L., Chemiya, 1989. 455.
- 2 Zashita ot korrozii, stareniya i biopovreddeniy mashin, oborudovaniya sooruzheniy. Sp. v 2 tomach, t. 2. M.: Mashinostroenie, 1987. 784.
- 3 Rozenfeld I.L., Rubinshtein F.I. Protektornye gruntovki. Kn. Antikorrozionnye gruntovki i ingibitornye lakokrasochnye pokrytiya. M.: Chimiya, 1980. 136-139.
- 4 Orlov V.A. Zinksilikatnye pokrytiya. M.: Mashinostroenie. 1984. 104.
- 5 Fishman I.R. Sovremennye sposoby proizvodstva jidkogo stekla. Technologia, ekonomika, organizacia proizvodstva i upravleniya. 8. 37. M., 1989. 40.

Резюме

А. Шипулина², В. И. Капралова¹, Ш. Н. Кубекова¹, С. В. Пономарев²

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

²ТОО «Anticorr Paint», Алматы, Қазақстан)

МЫРЫШ-СИЛИКАТТЫ ЖАБЫНДЫЛАРДЫҢ КОРРОЗИЯҒА ҚАРСЫ ҚАСИЕТТЕРІНЕ БАЙЛАНЫСТЫРҒЫШТЫҢ СИЛИКАТТЫ МОДУЛІНІҢ ЖӘНЕ МЫРЫШТЫ ҰНТАҚ БӨЛШЕКТЕР ПІШІНДЕРІНІҢ ӘСЕРІ

Берілген жұмыстың мақсаты – мырыш-силикатты жабындылардың коррозияға қарсы қасиеттеріне байланыстырғыштың силикатты модулінің және мырышты ұнтақтың бөлшектер пішіндерінің тигізетін әсерін зерттеу. Құрамдастарды 25:75 қатынаста араластыру кезінде мырышты ұнтағын сұйық шыныға баяу қосу арқылы мырыш-силикатты жабындылары даярланған. Дайындалған мырыш-силикатты бояғышты болатты пластинкаларына пашыратып жаққан. Жабындыны жағар алдында болатты пластинкаларды құмды ағынмен өңдеу жүргізілді. Жағылған соң жабындыны 10 %-дық ортофосфор қышқылымен қатайтады. Жабындының коррозияға төзімділігі туралы «болат – жабынды» жүйенің электродты потенциалының уақытқа байланысты өзгеруі бойынша анықталған. Мырыш-силикатты жабындының коррозияға қарсы қасиеті сұйық шынының модулінің өсумен артатыны көрсетілген. Сондай-ақ мырыш-силикатты жабындында мырыш ұнтағының (95% фракциясы 5 мкм) монодисперсті дөңгелек пішіндегі бөлшектерін пайдалану «болат – жабынды» жүйедегі

электродты потенциалын 200-300 мВ-ке төмендейтінін көрсету арқылы жабындының коррозияға қарсы қасиеттерін нашарлатады. Зерттелген жоғарғы модульді сұйық шыны негізіндегі мырыш-силикатты жабындылары әртүрлі сұйық орталарда және атмосфералық жағдайында қызмет көрсететін болатын металды конструкцияларды коррозиядан қорғау үшін пайдалануы мүмкін.

Тірек сөздер: мырыш-силикатты жапқыштар, коррозияға қарсы қасиеттері, байланыстырғыштар, силикатты модуль.

Summary

A. Shipulina², V. I. Kapralova¹, Sh. N. Kubekova¹, C. V. Ponomarev²

¹Kazakh national technical university after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan,

²ТОО «Anticorr Paint», Almaty, Kazakhstan)

THE INFLUENCE OF SILICA MODULE BINDER AND THE SHAPE OF THE PARTICLES OF ZINC POWDER ON ANTI-CORROSION PROPERTIES OF ZINC SILICATE COATINGS

The purpose of this work is research of the influence of the silicate module binding and the forms of the particles of Zinc powder on the anticorrosive properties Zinc - silicate coverings. Zinc-silicate coverings prepared by a slow additive of Zinc powder in the liquid glass when hashing at a ratio of the components 25:75. Prepared zinc - silicate paint brought on steel samples with a dusting method. Before the drawing a covering carried out sandblasting of the surface of the steel samples. After drawing the covering was cured by 10% solution of the orthophosphoric acid. The corrosion resistance of the coverings judged on change of the electrode capacity of the system "the steel – the covering" in the time. It is shown that corrosion resistant zinc-silicate coatings increase with the increase module liquid glass. It also shows that the use of zinc silicate coating with zinc powder with beads (95% fraction 5 micron) particles of spherical shape reduces electrode potential of the system "steel - coating" on 200-300 mB, which impairs anticorrosive properties. The investigated zinc - silicate coverings on the basis of the high-modular liquid glass can be used for the anticorrosive protection of the steel metalwork operated both in the atmospheric conditions, and in the various water environments.

Keywords: zinc-silicate coverings, the anticorrosive properties, binding, the silicate module.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 546.711:717:76:31

*Б. К. КАСЕНОВ, Ж. И. САГИНТАЕВА, Ш. Б. КАСЕНОВА,
Е. Е. КУАНЫШБЕКОВ, А. А. СЕЙСЕНОВА, Д. И. СМАГУЛОВА*

(Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaMe}^1_3\text{CrMnO}_6$ ($\text{Me}^1 - \text{Li, Na, K}$)

Аннотация. Впервые в интервале 293–483 К на приборе LCR-800 (производство Тайвань) исследованы емкости, диэлектрические проницаемости и электросопротивления хромито-манганитов $\text{LaMe}^1_3\text{CrMnO}_6$, где $\text{Me}^1 - \text{Li, Na, K}$. Установлено, что в указанном интервале температуры все изучаемые соединения проявляют полупроводниковую и металлическую типы проводимости. У $\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$ в интервале 293–353 К наблюдается полупроводниковая проводимость; при 353–373 К – металлическая проводимость, 373–483 К полупроводниковая проводимость; $\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$ при 293–333 К проявляет полупроводниковую, 333–393 К – металлическую, 393–413 К – полупроводниковую, 413–453 К – металлическую, 453–473 К – полупроводниковую, 473–483 К – металлическую проводимость; $\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$ при 293–393 К проявляет полупроводниковую, 393–473 К – металлическую, 473–483 К – полупроводниковую проводимость.

Ключевые слова: лантан, щелочные металлы, хромито-манганит, емкость, диэлектрическая проницаемость, электросопротивление.

Тірек сөздер: лантан, сілтілік металдары, хромит-манганит, сыйымдылық, диэлектрлік өткізгіштік, электрқарсылық.

Keywords: lanthanum, alkaline metals, chromite-manganite, capacity, permittivity, electrical resistivity.

Со стремительным развитием технологии растет потребность в получении и исследовании новых соединений, обладающих ценными электрофизическими свойствами, как полупроводниковые, сегнетоэлектрические, пьезо-, пироэлектрические, радиolumинесцентные и сверхпроводниковые. Следовательно, синтез перспективных неорганических материалов и исследование их структуры и электрофизических свойств является актуальной [1-3].

Хромсодержащие манганиты обладают удачным сочетанием высоких магниторезистивных и механических свойств (прочности, микротвердости, низкой пористости). Замещение марганца хромом способствует ферромагнитному упорядочению, т.к. взаимодействие $Cr^{3+} - O - Mn^{4+}$ имеет ферромагнитный характер [4].

Целью данной работы является экспериментальное определение емкости в интервале 293-483 К хромито-манганитов $LaMe^I_3CrMnO_6$ ($Me^I - Li, Na, K$) и вычисление из опытных данных диэлектрической проницаемости, электросопротивления, зависимостей $lg \epsilon \sim f(T), lg R \sim f(T)$.

Ранее нами методом керамической технологии из валентных оксидов лантана (III), хрома (III), марганца (III) и карбонатов щелочных металлов синтезированы хромито-манганиты состава $LaMe^I_3CrMnO_6$, где $Me^I - Li, Na, K$, определены их рентгенографические и термодинамические характеристики [5, 6].

Измерения электроемкости проводилось на приборе LCR-800 (производство Тайвань) при рабочей частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре. С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %).

Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см². Далее они выдерживались в течение 8 часов при температуре 600°C с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергались тщательной двухсторонней шлифовке. Применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты.

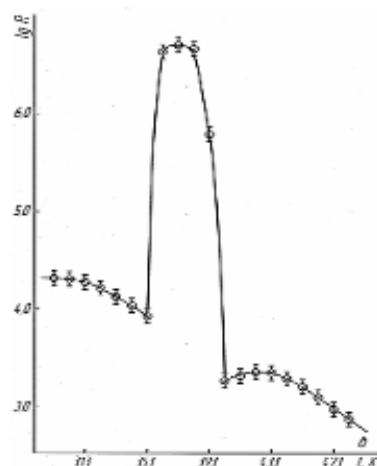
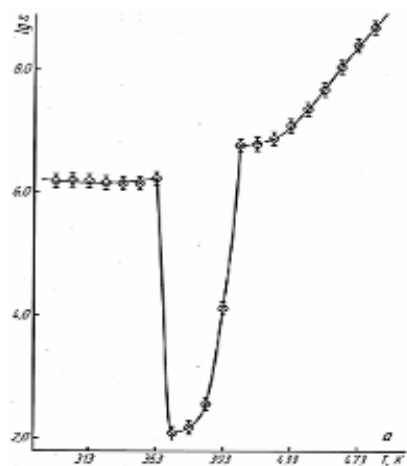
Диэлектрическая проницаемость определялась из электроемкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией (D) и напряженностью электрического поля (E) использована схема Сойера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (E петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1-83.

Ниже в таблице и на рисунке представлены данные температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и электросопротивления хромито-манганитов $LaLi_3CrMnO_6$ (I), $LaNa_3CrMnO_6$ (II), LaK_3CrMnO_6 (III) в интервале 293-483 К.

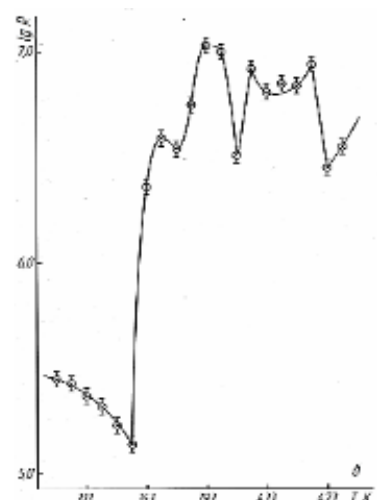
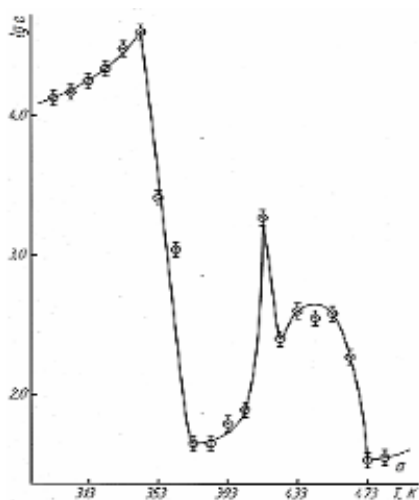
Зависимости электроемкости (C), диэлектрической проницаемости (ϵ) и электросопротивления (R) хромито-манганитов от температуры

T, K	C, нФ	ϵ	$lg \epsilon$	R, Ом	$lg R$
1	2	3	4	5	6
$LaLi_3CrMnO_6$					
293	211,17	1550206	6,19	20870	4,32
303	215,15	1579424	6,20	20460	4,31
313	210,90	1548224	6,19	19050	4,28
323	195,62	1436053	6,16	16550	4,22
333	190,23	1396485	6,15	13590	4,13
343	198,42	1456608	6,16	10900	4,04
353	231,08	1696366	6,23	8536	3,93
363	0,017	123	2,09	4218000	6,63
373	0,021	152	2,18	4979000	6,70
383	0,049	361	2,56	4581000	6,66
393	1,812	13303	4,12	609900	5,79
403	800,53	5876718	6,77	1850	3,27
413	830,74	6098491	6,79	2098	3,32
423	1040,50	7638346	6,88	2312	3,36

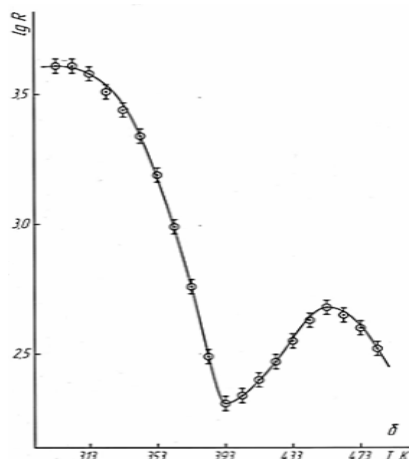
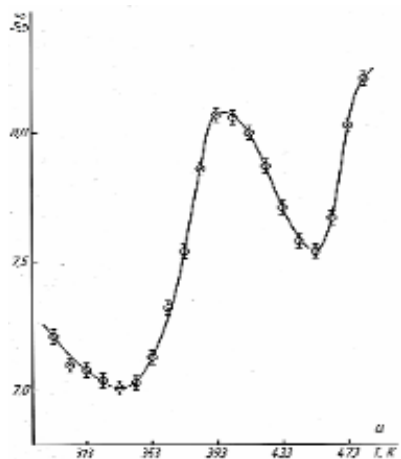
1	2	3	4	5	6
433	1657,60	12168498	7,09	2246	3,35
443	3109,70	22828414	7,36	1959	3,29
453	6479,50	47566231	7,68	1607	3,21
463	15293	112266436	8,05	1253	3,10
473	34060	250035626	8,40	958	2,98
483	66856	490792184	8,69	752	2,88
LaNa ₃ CrMnO ₆					
293	2,392	13598	4,13	282700	5,45
303	2,606	14818	4,17	268500	5,43
313	3,105	17655	4,25	235400	5,37
323	3,869	21996	4,34	206900	5,32
333	5,333	30324	4,48	168000	5,23
343	7,007	39841	4,60	139500	5,14
353	0,447	2542	3,41	2289000	6,36
363	0,193	1100	3,04	3851000	6,59
373	0,008	45	1,65	3464000	6,54
383	0,008	45	1,65	5633000	6,75
393	0,011	61	1,79	10593000	7,03
403	0,014	77	1,89	9952000	7,00
413	0,327	1862	3,27	3216000	6,51
423	0,044	250	2,40	8338000	6,92
433	0,070	401	2,60	6522000	6,81
443	0,062	353	2,55	7130000	6,85
453	0,068	384	2,58	6993000	6,84
463	0,032	184	2,27	8658000	6,94
473	0,006	34	1,53	2833000	6,45
483	0,006	35	1,55	3511000	6,55
LaK ₃ CrMnO ₆					
293	2603,3	16300486	7,21	4120	3,61
303	2022,8	12665702	7,10	4028	3,61
313	1903,7	11919961	7,08	3771	3,58
323	1755,6	10992637	7,04	3236	3,51
333	1626,8	10186160	7,01	2726	3,44
343	1717,5	10754075	7,03	2174	3,34
353	2156,3	13501609	7,13	1543	3,19
363	3325,6	20823146	7,32	981	2,99
373	5599,3	35059851	7,54	578	2,76
383	11480	71881680	7,86	306	2,49
393	18639	116707546	8,07	205	2,31
403	18286	114497247	8,06	221	2,34
413	15956	99908021	8,00	249	2,40
423	11975	74981108	7,87	294	2,47
433	8274,2	51808658	7,71	352	2,55
443	6012,7	37648343	7,58	422	2,63
453	5546,2	34727367	7,54	476	2,68
463	7397,6	46319853	7,67	452	2,65
473	17179	107565799	8,03	400	2,60
483	26028	162973551	8,21	332	2,52



I



II



III

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и электросопротивления (б) $\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$ (I), $\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$ (II) и $\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$ (III) от температуры

По результатам проведенных исследований установлено, что все исследуемые соединения в диапазоне 293–483 К проявляют переменные типы проводимости.

$\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$. В интервале 293–353 К наблюдается полупроводниковая проводимость, 353–373 К – металлическая проводимость, 373–483 К полупроводниковая проводимость.

$\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$. 293-333 К – полупроводниковая, 333-393 К – металлическая, 393-413 К – полупроводниковая, 413-453 К – металлическая, 453-473 К – полупроводниковая, 473-483 К – металлическая проводимость.

$\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$. 293-393 К – полупроводниковая, 393-473 К – металлическая, 473-483 К – полупроводниковая проводимость.

Наиболее перспективными характеристиками из изученных соединений для полупроводниковой и конденсаторной технологии обладают $\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$, $\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$.

Выводы

1. Впервые в интервале 293-483 К измерены температурные зависимости емкости, диэлектрической проницаемости и электросопротивления хромито-манганитов $\text{LaMe}^1_3\text{CrMnO}_6$, где Me^1 – Li, Na, K.

2. Исследуемые соединения при указанном диапазоне температур проявляют полупроводниковую и металлическую проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1 Итоги науки и техники. Серия «Химия твердого тела». – Т. 6. «Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников». – М.: ВИНТИ, 1998. – 144 с.

2 Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Tengri Ltd», 2012. – 317 с.

3 Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С. и др. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Tengri Ltd», 2013. – 172 с.

4 Сенин В.В. Взаимосвязь электромагнитных свойств, субмикроструктуры и дефектности лантан - стронциевых манганитов с замещением марганца хромом: Автореф. дис. ... кан. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Астрахань, 2011. – 21 с.

5 Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И. и др. // Журнал неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 243.

6 Абилдаева А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б. и др. // Изв. НАН РК. Сер. химии и технологии. – 2012. – № 5. – С. 41.

REFERENCES

1 Results of science and technology. Moscow: VINITI, 1998, 6, 144.

2 Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. *Dvoynye i troinye manganity shchelochnykh, shchelochnozemel'nykh i redkozemel'nykh metallov. Karaganda: «Tengri Ltd», 2012, 317 (in Russ).*

3 Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. *Dvoynye i troinye khromity shchelochnykh, shchelochnozemel'nykh i redkozemel'nykh metallov. Karaganda: «Tengri Ltd», 2013, 172 (in Russ).*

4 Senin V. Author. diss. kan. Sci. Sciences: 01.04.07. Astrakhan, 2011, 21c. (in Russ).

5 Kasenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I. i dr. *Zhurnal neorgan. Khimii, 2013, 58, 2, 243 (in Russ).*

6 Abil'daeva A.Zh., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B. i dr. *Izv. NAN RK. Ser. khimii i tekhnologii, 2012, 5, 41 (in Russ).*

Резюме

Б. Қ. Қасенов, Ж. И. Сағынтаева, Ш. Б. Қасенова,
Е. Е. Қуанышбеков, А. А. Сейсенова, Д. Ы. Смағұлова

(Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан)

$\text{LaMe}^1_3\text{CrMnO}_6$ (Me^1 – Li, Na, K) ХРОМИТ-МАНГАНИТТЕРІНІҢ ДИЭЛЕКТРЛІК ӨТКІЗГІШТІГІ МЕН ЭЛЕКТРҚАРСЫЛЫҒЫНЫҢ ТЕМПЕРАТУРАҒА ТӘУЕЛДІЛІКТЕРІ

Алғаш рет 293-483 К аралығында LCR-800 (Тайваньда шығарылған) қондырғысында $\text{LaMe}^1_3\text{CrMnO}_6$ мұндағы Me^1 – Li, Na, K хромит-манганиттерінің сыйымдылығы, диэлектрліктік өткізгіштігі мен электрқарсылығы зерттелді. Көрсетіліп отырған температуралар аралығында зерттеліп отырған қосылыстардың бәрінің жартылай және металдық қасиеті бары анықталды. $\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$ төмендегідей өткізгіштік түрін көрсетеді: 293-353 К аралығында жартылай, 353-373 К аралығында металдық, 373-483 К аралығында жартылай, $\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$. 293-333 К – жартылай, 333-393 К – металдық, 393-413 К – жартылай, 413-453 К – металдық, 453-473 К – жартылай, 473-483 К – металдық өткізгіштік қасиет көрсетеді. $\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$. 293-393 К – жартылай, 393-473 К – металдық, 473-483 К – жартылай өткізгіштік қасиет көрсетеді.

Тірек сөздер: лантан, сілтілік металдары, хромит-манганит, сыйымдылық, диэлектрлік өткізгіштік, электрқарсылық.

Summary

*B. K. Kassenov, J. I. Sagintayeva, SH.B. Kassenova,
E. E. Kuanyshbekov, A. A. Seysenova, D. I. Smagulova*

(J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan)

TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTRICAL PERMITTIVITY
AND RESISTANCE OF CHROMITE-MANGANITES $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{CrMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K)

First in the range of 293-483 K on the device LCR- 800 (manufactured by Taiwan) investigated capacity, dielectric permittivity and electrical Chromite - manganite $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{CrMnO}_6$, where Me^{I} - Li, Na, K. It is found that in this temperature range the studied compounds exhibit semiconductor and types of metallic conductivity. Do $\text{LaLi}_3\text{CrMnO}_6$ range 293-353 K, the conductivity of the semiconductor ; at 353-373 K - metallic conductivity 373 - 483 K the conductivity of a semiconductor; $\text{LaNa}_3\text{CrMnO}_6$ at 293-333 K exhibits semiconductor, 333-393 K - metal, 393-413 K - semiconductor, 413-453 K - metal , 453-473 K - semiconductor, 473-483 K - metallic conductivity; $\text{LaK}_3\text{CrMnO}_6$ at 293-393 K exhibits semiconductor , 393-473 K - metal , 473-483 K - semiconductor conductivity.

Keywords: lanthanum, alkaline metals, chromite-manganite, capacity, permittivity, electrical resistivity.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 546.711:717:76:442

Б. К. КАСЕНОВ¹, Ш. Б. КАСЕНОВА¹, Е. Е. КУАНЫШБЕКОВ¹, К. Т. ЕРМАГАНБЕТОВ²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,

²Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан)

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaMe}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

Аннотация. На приборе LCR-800 (производство Тайвань) в интервале 293-483 К исследованы емкости, диэлектрические проницаемости и электросопротивления хромито-манганитов $\text{LaMe}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$, где Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba. Установлено, что в указанном интервале температуры все изучаемые соединения проявляют полупроводниковую и металлическую типы проводимости. $\text{LaMg}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ проявляет следующие виды проводимости: при 293-373 К – полупроводниковую, при 373-393 К – металлическую, при 393-413 К – полупроводниковую, при 413-453 К – металлическую, при 453-473 К – полупроводниковую и при 473-483 К – металлическую проводимость. Аналогично $\text{LaMg}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ хромито-манганиты лантана и других щелочноземельных металлов проявляют переменные типы проводимости.

Ключевые слова: лантан, щелочноземельные металлы, хромито-манганит, емкость, электросопротивление.

Тірек сөздер: лантан, сілтілік-жер металдары, хромит-манганит, сыйымдылық, электрқарсылық.

Keywords: lanthanum, alkaline earth metals, chromite-manganite, capacity, electrical resistivity.

Соединения на основе хромитов и манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ), допированных оксидами щелочноземельных металлов, характеризуются уникальными свойствами. Они обладают эффектом гигантского магнитного сопротивления, являются эффективными катодолюминофорами, твердотельными химическими источниками тока, термоиндикаторами, а также представляют интерес как материалы для считывания и хранения информации и др. [1-5].

В работах [6, 7] нами методом керамической технологии из La_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы хромито-манганиты состава $\text{LaMe}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) и определены типы их сингонии и параметры решеток.

В данной работе приводятся результаты электрофизического (электроемкости, диэлектрической проницаемости, электросопротивления) исследования вышеуказанных соединений.

Измерения емкости проводилось на LCR-800 (измерители L, C, R) при рабочей частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре. С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %).

Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см². Далее они выдерживались в течение 8 часов при температуре 100°C с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергались тщательной двухсторонней шлифовке. Применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты.

Диэлектрическая проницаемость определялась из емкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией (D) и напряженностью электрического поля (E) использована схема Сойлера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (E петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1-83.

Ниже в таблице и рисунках 1 и 2 представлены данные температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и электросопротивления хромито-манганитов LaMg₃CrMnO_{7,5} (I), LaCa₃CrMnO_{7,5} (II), LaSr₃CrMnO_{7,5} (III), LaBa₃CrMnO_{7,5} (IV) в интервале 293-483 К.

Зависимости емкости (C), диэлектрической проницаемости (ϵ) и электросопротивления (R) хромито-манганитов от температуры

T, K	C, нФ	ϵ	$\lg \epsilon$	R, Ом	$\lg R$
1	2	3	4	5	6
LaMg ₃ CrMnO _{7,5}					
293	0,494	2877	3,46	966800	5,99
303	0,622	3627	3,56	833700	5,92
313	1,478	8617	3,94	387500	5,59
323	2,684	15645	4,19	212900	5,33
333	4,325	25214	4,40	139200	5,14
343	7,069	41207	4,61	94170	4,97
353	12,242	71367	4,85	72900	4,86
363	22,648	132030	5,12	38500	4,59
373	38,080	221993	5,35	26690	4,43
383	35,344	206041	5,31	176700	5,25
393	37,705	219807	5,34	206700	5,32
403	49,563	288935	5,46	105500	5,02
413	65,543	382092	5,58	98710	4,99
423	8,280	48269	4,68	458600	5,66
433	10,165	59258	4,77	477000	5,68
443	4,990	29090	4,46	662100	5,82
453	5,208	30361	4,48	623000	5,79
463	17,074	99535	5,00	431200	5,63
473	25,251	147204	5,17	358200	5,55
483	14,211	82845	4,92	397300	5,60
LaCa ₃ CrMnO _{7,5}					
293	23,5220	106653	5,03	127600	5,11
303	18,2570	82780	4,92	98760	4,99
313	27,3680	124091	5,09	51100	4,71
323	40,0630	181652	5,26	36240	4,56
333	60,5340	274471	5,44	25780	4,41
343	0,0067	31	1,48	2242000	6,35
353	0,0066	30	1,48	2771000	6,44
363	0,0062	28	1,45	2464000	6,39
373	0,0060	27	1,43	2046000	6,31
383	0,0056	25	1,41	1817000	6,26

Окончание таблицы					
1	2	3	4	5	6
393	0,0052	23	1,37	1415000	6,15
403	0,0049	22	1,34	942300	5,97
413	0,0047	21	1,33	625700	5,80
423	2688,7000	12191018	7,09	9353	3,97
433	3717,6000	16856224	7,23	7354	3,87
443	0,0048	22	1,34	1671000	6,22
453	0,0050	23	1,36	2877000	6,46
463	0,0054	24	1,39	5041000	6,70
473	0,0071	32	1,51	7907000	6,90
483	0,0092	42	1,62	8671000	6,94
LaSr₃CrMnO_{7,5}					
293	0,0174	89	1,95	2984000	6,47
303	0,0173	88	1,95	3117000	6,49
313	0,0184	94	1,97	3233000	6,51
323	0,0228	117	2,07	3810000	6,58
333	0,0394	201	2,30	3817000	6,58
343	0,0635	324	2,51	3228000	6,51
353	0,0804	411	2,61	2897000	6,46
363	0,0770	393	2,59	2997000	6,48
373	0,0632	323	2,51	3260000	6,51
383	0,0497	254	2,40	3431000	6,54
393	0,0495	253	2,40	3364000	6,53
403	0,0423	216	2,34	7805000	6,89
413	0,0245	125	2,10	10841000	7,04
423	0,0446	228	2,36	9114000	6,96
433	0,0656	335	2,53	7899000	6,90
443	0,0290	148	2,17	11213000	7,05
453	0,0065	33	1,52	6152000	6,79
463	0,0064	33	1,52	7529000	6,88
473	0,0058	30	1,47	3100000	6,49
483	0,0061	31	1,50	4469000	6,65
LaBa₃CrMnO_{7,5}					
293	0,0094	44	1,65	3067000	6,49
303	0,0098	47	1,67	3397000	6,53
313	0,0122	58	1,76	5450000	6,74
323	0,0288	137	2,14	6565000	6,82
333	0,0470	223	2,35	5393000	6,73
343	0,0575	273	2,44	4691000	6,67
353	0,0677	322	2,51	4186000	6,62
363	0,0962	457	2,66	3305000	6,52
373	0,1657	787	2,90	2369000	6,37
383	0,0799	379	2,58	3209000	6,51
393	0,0419	199	2,30	3971000	6,60
403	0,0273	130	2,11	4243000	6,63
413	0,0213	101	2,00	3930000	6,59
423	0,0207	98	1,99	3741000	6,57
433	0,0211	100	2,00	3861000	6,59
443	0,0243	115	2,06	4055000	6,61
453	0,0310	147	2,17	4204000	6,62
463	0,0482	229	2,36	3869000	6,59
473	0,0890	423	2,63	3054000	6,48
483	0,2016	958	2,98	2078000	6,32

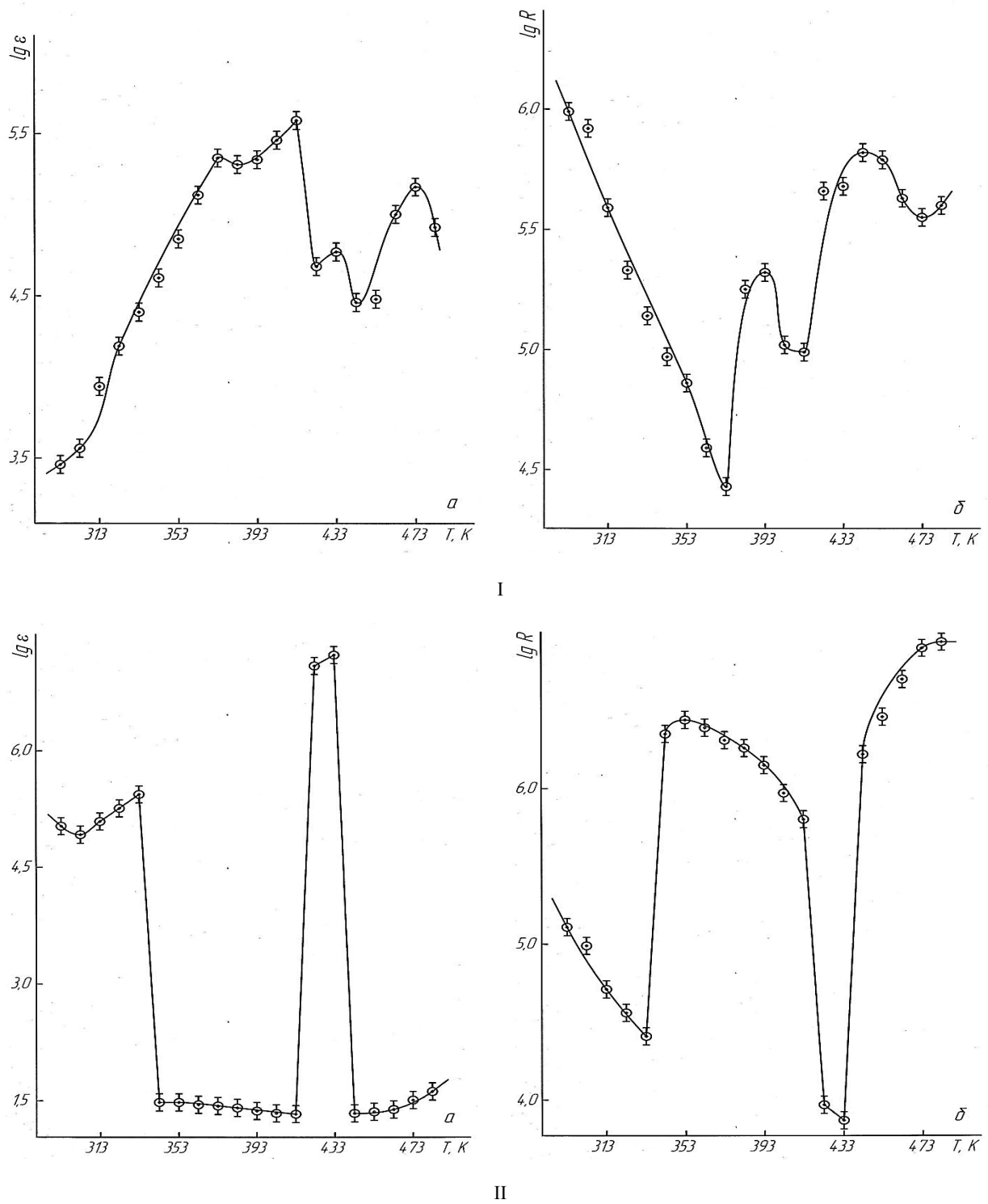


Рисунок 1 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и электросопротивления (б) $\text{LaMg}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ (I) и $\text{LaCa}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ (II) от температуры

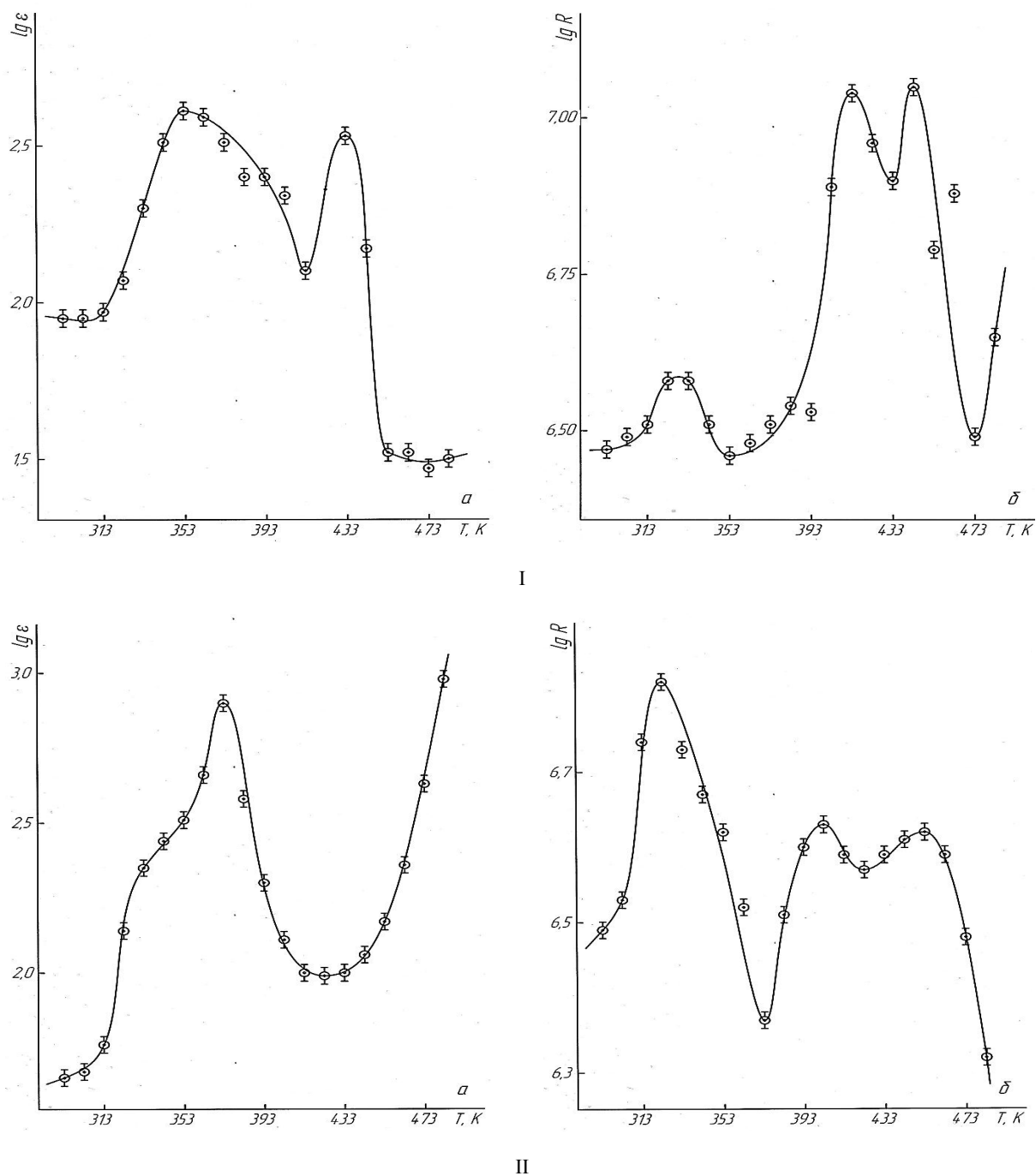


Рисунок 2 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и электросопротивления (б) $\text{LaSr}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ (I) и $\text{LaBa}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ (II) от температуры

По результатам проведенных исследований установлено, что все исследуемые соединения в диапазоне 293-483 К проявляют переменные типы проводимости.

$\text{LaMg}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ при 293-373 К имеет полупроводниковую, 373-393 К – металлическую, 393-413 К – полупроводниковую, 413-453 К – металлическую, 453-473 К – полупроводниковую, 473-483 К – металлическую проводимость.

$\text{LaCa}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ при 293-333 К имеет полупроводниковую, 333-353 К – металлическую, 353-433 К – полупроводниковую, 433-483 К – металлическую проводимость.

$\text{LaSr}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ при 293-413 К имеет металлическую, 413-473 К – полупроводниковую, 473-483 К – металлическую проводимость.

LaBa₃CrMnO_{7,5} при 293-313 К имеет металлическую, 313-373 К – полупроводниковую, 373-393 К – металлическую, 393-433 К – полупроводниковую, 433-453 К – металлическую, 453-483 К – полупроводниковую проводимость.

Выводы

1. Впервые в интервале 293-483 К измерены температурные зависимости емкости, диэлектрической проницаемости и электросопротивления хромито-манганитов LaMe^{II}₃CrMnO_{7,5} (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).

2. Исследуемые соединения при указанном диапазоне температур проявляют полупроводниковую и металлическую проводимость.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 1.
- 2 Муковский Я.М. // Журн. Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева. – 2001. – Т. 45, № 5-6. – С. 32.
- 3 Пальгуйев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцова В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 197 с.
- 4 Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Tengri Ltd», 2012. – 317 с.
- 5 Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Мустафин Е.С. и др. Двойные и тройные хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Tengri Ltd», 2013. – 172 с.
- 6 Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И. и др. // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 243.
- 7 Абильдаева А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б. и др. // Изв. НАН РК. Сер. химии и технологии. – 2012. – № 5. – С. 41.

REFERENCES

- 1 Tret'iakov Yu.D., Gudilin E.A. *Uspekhi khimii*, **2000**, 69, 1, 1 (in Russ).
- 2 Mukovskii Ia.M. *Zhurn. Ros. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva*, **2001**, 45, 5-6, 32 (in Russ).
- 3 Pal'guyev S.F., Gil'derman V.K., Zemtsova V.I. *Vysokotemperaturnye oksidnye elektronnye provodniki dlia elektrokhimicheskikh ustroystv. M.: Nauka*, **1990**, 197 (in Russ).
- 4 Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Ermagambet B.T. i dr. *Dvoinye i troinye manganity shchelochnykh, shchelochnozemel'nykh i redkozemel'nykh metallov. Karaganda: «Tengri Ltd»*, **2012**, 317 (in Russ).
- 5 Kasenov B.K., Bekturganov N.S., Mustafin E.S. i dr. *Dvoinye i troinye khromity shchelochnykh, shchelochnozemel'nykh i redkozemel'nykh metallov. Karaganda: «Tengri Ltd»*, **2013**, 172 (in Russ).
- 6 Kasenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I. i dr. *Zhurnal neorgan. Khimii*, **2013**, 58, 2, 243 (in Russ).
- 7 Abil'daeva A.Zh., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B. i dr. *Izv. NAN RK. Ser. khimii i tekhnologii*, **2012**, 5, 41 (in Russ).

Резюме

Б. Қ. Қасенов¹, Ш. Б. Қасенова¹, Е. Е. Қуанышбеков¹, Қ. Т. Ермаганбетов²

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан)

LaMe^{II}₃CrMnO_{7,5} (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) ХРОМИТ-МАНГАНИТТЕРІН
ЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

LCR-800 (Тайваньда шығарылған) қондырғысында 293-483 К аралығында LaMe^{II}₃CrMnO_{7,5} (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) хромит-манганиттерінің сыйымдылығы, диэлектрлік өткізгіштігі мен электрқарсылығы зерттелді. Көрсетіліп отырған температуралар аралығында зерттеліп отырған қосылыстардың бәрінің жартылай және металдық қасиеті бары анықталды. LaMg₃CrMnO_{7,5} төмендегідей өткізгіштік түрін көрсетеді: 293-373 К аралығында – жартылай, 373-393 К аралығында – металдық, 393-413 К аралығында – жартылай, 413-453 К аралығында – металдық, 453-473 К аралығында – жартылай және 473-483 К аралығында – металдық өткізгіштік қасиет көрсетеді. LaMg₃CrMnO_{7,5} сияқты лантан мен басқа сілтілік-жер металдарының хромит-манганиттері өткізгіштіктің ауыспалы түрлерін көрсетеді.

Тірек сөздер: лантан, сілтілік-жер металдары, хромит-манганит, сыйымдылық, электрқарсылық.

Summary

B. K. Kassenov¹, Sh. B. Kassenova¹, E. E. Kuanyshbekov¹, K. T. Ermaganbetov²

¹J. Abishev Chemical-metallurgical institute, Karaganda, Kazakhstan,
²E. A. Buketov Karaganda state university, Karaganda, Kazakhstan)

ELECTRIC PROPERTIES OF CHROMITE-MANGANATES $\text{LaMe}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ (Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

The instrument LCR-800 (manufactured by Taiwan) in the range of 293-483 K are investigated capacitance, dielectric permittivity and electrical chromite-manganite $\text{LaMe}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_{7.5}$, where Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba. It was established that in the range indicated all temperatures studied compounds exhibited metallic and semiconducting conductivity types. $\text{LaMg}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ exhibits the following types of conductivity: at 293-373 K - semiconductor, at 373-393 K – metal, at 393-413 K - semiconductor, at 413-453 K – metal, at 453-473 K - semiconductor and at 473–483 K - metallic conductivity. Similarly $\text{LaMg}_3\text{CrMnO}_{7.5}$ chromite-lanthanum manganites and other alkaline earth metals exhibit variable types of conductivity.

Keywords: lanthanum, alkaline earth metals, chromite-manganite, capacity, electrical resistivity.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 541.183; 541.128

Б. К. ДИНИСТАНОВА, Ж. Ж. СУЛУБЕКОВ, А. Ж. ЖАЛЕНОВА, З. А. МАНСУРОВ

(Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИМЕР-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ**

Аннотация. В представленной статье рассмотрены физико-химические основы получения полимер-композиционных материалов на основе эпоксидной смолы. В ходе работы были синтезированы углеродных наноматериалы и модифицированы различными реагентами для повышения взаимодействия с эпоксидной матрицей. Была разработана методика введения наноматериалов в эпоксидную матрицу и определены оптимальные составы полимер-композиционных материалов. Изучены влияния углеродных наноматериалов на механические свойства углепластиковых композитов на основе эпоксидных смол.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, полимер-композиционные материалы, эпоксидная смола, модификация.

Тірек сөздер: көміртекті наноматериалдар, полимер-композиттік материалдар, эпоксидті шайыр, түрлендіру.

Keywords: carbon nanomaterials, polymer-composite materials, epoxy, the modification.

Введение. Современное научно-техническое развитие различных отраслей экономики базируется на широком использовании полимерных материалов, особое место среди которых занимают полимерматричные композиты. Расширяющиеся области их применения ставят задачи создания композиционных материалов с повышенными эксплуатационными, в том числе, функциональными свойствами. Одним из путей решения поставленной задачи является использование в технологии композитов модифицированных углеродными волокнистыми наполнителями [1-3].

В настоящее время композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров находят все большее применение в различных областях. Широкое применение эпоксидных полимеров в технике обусловлено хорошей технологичностью эпоксидных смол и уникальным сочетанием их эксплуатационных характеристик. Высокая реакционная способность эпоксидной группы и термодинамическая совместимость эпоксидных олигомеров со многими веществами позволяет использовать разнообразные отвердители и проводить реакции отверждения в различных технологических

условиях [4-6]. Немаловажное значение имеют и такие особенности процессов их синтеза, как отсутствие летучих продуктов и низкая величина усадки при отверждении.

Многообразие углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон, широкий диапазон их свойств и почти неограниченные возможности модифицирования позволяют говорить о них как об основе принципиально нового поколения материалов. Наиболее представительными обещают стать композиты с наноматериалами. Введение новых углеродных материалов в состав эпоксидной матрицы позволяет не только повысить механические свойства, но и значительно улучшить электрофизические свойства и термоокислительную стабильность композитов [7, 8].

Экспериментальная часть

В ходе исследования были использованы промышленная эпоксидиановая смола ЭД-20, содержащая 18 % эпоксидных групп и отвердитель – полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Эпоксидные композиции готовили при следующем соотношении компонентов, масс.ч.: ЭД-20 – 90 и отвердитель ПЭПА – 10, что соответствовало стехиометрическому соотношению эпоксидных и аминных групп. Процесс модификации проводили следующим образом: в подогретую до 50 °С смолу марки ЭД-20 вводили обработанные 17 % азотной кислотой углеродные наноматериалы (УНМ) и тщательно перемешивали до получения однородной смеси. Затем в полученную однородную смесь вводили ПЭПА и перемешивали. Наполнитель вводился в количестве 0,1, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0 масс. %. Введение наполнителя свыше 2 % представлялось нецелесообразным из-за значительного повышения вязкости. Полученную композицию выливали в цилиндрические формы из фторопласта диаметром 7 и высотой 10 мм для отверждения. Режим отверждения: при температуре 60 °С – 30 мин.

Пределы прочности при сжатии, при изгибе и при разрыве вычисляли как среднеарифметическое значение испытаний трех образцов. Испытания проводились на универсальной электронной испытательной установке с компьютерным управлением WDW-50E.

Результаты и обсуждения

Необходимым условием успешного сочетания нанотрубок и полимеров является максимально однородное распределение частиц наполнителя в полимере. Однако склонность УНМ к агрегации из-за высокой поверхностной энергии и большого отношения длины к диаметру препятствует образованию стойких дисперсий УНТ в воде и в органических средах, включая полимеры. Поэтому ведется поиск эффективных методов модифицирования, приводящих к облегчению дезагрегации (вплоть до разделения на индивидуальные нанотрубки). Таким методам относятся химическое модифицирование УНТ низкомолекулярными соединениями и полимерами с образованием ковалентных связей между молекулами модификатора и нанотрубкой. Модифицирование позволяет снизить поверхностную энергию УНТ, уменьшить ван-дер-ваальсовое взаимодействие между трубками, способствуя тем самым дезагрегации, что обеспечивает большую доступность боковой поверхности нанотрубок для взаимодействия с реагентами и дисперсной средой, в том числе полимерной. С целью увеличения смачиваемости и химического взаимодействия углерода с матрицей была проведена обработка углеродных наноматериалов парами брома и раствором азотной кислоты. При взаимодействии УНТ, как и других углеродных материалов, с бромом и кислородсодержащими кислотами происходит присоединение поверхностных функциональных групп.

Бромирование осуществлялось воздействием паров брома при комнатной температуре в течение 2 недель (83 % Br₂). После этого волокна выдерживались на воздухе при комнатной температуре для десорбции брома 2–3 месяца, при этом образовывался устойчивый состав с приблизительно 20 % мас. Br₂.

Обработка 17 % водным раствором азотной кислоты поверхности УНТ проводилась при температуре 90 °С в течение 2 часов. По истечении времени активации растворы отделялись от УНТ фильтрацией через бумажный фильтр, промывались дистиллированной водой. Отмытые УНТ сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С.

Ковалентное модифицирование создает условие для образования ковалентных связей между УНТ и матрицей. В то же время следует иметь в виду, что в отличие от нековалентного ковалентное модифицирование вносит в структуру УНТ дефекты и тем самым снижает его механические характеристики. Окисление групп $-COOH$ приводит к искривлению трубки (рисунок 1).

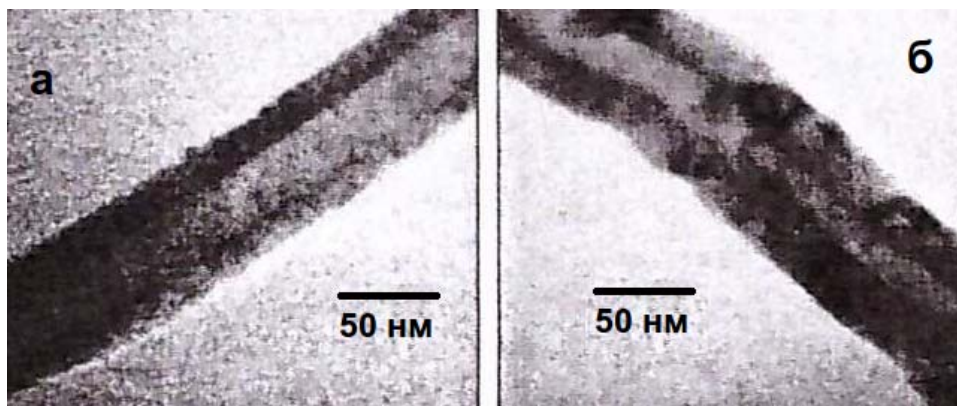


Рисунок 1 – Микрофотографии «чистой» (а) и окисленной (б) многослойной УНТ

Поверхность образцов, модифицированных азотной кислотой, изучена методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (рисунок 2). ИК-спектры образцов показывают образование карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп.

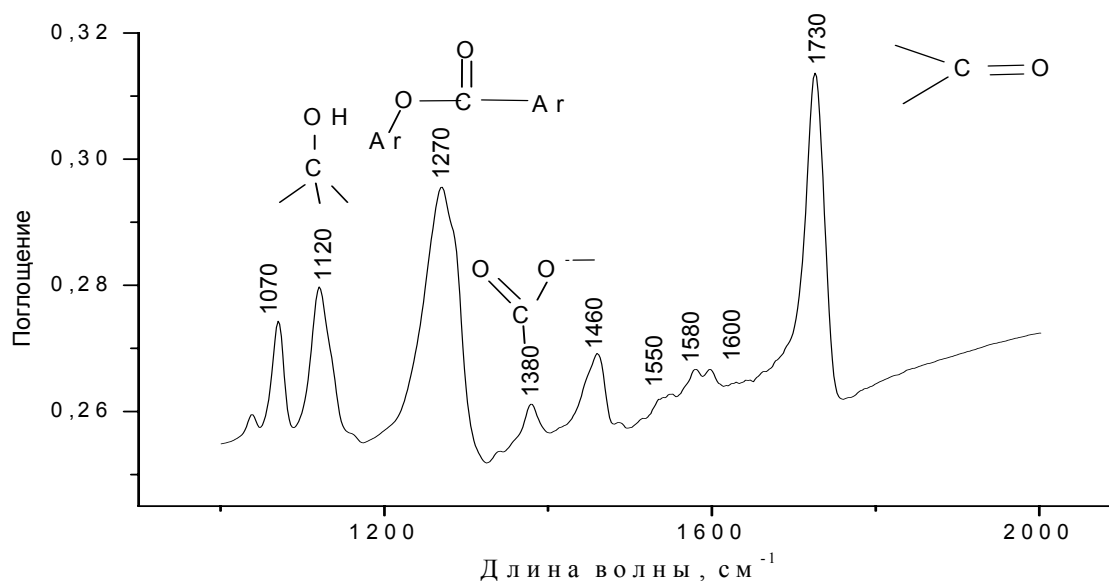


Рисунок 2 – ИК-спектр модифицированных УНМ

В ИК-спектрах образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения $C=O$ ($1730,00 \text{ см}^{-1}$), $C-O$ ($1270,00 \text{ см}^{-1}$), $C-OH$ ($1120,00 \text{ см}^{-1}$), COO^- (1380 см^{-1}), $Ag-COO-Ag$ (1270 см^{-1}). А также на спектрах образцов наблюдаются полосы $1560-1600 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям $C=C$ ароматических колец.

Полученные ИК-спектроскопические данные свидетельствуют о том, что модификация углеродных материалов приводит к существенным изменениям природы их поверхности.

Прививка функциональных групп к поверхности УНМ хорошо изучена. Разработано несколько методов введения кислородсодержащих групп на их поверхность. Установлено, что окисленная поверхность УНМ покрывается карбоксильными, карбонильными, гидроксильными группами в примерном отношении 4:2:1 (рисунок 3).

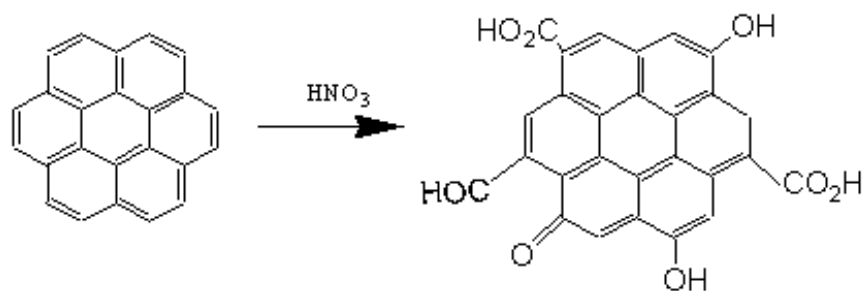


Рисунок 3 – Механизм образования функциональных групп

Дальнейшая цель работы – получение углепластиковых композитов из связующего на основе эпоксидных олигомеров, отвердителя полиэтиленполамина и пиролитических УНМ и изучение влияния УНМ на свойства полимер-композиционных материалов.

Прочность модифицированного полимера будет зависеть от прочности связи функциональных групп компонентов матрицы с поверхностью УНМ. При недостаточной прочности связей полимера с внедренными в их структуру УНМ при растяжении эти связи разрушатся раньше, чем остальной полимер, вследствие чего прочность материала снизится.

Характер распределения МУНТ в нанокompозитах с немодифицированными и модифицированными УНМ оценивали методом ПЭМ (рисунок 4).

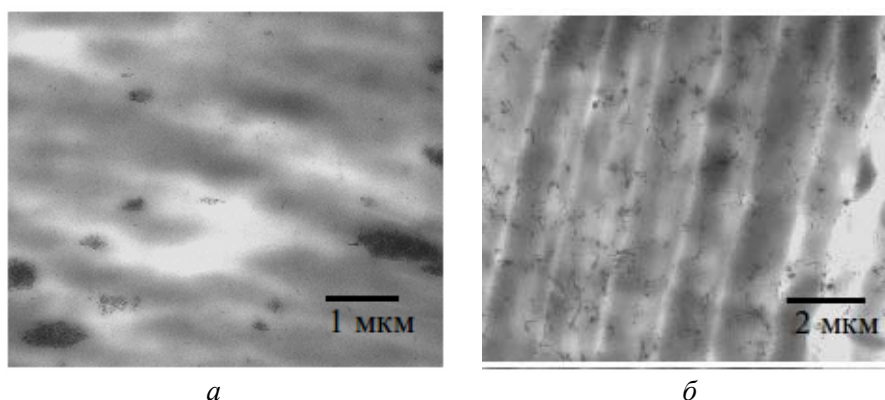


Рисунок 4 – ПЭМ фотографии нанокompозитов ЭС/УНМ: а – немодифицированные УНМ, б – модифицированные УНМ

Были исследованы прочностные свойства разных по составу композиционных материалов. В качестве добавок применялись УНМ-АК – УНМ обработанные азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ.

Наибольшее усиление полимеров наблюдается при модифицировании полимеров УНМ обработанными растворами азотной кислоты (рисунок 5, 6). Кислородсодержащие группы могут реагировать с различными реагентами и присоединять к УНМ множество других функциональных групп.

Функционализация позволяет разделить спутанные УНТ и играет важную роль при получении композитов, поскольку обеспечивает более сильное взаимодействие наполнителя с матрицей и, таким образом, улучшает механические свойства материала. Полимерная матрица присоединяется к модифицированным УНМ с образованием прочных ковалентных и водородных связей. Улучшение механических свойств при армировании полимерной матрицы механически прочными УНМ обусловлено их способностью воспринимать напряжения. При добавлении необработанных УНМ наблюдается уменьшение прочностных характеристик ПКМ, из-за того что УНМ образуют агломераты и распространяются неравномерно по образцу.

Таким образом, исследованы возможности использования УНМ, синтезированных пиролитическим методом, в качестве модификатора при создании новых ПКМ на основе эпоксидной смолы и углеродного армирующего наполнителя. Проведены углубленные материаловедческие исследования. Композиционные материалы, включающие в состав УНМ, демонстрируют интересные

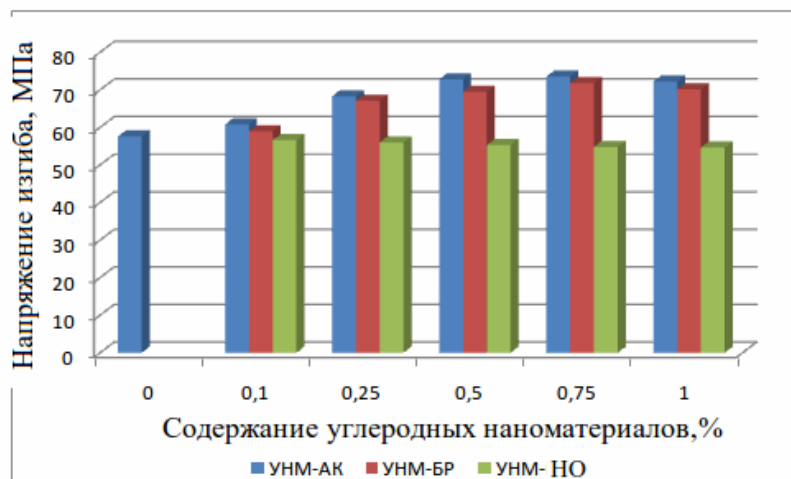


Рисунок 5 – Зависимость предела прочности при изгибе образцов ПКМ от содержания добавок углеродных наноматериалов: УНМ-АК – УНМ обработанные азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ

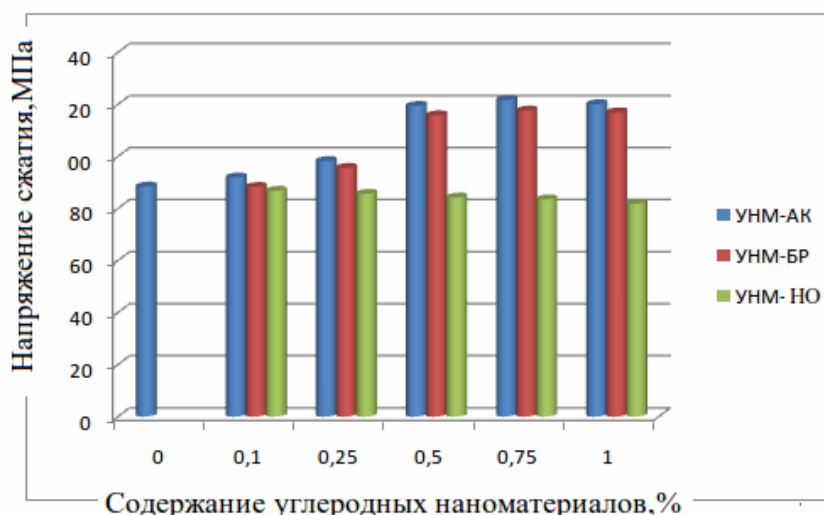


Рисунок 6 – Зависимость предела прочности при сжатии образцов ПКМ от содержания добавок углеродных наноматериалов: УНМ-АК – УНМ обработанные азотной кислотой, УНМ-БР – УНМ обработанные парами брома, УНМ-НО- необработанные УНМ

физико-механические свойства уже при малых концентрациях наполнителя (до 1 % масс.), что выгодно отличает материалы этого типа от «традиционных» композиционных материалов. Однако, несмотря на малое содержание наполнителя, у таких систем наблюдается увеличение электропроводности, повышение прочности, улучшение ряда других свойств. Установлено, что введение в качестве наполнителей УНМ обработанных азотной кислотой приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе на 28 %, при сжатии на 38 %.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Зубова Н.Г., Устинова Т.П. Исследование химической стойкости эпоксидных композитов на основе ПАН волокон // Мат-лы междунар. конф. «Пластмассы со специальными свойствами». – СПб: ЦОП «Профессия», 2011. – С. 280-282.
- 2 Dinistanova B.K., Ablayhanova N.T., Tanirbergenova S.K., Bijsenbaev M.A., Mansurov Z. A. Syntesis of carbon nanomaterials Abstract Book // 2nd QNano Integrating Conference «Quality in nanosafety assessment – driving best practice and innovation». – 2013. – P. 90.
- 3 Баннов А.Г., Варенцов В.К., Чуканов И.С., Городилова Е.В., Кувшинов Г.Г. Сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных нановолокон // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 1-9.

- 4 Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymercomposites // Carbon. – 2006. – Vol. 44, N 9. – P. 1624-1652.
- 5 Мақунин А.В., Бачурин К.Е., Воробьева Е.А., Сердюков А.А., Тимофеев М.А., Чеченин Н.Г. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 4. – С. 66-70.
- 6 Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. – Алматы: «XXI век», 2001. – 180 с.
- 7 Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лапидус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения // Химия твердого топлива. – 2000. – № 2. – С. 52-66.
- 8 Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites // Applied physics letters. – 2000. – Vol. 76. – P. 2868-2870.

REFERENCES

- 1 Zubova N.G., Ustinova T.P. Issledovanie himicheskoy stojkosti jepoksidnyh kompozitov na osnove PAN volokon. Mat-ly mezhdunar. konf. «Plastmassy so special'nymi svojstvami». SPb: COP «Professija», 2011. S. 280-282.
- 2 Dinistanova B.K., Ablayhanova N.T., Tanirbergenova S.K., Bijnenbaev M.A., Mansurov Z. A. Syntesis of carbon nanomaterials Abstract Book. 2nd QNano Integrating Conference «Quality in nanosafety assessment – driving best practice and innovation». 2013. P. 90.
- 3 Bannov A.G., Varencov V.K., Chukanov I.S., Gorodilova E.V., Kuvshinov G.G. Sravnitel'nyj analiz sposobov okislitel'noj modifikacii uglerodnyh nanovolokon. Fiziko-himija poverhnosti i zashhita materialov. 2012. T. 48, N 2. S. 1-9.
- 4 Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymercomposites. Carbon. 2006. Vol. 44, N 9. R. 1624-1652.
- 5 Makunin A.V., Bachurin K.E., Vorob'eva E.A., Serdjukov A.A., Timofeev M.A., Chechenin N.G. Morfologicheskie razlichija stroenija uglerodnyh nanostruktur, sintezirovannyh razlichnymi metodami. Fizika i himija obrabotki materialov. 2011. N 4. S. 66-70.
- 6 Mansurova R.M. Fiziko-himicheskie osnovy sinteza uglerodsoderzhashhih kompozicij. Almaty: «NNI vek», 2001. 180 s.
- 7 Francuzov V.K., Petrusenko A.P., Peshnev B.V., Lapidus A.L. Voloknistyj uglerod i oblasti ego tehničeskogo primenenija. Himija tverdogo topliva. 2000. N 2. S. 52-66.
- 8 Qian D., Dickey E., Andrews R., Rantell T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. Applied physics letters. 2000. Vol. 76. P. 2868-2870.

Резюме

Б. Қ. Діністанова, Ж. Ж. Сұлубеков, А. Ж. Жаленова, З. А. Мансуров

(Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Жану мәселелері институты, Алматы, Қазақстан)

ЭПОКСИДТІ ШАЙЫР НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕР-КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Ұсынылған мақалада эпоксидті шайыр негізіндегі полимер-композициялық материалдарды алудың физика-химиялық негіздері қарастырылған. Жұмыс барысында көміртекті наноматериалдар алынды және эпоксидті матрицамен әрекеттесуін арттыру үшін әртүрлі реагенттермен түрлендірілді. Наноматериалдарды эпоксидті матрицаға енгізу әдістемесі жасалды және композиттердің оңтайлы құрамдары анықталды. Көміртекті материалдардың полимер-композициялық материалдардың механикалық қасиеттеріне әсері зерттелді.

Тірек сөздер: көміртекті наноматериалдар, полимер-композициялық материалдар, эпоксидті шайыр, түрлендіру.

Summary

B. K. Dinistanova, Zh. Zh. Sulubekov, A. Zh. Zhalenova, Z. A. Mansurov

(Kazakh national university of a name of al-Farabi, Institute of problems of burning, Almaty, Kazakhstan)

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF RECEIVING POLIMER-KOMPOZITSIONNYH OF MATERIALS ON THE BASIS OF EPOXY

In presented article physical and chemical basics of receiving polymer - composite materials on the basis of epoxy are covered. During work nanomaterials were synthesized carbon and modified by various reagents for interaction increase with an epoxy matrix. The technique of introduction of nanomaterials in an epoxy matrix was developed and optimum structures polymer - composite materials are defined. Influences of carbon nanomaterials on mechanical properties of carbon fiber composites on the basis of epoxies are studied.

Keywords: carbon nanomaterials, polymer-composite materials, epoxy, the modification.

Поступила 01.04.2014г.

М. К. ДЖУНДИБАЕВ, В. А. КИМ, С. Х. КУДАРИНОВ,
Д. Г. БИВОЙНО, В. Г. РАЗДОБРЕЕВ, О. А. БОГОЯВЛЕНСКАЯ

(Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан)

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ВОЗДУХА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНОГО КОКСОВАНИЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО УГЛЯ

Аннотация. В работе представлены количественные зависимости технологических параметров процесса коксования от расхода воздуха. Приведены графики зависимости между технологическими параметрами процесса коксования и качественными характеристиками спецкокса.

Ключевые слова: термоокислительное коксование, спецкокс, скорость коксование, температура коксования.

Тірек сөздер: термототықтыра кокстеу, арнайы кокс, кокстеу жылдамдығы, кокстеу температурасы.

Keywords: thermo-oxidative coking, special coke, speed coking, coking temperature.

В Казахстане особое место занимают угли Шубаркольского месторождения. Их малая зольность, возможность добычи открытым способом, мощность пластов, минимальное содержание серы и фосфора [1] послужили причиной изыскания экономически выгодных способов их переработки в дефицитные специальные виды кокса. Высокое содержание летучих веществ в шубаркольском угле позволяет проводить процесс его коксования без внешнего обогрева способом термоокислительного коксования. Термоокислительное коксование осуществляется путем частичной газификации летучих компонентов угля на воздушном дутье методом автотермии. Тепловая энергия, требуемая для пиролиза угольной массы, выделяется непосредственно в слое угольной загрузки за счет селективного горения летучих веществ, при этом количество твердого углерода сохраняется неизменным и подвода внешнего тепла не требуется.

Задачей исследования являлось изучение количественной взаимосвязи между управляющими параметрами процесса (расхода угля и воздуха, температуры коксования) и качественными характеристиками спецкокса.

Эксперименты по коксованию шубаркольского угля проводились на установке периодического действия – шахтной печи (рисунок 1), моделирующей процесс термоокислительного коксования на цепной колосниковой решетке с различным расходом воздуха.

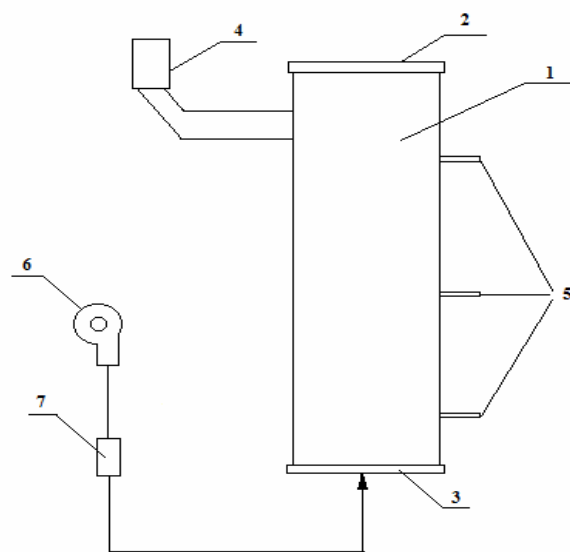


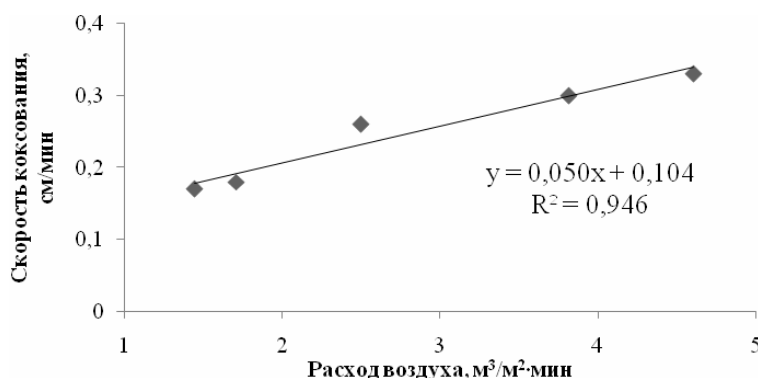
Рисунок 1 – Схема пилотной установки:
1 – шахтная печь; 2 – верхняя крышка;
3 – нижняя крышка; 4 – свеча; 5 – термодатчики;
6 – компрессор; 7 – расходомер

Объем печи составляет $0,030 \text{ м}^3$. В верхней части размещаются загрузочный люк и выпускной патрубок для отвода коксового газа. Средняя часть установки представляет собой цилиндр диаметром 220 мм и высотой 1000 мм, нижняя часть выполнена в виде усеченного конуса, в котором располагаются колосниковая решетка и тракт подачи воздушного дутья. Так как при термоокислительном коксовании угля на цепной колосниковой решетке максимальная высота слоя 300 мм, приняли эту величину постоянной. При высоте слоя угля 300 мм разовая загрузка угля в установку составляет 7,5–8,5 кг.

Одним из главных управляющих параметров процесса термоокислительного коксования является расход воздуха. В проведенных экспериментах расход воздуха варьировался в диапазоне от 1,44 до $4,60 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$. Исследования показали, что с увеличением расхода воздуха в указанном диапазоне скорость коксования возрастает от 0,17 до 0,33 см/мин.

Зависимость изменения скорости коксования от расхода воздуха приведена на рисунке 2.

Рисунок 2 –
Зависимость скорости
кокования от расхода воздуха



Увеличение скорости коксования объясняется ростом скорости взаимодействия горючих веществ с кислородом воздуха, уровень которого возрастает вместе с интенсивностью подачи воздуха на единицу площади поверхности слоя угольной загрузки.

В таблице приведены максимальные температуры в слое коксования при разном расходе воздуха. С увеличением расхода воздуха во фронте горения идет более интенсивное выделение летучих веществ угля и их сгорание. Вследствие этого повышается количество тепловой энергии и соответственно температуры, способствующей расширению фронта горения летучих веществ угля по высоте слоя. Максимальная температура в слое коксования достигается при наибольшем количестве тепла, выделившемся при сгорании летучих веществ в единицу времени.

Температура в слое коксования угля

Расход воздуха, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$	1,44	1,71	2,50	3,81	4,60
Максимальная температура в слое, °С	636	720	861	890	936

Таким образом, в процессе термоокислительного коксования на цепной колосниковой решетке температурный режим напрямую связан с долей сжигания летучих компонентов угля. Чем больше сгорает летучих компонентов угля в единицу времени, тем выше температура в слое коксования, при этом остаточное содержание летучих компонентов в спецкоксе снижается.

На вопрос о рациональном содержании летучих веществ в восстановителе для электротермических производств нет однозначного ответа. Использование углеродистых восстановителей с высоким остаточным выходом летучих веществ имеет ряд технологических преимуществ: низкая электропроводность, плохая графитизируемость и повышенная реакционная способность. Однако, повышенный выход летучих веществ в восстановителе ухудшает работу печи, вызывая спекание колошника и снижение его газопроницаемости.

Образцы спецкокса, полученные при разных температурных режимах, были проанализированы на остаточное содержание летучих компонентов. Количественную взаимосвязь между остаточным содержанием летучих веществ в спецкоксе от температуры в слое коксования отражает зависимость, показанная на рисунке 3. С увеличением температуры в слое коксования от 636 до 936°C остаточное содержание летучих веществ снижается с 4,91 до 2,0 %.

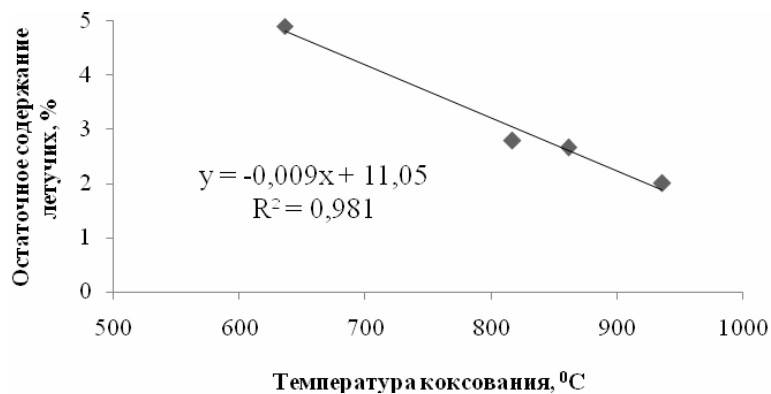


Рисунок 3 – Зависимость выхода летучих веществ спецкокса от температуры в слое коксования

От температуры в слое коксования также зависит один из важных показателей технологического процесса термоокислительного коксования угля – выход готового спецкокса (рисунок 4).

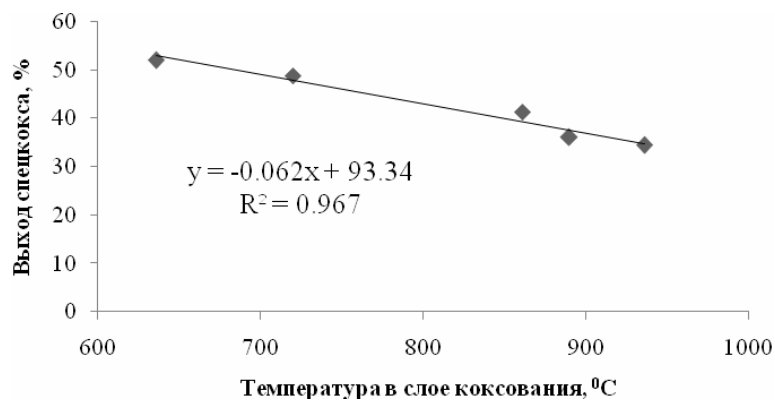


Рисунок 4 – Зависимость выхода готового спецкокса от температуры в слое коксования

Как показывает зависимость, представленная на рисунке 4, при низких температурах (636–720 °C) происходит частичная газификация угля с максимальным выходом твердого остатка (48,8–52%). При более высоких температурах (861–936°C) уменьшается остаточный выход летучих компонентов в спецкоксе и соответственно снижается выход готового спецкокса до 34,4%.

Проведен гранулометрический анализ спецкокса, полученного при разной скорости коксования. Графическая зависимость гранулометрического состава спецкокса от скорости коксования показана на рисунке 5.

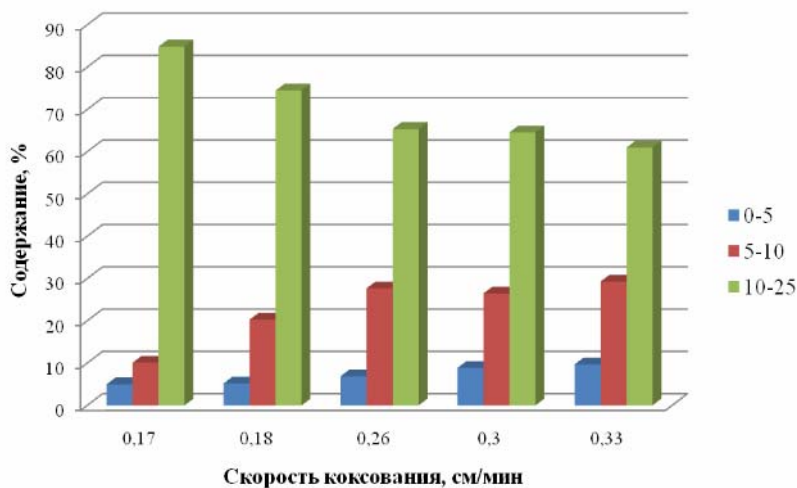


Рисунок 5 – Зависимость гранулометрического состава спецкокса от температуры коксования

Анализ гранулометрического состава спецкокса при разной скорости коксования показывает, что при коксовании исходного угля крупностью 5–40 мм в готовом спецкоксе полностью исчезают крупные куски (>25 мм), и появляется спецкокк класса менее 5 мм. С увеличением скорости коксования от 0,17 до 0,33 см/мин содержание спецкокса класса 0–5 мм повышается от 5 до 9,7 %. Это объясняется тем, что при термоокислительном коксовании длиннопламенного шубаркольского угля с повышением температуры увеличивается скорость выделения летучих компонентов, и в результате, идет процесс образования трещин в кусках угля. При небольшом физическом воздействии происходит разделение крупных кусков на более мелкие. Графическая интерпретация результатов гранулометрического анализа наглядно показывает превалирование класса 5–25 мм, причем большую часть составляет спецкокк класса 10–25 мм.

Таким образом, получены количественные зависимости технологических параметров процесса коксования от расхода воздуха. Установлено, что с увеличением расхода воздуха от 1,44 до 4,60 м³/м²·мин: возрастает скорость коксования с 0,17 до 0,33 см/мин; повышается температура в слое коксования с 636 до 936⁰С; снижается содержание летучих веществ с 4,91 до 2,0 %; уменьшается выход готового спецкокса от 52,0 до 34,4 %; повышается содержание спецкокса класса 0–5 мм от 5 до 9,7 %.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ким В.А., Ульева Г.А., Стенюшкин А.В. Исследование изменения пористости и структуры тела спецкокса от скорости нагрева // «Энергетика, телекоммуникации и высшее образование в современных условиях» 7-ая Юбилейная междунар. научно-технич. конф. – Алматы, 2010. – 245 с.
- 2 Мизин В.Г., Серов Г.В. Углеродистые восстановители для ферросплавов. – М.: Metallurgija, 1976.
- 3 Нефедов Ю.А., Шапиро Ф.Л., Соколовский И.Б., Макаров Г.Н., Букарева О.Ф. Оценка структуры восстановителей, полученных в кольцевой печи из слабоспекающихся газовых углей // Кокс и химия. – 1987. – № 7. – С. 28-30.

REFERENCES

- 1 Kim V.A., Uleva G.A., Stenjushkin A.V. *Issledovanie izmenenija poristosti i struktury tela speckoksa ot skorosti nagreva*. Jenergetika, telekommunikacii i vysshee obrazovanie v sovremennyh uslovijah: 7-aja Jubilejnaja mezhdunarodnaja nauchno-tehnicheskaja konferencija. Almaty, 2010. 245 s. (in Russ).
- 2 Mizin V.G., Serov G.V. *Uglerodistye vosstanoviteli dlja ferrosplavov*. M.: Metallurgija, 1976 (in Russ).
- 3 Nefedov Ju.A., Shapiro F.L., Sokolovskij I.B., Makarov G.N., Bukareva O.F. *Ocenka struktury vosstanovitelej, poluchennyh v kolcevoj pechi iz slabospekajushhihsja gazovyh uglej*. Koks i himija. 1987, N 7. S. 28-30 (in Russ).

Резюме

М. К. Жундібаев, В. А. Ким, С. Х. Кударинов, Д. Г. Бивойно, В. Г. Раздобреев, О. А. Богоявленская

(Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан)

ШҰБАРКӨЛ КӨМІРІН ТЕРМОТОТЫҚТЫРА КОКСТЕУ ҮРДІСІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІНЕ АУА ШЫҒЫНЫНЫҢ ӘСЕРІ

Жұмыста кокстеу үрдісі технологиялық параметрлерінің ауа шығынынан сандық тәуелділіктері көрсетілген. Кокстеу үрдісінің технологиялық параметрлері мен арнайы кокстың сапалық мінездемелері арасындағы тәуелділік графиктері келтірілген.

Тірек сөздер: термототықтыра кокстеу, арнайы кокс, кокстеу жылдамдығы, кокстеу температурасы.

Summary

M. K. Dzhundibaev, V. A. Kim, S. H. Kudarinov, D. G. Bivoyno, V. G. Razdobreev, O. A. Bogoyavlenskaya

(Chemical and Metallurgical Institute after name ZhAbisheva» Karaganda, Kazakhstan)

INFLUENCE FLOW OF AIR ON TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF PROCESS THERMOOXIDIZING COKING SHUBARKOL COAL

This paper presents the quantitative dependences technological parameters of process coking on air flow. Shows graphs dependence between technological parameters of process coking and quality characteristics of special coke.

Keywords: thermo-oxidative coking, special coke, speed coking, coking temperature.

Поступила 01.04.2014г.

А. С. СУГРАЛИНА, С. О. БАЙСАНОВ, В. В. ТОЛОКОННИКОВА, Г. И. НАРИКБАЕВА

(«Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева», Караганда, Казахстан)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СПЛАВА АЛЮМОСИЛИКОМАРГАНЦА С ПОЗИЦИИ КОНЦЕПЦИИ БЬЕРРУМА-ГУТТЕНГЕЙМА

Аннотация. В настоящей статье приведены результаты термодинамического анализа фазовых равновесий системы Si-Al-Mn. Показан характер поведения алюминия, кремния и марганца в алюмосилико-марганце применяемым для раскисления и легирования стали.

Ключевые слова: марганец, кремний, алюминий, алюмосиликомарганец, линии ликвидуса и солидуса, осмотический коэффициент Бьеррума-Гуттенгейма.

Тірек сөздер: марганец, кремний, алюминий, алюмосиликомарганец, солидус және ликвидус сызықтары, Бьеррум-Гуттенгейм осмотық коэффициенті.

Keywords: manganese, silicon, aluminum, aluminumsilicmanganese, liquidus and solidus lines, the osmotic coefficient of Bjerrum-Guggenheim.

Приоритетным направлением развития черной металлургии является увеличение производства высококачественного металла и металлопродукции нового сортамента. Известно, что существенное повышение качества стали можно обеспечить применением комплексных сплавов на основе алюминия, кремния и марганца, которые на стадии раскисления способствуют более глубокую очистку стали от кислорода и неметаллических включений.

Однако, производство и применение таких комплексных сплавов представляют собой сложную научно-техническую проблему. Во первых она связана с разработкой технологии их производства; во вторых с получением рациональных составов сплавов, обеспечивающих достаточное высокое сквозное извлечение активных элементов из сырья. В этой связи перспективным направлением развития ферросплавной промышленности Казахстана является разработка научных основ и технологии производства алюмосиликомарганца углеродотермическим способом с вовлечением в металлургический передел некондиционного сырья Казахстана.

Важное место в систематизации результатов измерений фазово-структурных свойств расплавов конкретной многокомпонентной системы занимают ее диаграммы фазового строения и состояния. Наличие диаграммы фазового строения позволяет без особого затруднения определить равновесные соотношения фаз в любой области рассматриваемой системы и для каждого ее политопа, и тем самым, осуществить дифференцированный подход в построении различных моделей поведения свойств расплавов, если известны параметры последних для индивидуальных веществ (соединений), расположенных на вершинах соответствующих политопов. Для выполнения данной задачи нами был проведен термодинамический – диаграммный анализ системы Fe-Al-Si-Mn.

При применении комплексного сплава алюмосиликомарганца, необходимого для раскисления и легирования стали возникает крайне острая проблема, а именно, как поведут себя в комплексе алюминий, кремний и марганец в этих сплавах. Не начнется ли образование прочных гетерополярных (ионных, ковалентных, металлических) связей алюминия, в расплавах систем Al-Si, Mn-Si и Al-Mn. Если они в соответствующих системах в области составов будут испытывать отрицательные отклонения от идеальности ($\Phi_i < 1$) и не склонны к образованию различных сложных ассоциатов, тогда препятствия к применению в металлургии алюмосиликомарганца в качестве раскислителя не будет.

Диаграмма состояния Si-Al-Mn представляет собой совокупность двойных соединений, обнаруживаемых в её бинарных системах Al-Si, Mn-Si, Al-Mn.

Система Al-Si. Диаграмме состояния Al-Si посвящено большое число исследований, обстоятельный обзор которых сделан в работе [1]. Это система относится к простому эвтектическому типу с небольшой растворимостью компонентов друг в друге в твердом состоянии. В сплавах данной системы существуют следующие области: область кристаллизаций α -Al и область кристаллизации β -Al.

Для получения данных о характере межчастичного взаимодействия в расплавах и вывода аналитических выражений линий ликвидус и солидус были обработаны экспериментальные данные с целью получения зависимостей Бьеррума-Гуггенгейма от отношения активности компонентов для жидких и твердых фаз идеального расплава. При обработке этих данных по специально составленной программе, использовали значения энтальпии и температуры плавления алюминия и кремния: $\Delta H_{m,Al} = 10505,464$ Дж/моль, ($T_{m,Al} = 933$ К), $\Delta H_{m,Si} = 50210$ Дж/моль ($T_{m,Si} = 1703$ К) [2]. В результате получены уравнения описывающие линии фазовых равновесий:

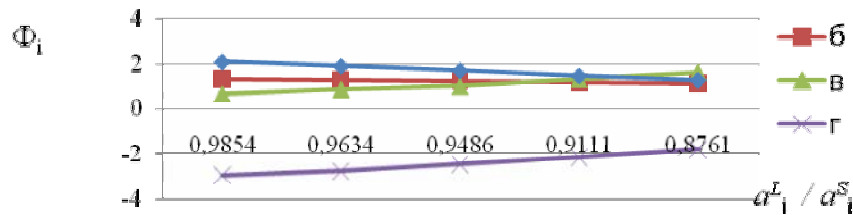
$$X_{Al}^L = \exp\left[\frac{10505,46}{8,3144} * \left(\frac{1}{933} - \frac{1}{T}\right) - \frac{0,7047 + 2,0548 * a_{Al}^L / a_{Al}^S}{1}\right]$$

$$X_{Al}^S = \exp\left[\frac{10505,46}{8,3144} * \left(\frac{1}{933} - \frac{1}{T}\right) * \left(\frac{1}{-0,7047 + 2,0548 * a_{Al}^L / a_{Al}^S} + \frac{1}{5,2088 + 7,3546 a_{Al}^L / a_{Al}^S}\right)\right]$$

$$X_{Si}^L = \exp\left[\frac{49798,6}{8,3144} * \left(\frac{1}{1703} - \frac{1}{T}\right) - \frac{2,8644 - 43,4157 * a_{Si}^L / a_{Si}^S}{1}\right]$$

$$X_{Si}^S = \exp\left[\frac{49798,6}{8,3144} * \left(\frac{1}{1703} - \frac{1}{T}\right) * \left(\frac{1}{2,8644 - 43,4157 * a_{Si}^L / a_{Si}^S} - \frac{1}{-0,2899 - 52,2461 * a_{Si}^L / a_{Si}^S}\right)\right]$$

Как видно, на рисунке 1 все графики (для первого и второго компонента) прямолинейны, это говорит о присутствии в расплаве только частиц двух сортов, то есть Al и Si, а также о наличии только ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия между ними.



а - $\Phi'_{Al} = f(a_{Al}^L / a_{Al}^S)$; б - $\Phi''_{Al} = f(a_{Al}^L / a_{Al}^S)$; в - $\Phi''_{Si} = f(a_{Si}^L / a_{Si}^S)$; г - $\Phi'_{Si} = f(a_{Si}^L / a_{Si}^S)$

Рисунок 1 – Зависимость коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма Φ'_{Al} , Φ''_{Al} , Φ'_{Si} и Φ''_{Si} в системе от отношения активности системы Si и Al

В таблицах 1 и 2 приведен сравнительный анализ расчетных и опытных данных, который показывает хорошую сходимость опытных и расчетных данных, это говорит о том, что полученные уравнения идеально описывают линию ликвидуса и солидуса.

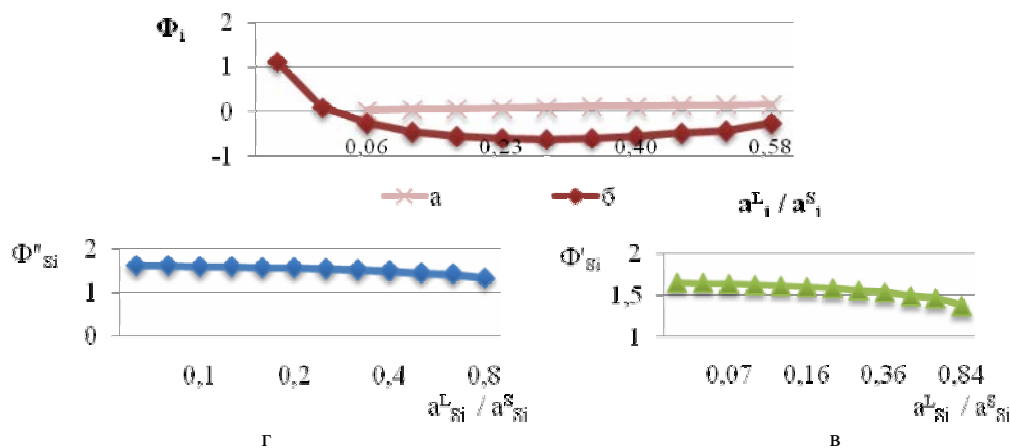
В области кристаллизации Si в системе Al-Si обнаруживается наличие тесной корреляционной связи между термодинамическими свойствами вдоль кривых моновариантного фазового равновесия. Эта связь проявляется в виде прямолинейной (рисунок 2 а, в, г) зависимости осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма кристаллизующегося компонента Φ_i от отношения его активности $a_{Al,i}^L / a_{Al,i}^S$ и $a_{Si,i}^L / a_{Si,i}^S$ в жидкой и твердой фазах.

Таблица 1 – Сравнительные опытные и расчетные данные для алюминия

$\Phi'_{Al,оп}$	$\Phi'_{Al,расч.}$	$X^S_{Al,оп.}$	$X^S_{Al,расч.}$	$\Phi''_{Al,оп}$	$\Phi''_{Al,расч.}$	$X^L_{Al,оп.}$	$X^L_{Al,расч.}$
2,0803	2,0387	0,9960	0,9961	1,3265	1,3202	0,9890	0,9889
1,8951	1,8766	0,9906	0,9907	1,2805	1,2749	0,9713	0,9712
1,6951	1,7677	0,9883	0,9875	1,2302	1,2445	0,9580	0,9585
1,4660	1,4922	0,9835	0,9828	1,1616	1,1675	0,9230	0,9234
1,2730	1,2348	0,9841	0,9865	1,1028	1,0956	0,8870	0,8863

Таблица 2 – Сравнительные опытные и расчетные данные для кремния

$\Phi''_{Si,оп.}$	$\Phi''_{Si,расч.}$	$X^L_{Si,оп.}$	$X^L_{Si,расч.}$	$\Phi'_{Si,оп.}$	$\Phi'_{Si,расч.}$	$X^S_{Si,оп.}$	$X^S_{Si,расч.}$
0,6590	0,6417	0,0110	0,0097	-2,9380	-2,9647	0,0040	0,0097
0,8672	0,8677	0,0287	0,0288	-2,7588	-2,6928	0,0094	0,0288
0,9945	1,0091	0,0420	0,0440	-2,4668	-2,5226	0,0117	0,0440
1,3041	1,3317	0,0770	0,0812	-2,1706	-2,1344	0,0165	0,0812
1,6187	1,5914	0,1130	0,1088	-1,7997	-1,8219	0,0159	0,1088



$$a - \Phi'_{Al} = f(a^L_{Al}/a^S_{Al}); \quad б - \Phi''_{Al} = f(a^L_{Al}/a^S_{Al}); \quad в - \Phi''_{Si} = f(a^L_{Si}/a^S_{Si}); \quad г - \Phi'_{Si} = f(a^L_{Si}/a^S_{Si})$$

Рисунок 2 – Зависимость коэффициента Бьеррума–Гуггенгейма Φ''_{Al} , Φ'_{Al} , Φ'_{Si} и Φ''_{Si} в системе от отношения активности системы Si и Al

На рисунке 2(б) показан слабо вогнутый ход кривой Φ''_{Al} . Учитывая, что коэффициент Бьеррума–Гуггенгейма характеризует степень отклонения энергетического состояния системы от идеального, можно сказать, что в области кристаллизации данной фазы в расплаве кроме ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия между частицами существуют и направленные связи между компонентами.

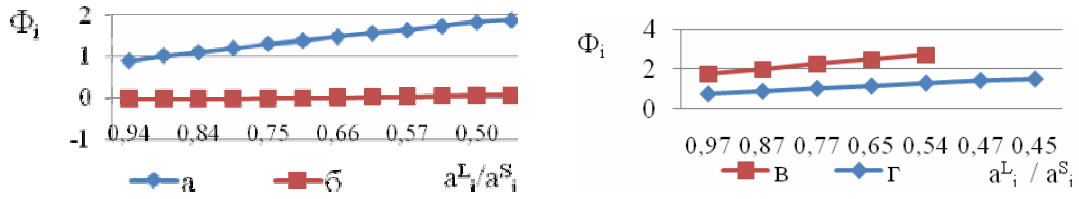
Система Mn–Si. Диаграмма состояния Mn–Si значима при оценке структуры ферросплавов и их температурных характеристик. В сплавах данной системы существуют следующие фазы: δ – Mn– фаза, Mn_6Si , Mn_9Si_2 , Mn_5Si_2 , Mn_5Si_3 , MnSi, $Mn_{11}Si_{19}$, и Si. Обширный обзор работ о влиянии кремния на $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения марганца сделан в работах [3, 4].

Используемые термодинамические данные при обработке линии фазовых равновесий равны: $T_{m,Mn} = 1519$ К, $\Delta H_{m,Mn} = 12049,92$ Дж/моль; $T_{m,Si} = 1703$ К, $\Delta H_{m,Si} = 50210$ Дж/моль [3].

Полученные данные по Φ'_i и Φ''_i были обработаны методом наименьших квадратов (таблица 3) и были рассчитаны линии ликвидуса и солидуса. Результаты указывают на хорошую сходимость опытных данных с расчетными и об этом же свидетельствуют коэффициенты корреляции для Φ'_i и Φ''_i (рисунок 3а и таблица 3).

Первичная область кристаллизации кремния простирается от 1450 °С до стабильной эвтектики 1445 °С. На рисунке 3а показаны зависимости коэффициента Бьеррума–Гуггенгейма от отношения активностей жидкой и твердой фазы для идеальной системы (уравнение Шредера–Ле–Шателье) для кремния и второго кристаллизующегося компонента марганца. Следует обратить внимание, что графики имеют практически строго прямолинейную зависимость, следовательно, можно говорить о структуре расплава, а именно, между кремнием и марганцем силы взаимодействия очень слабые и в расплаве присутствует Si и Mn.

Область кристаллизации конгруэнтного соединения MnSi при первичной обработке (расчет вели на базовую систему) дали явно выраженные выпуклые кривые зависимости $\Phi''_i = f(a^L_i/a^S_i)$, что



$$a - \Phi''_{Si} = f(a^L_{Si}/a^S_{Si}); \text{б} - \Phi''_{Mn} = f(a^L_{Mn}/a^S_{Mn}); \text{B} - \Phi''_{Mn-MnSi} = f(a^L_{MnSi}/a^S_{MnSi}); \text{Г} - \Phi''_{Si-MnSi} = f(a^L_{MnSi}/a^S_{MnSi}). \text{э}$$

Рисунок 3 – Зависимость коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма Φ''_{Si} , Φ''_{Mn} , $\Phi''_{Mn-MnSi}$, $\Phi''_{Si-MnSi}$ от отношения активности Mn-Si

Таблица 3 – Параметры зависимости Φ_i системы Mn-Si

Система	Область кристаллизации	Фаза (Φ' или Φ'')	Коэффициенты			Коэффициент корреляции	
			A	B	C	R	Δ
Mn-Si	Si	Si(Φ'')	2,8605	-2,1009	-	-0,999	-
		Mn(Φ'')	0,9391	-0,9419	-	-0,999	-
	SiMn	Si-MnSi (Φ'')	2,0712	-1,3511	-	0,9933	-
		Mn-MnSi(Φ'')	3,2281	-2,3123	-	0,9943	-
	Mn ₅ Si ₃	Si-Mn ₅ Si ₃ (Φ'')	0,0719	0,3848	-	0,9741	-
		Mn-Mn ₅ Si ₃ (Φ'')	1,0049	-0,9581	-	0,9913	-
	Mn ₃ Si	Mn ₃ Si(Φ'')	1,7766	-1,7598	-	-0,977	-
		Mn ₃ Si(Φ')	2,5199	-2,5036	-	-0,985	-
		Mn(Φ'')	7,0616	7,4636	-	0,9989	-
		Mn(Φ')	71,9654	87,8509	-	0,9787	-
	Mn ₉ Si ₂	Si(Φ'')	1,9079	-3,5376	-	0,9997	-
		Si(Φ')	75,4454	-235,581	-	0,9994	-
		Mn(Φ'')	0,1516	0,5615	-	0,9995	-
		Mn(Φ')	-223,023	263,5727	-	0,9955	-
β -Mn	Si(Φ'')	1,4356	-2,3085	-	0,9961	-	
	Si(Φ')	-29,2172	56,7953	-	0,9908	-	
	Mn(Φ'')	0,6199	0,2642	-	0,9994	-	
	Mn(Φ')	59,5029	-61,8465	-	0,9994	-	
δ -Mn	Si(Φ'')	1,1013	-1,6974	-	0,9492	-	
	Si(Φ')	-0,7752	0,6967	-	0,9452	-	
	Mn(Φ'')	-76,1757	81,6871	-	0,9983	-	
	Mn(Φ')	-102,411	109,6910	-	0,9978	-	

объясняется нами диссоциацией соединений MnSi (рисунок 3б). При перерасчете на частные системы Mn-MnSi и Si-MnSi графики Φ''_{MnSi} стали строго корреляционными (таблица 3).

Нетрудно получить уравнения линии ликвидус для каждой области, глядя на коэффициенты A и B в таблице 3. Например область кристаллизации δ -Mn можно представить в аналитическом виде

$$X_{Mn}^L = \exp\left[\frac{12049,92}{8,3144} * \left(\frac{1}{1519} - \frac{1}{T} \right) - \frac{76,1757 + 81,7671 * a_{Mn}^L / a_{Mn}^S}{-76,176 + 81,767 * a_{Mn}^L / a_{Mn}^S - 102,411 + 109,691 * a_{Mn}^L / a_{Mn}^S} \right]$$

$$X_{Mn}^S = \exp\left[\frac{12049,92}{8,3144} * \left(\frac{1}{1519} - \frac{1}{T} \right) * \left(\frac{1}{-76,176 + 81,767 * a_{Mn}^L / a_{Mn}^S} - \frac{1}{-102,411 + 109,691 * a_{Mn}^L / a_{Mn}^S} \right) \right]$$

Диаграмма состояния Mn-Si математическими выражениями описана полностью (таблица 3).

Система Al–Mn. В системе имеется эвтектика и несколько скрытых максимумов, относящихся к инконгруэнтным соединениям при температуре 695° – MnAl₆; 880° – MnAl₄; 985° – MnAl₃ и 1160° – MnAl. Эвтектика из алюминия и MnAl₆ наблюдается при 2%(вес.) Mn и температуре немного ниже температуры затвердевания алюминия.

Алюминий очень незначительно растворяется в твердом состоянии в α-марганце, но обнаруживает заметную растворимость в β-, γ-, и δ-модификациях. Марганец добавляют к большинству промышленных сплавов алюминия, обычно в количествах не менее 1%.

При обработке этих данных по специально составленной программе, использовали значения энтальпии и температуры плавления марганца и алюминия ΔH_{m,Mn} = 12049,92 Дж/моль, T_{m,Mn} = 1519 K, ΔH_{m,Al} = 10505 Дж/моль, T_{m,Al} = 933K [5, 6].

Результаты обработки исходных данных для области кристаллизации δ–Mn в системе Mn–Al приведены в таблице 4. Были получены уравнения с коэффициентом корреляции:

$$\begin{aligned} \Phi''_{Mn} &= -5,4430 + 4,7740 \cdot a^L_{Mn}/a^S_{Mn} & R_{xy} &= 0,9757 \\ \Phi'_{Mn} &= -14,1534 + 14,2496 \cdot a^L_{Mn}/a^S_{Mn} & R_{xy} &= 1 \\ \Phi''_{Al} &= 4,9294 - 2,9912 \cdot a^L_{Al}/a^S_{Al} & R_{xy} &= -0,9998 \\ \Phi'_{Al} &= 36,1263 - 21,6083 \cdot a^L_{Al}/a^S_{Al} & R_{xy} &= -0,9960 \end{aligned}$$

Таблица 4 – Результаты обработки исходных данных для области кристаллизации δ–Mn в системе Mn–Al

T, K	X ^L _{Mn}	X ^S _{Mn}	X ^L _{Al}	X ^S _{Al}	a ^L _{Mn} /a ^S _{Mn}	a ^L _{Al} /a ^S _{Al}	Φ ['] _{Mn,оп}	Φ ^{''} _{Mn,оп}	Φ ['] _{Al,оп}	Φ ^{''} _{Al,оп}
1561	0,862	0,862	0,1380	0,138	1,045	1,7243	0	-0,296	0	-0,275
1553	0,926	0,873	0,0740	0,127	1,038	1,7171	0,6250	-0,479	-1,001	-0,208
1543	0,951	0,900	0,0490	0,100	1,028	1,7081	0,5045	-0,553	-0,750	-0,178
1533	0,968	0,920	0,0320	0,080	1,019	1,6990	0,3669	-0,574	-0,578	-0,154
1523	0,985	0,945	0,0150	0,055	1,009	1,6898	0,2265	-0,622	-0,403	-0,125

Для области кристаллизации δ–Mn зависимости коэффициента Бьеррума–Гуггенгейма Φ[']_{Mn}, Φ^{''}_{Mn} и Φ[']_{Al}, Φ^{''}_{Al} от отношения a^L_{Mn,id}/a^S_{Mn,id} и a^L_{Al,id}/a^S_{Al,id} приведены на рисунке 4 (а–г) из которого нетрудно убедиться, что идеальная корреляция дает превосходную сходимость экспериментальных данных с расчетными.



$$а - \Phi''_{Mn} = f(a^L_{Mn}/a^S_{Mn}); б - \Phi'_{Al} = f(a^L_{Al}/a^S_{Al}); в - \Phi'_{Mn} = f(a^L_{Mn}/a^S_{Mn}); г - \Phi''_{Al} = f(a^L_{Al}/a^S_{Al})$$

Рисунок 4 – Зависимость коэффициента Бьеррума–Гуггенгейма Φ^{''}_{Mn}, Φ^{''}_{Al}, Φ[']_{Al} и Φ[']_{Mn} от отношения активности для системы Mn–Al

Вторая область кристаллизации δ–Mn в системе Mn–Al. Были получены уравнения с коэффициентом корреляции:

$$\begin{aligned} \Phi''_{Mn} &= 2,2495 - 2,2272 \cdot a^L_{Mn}/a^S_{Mn} & R_{xy} &= -0,9992 \\ \Phi'_{Mn} &= 6,4594 - 6,3086 \cdot a^L_{Mn}/a^S_{Mn} & R_{xy} &= -0,9996 \\ \Phi''_{Al} &= -1,2362 + 0,4784 \cdot a^L_{Al}/a^S_{Al} & R_{xy} &= 0,8502 \\ \Phi'_{Al} &= -6,7248 + 5,0991 \cdot a^L_{Al}/a^S_{Al} & R_{xy} &= 0,9192 \end{aligned}$$

Все графики как для первого так и для второго компонента—прямолинейны, это говорит о присутствии в расплаве только частиц двух сортов, т.е. Mn и Al, а также о наличии только ван-дер-ваальсовских сил взаимодействия между ними. Сравнительный анализ расчетных и опытных данных показал хорошую сходимость опытных и расчетных данных, значит полученные нами уравнения, приведенные выше, выбраны верно и идеально описывают линию ликвидуса и солидуса.

Для области кристаллизации инконгруэнтного соединения MnAl в системе Mn–Al обнаруживается наличие тесной корреляционной связи между термодинамическими свойствами вдоль кривых моновариантного фазового равновесия. Эта связь проявляется в виде прямолинейной зависимости осмотического коэффициента Бьеррума–Гуггенгейма кристаллизующегося компонента Φ_i от отношения его активности $a_{Mn,i}^L/a_{Mn,i}^S$ и $a_{Al,i}^L/a_{Al,i}^S$ в жидкой и твердой фазах в форме:

$$\begin{aligned} \Phi''_{Mn} &= 2,7879 - 2,4887 \cdot a_{Mn}^L/a_{Mn}^S & R_{xy} &= -0,9986 \\ \Phi'_{Mn} &= 7,9254 - 7,636 \cdot a_{Mn}^L/a_{Mn}^S & R_{xy} &= -0,9982 \\ \Phi''_{Al} &= -0,981 + 0,5042 \cdot a_{Al}^L/a_{Al}^S & R_{xy} &= 0,9078 \\ \Phi'_{Al} &= 3,9519 - 2,2601 \cdot a_{Al}^L/a_{Al}^S & R_{xy} &= -0,9242 \end{aligned}$$

Таким образом, выявлен прямолинейный характер изменения осмотических коэффициентов кристаллизующихся фаз (Φ_i) при математическом описании диаграмм состояния металлических систем Al–Si, Mn–Si, Al–Mn, указывающий на наличие в расплаве ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между частицами при изменении состава расплава вдоль линии ликвидуса от температуры плавления чистого компонента до эвтектики и показано что в данных системах коэффициент Бьеррума–Гуггенгейма испытывает положительное отклонения от идеальности ($\Phi_i < 1$) для алюминия. Данное обстоятельство является серьезным научным обоснованием целесообразности разработки составов и сплавов для получения Al–Si–Mn-сплавов. Использование этих сплавов при получении высоколиквидных рафинированных сортов ферромарганца кардинально изменяет существующий технологический процесс плавки этого металла. В шихте передельны дорогостоящий силикомарганец заменяется более дешевым алюмосиликомарганцем. В добавок Al, в последнем, существенно изменяет состав образующегося шлака при плавке рафинированных сортов ферромарганца, предотвращения его саморассыпания в порошок. Последнее является главным недостатком технологии производства указанного осебодефицитного сплава в мировой металлургии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Murray J.I., McAlister A.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1984. – Vol. 5, N 1. – P. 74-84, 89, 90.
- 2 Толоконникова В.В. Физико-химическое модели фазовых равновесий двойных систем на основе концепции Бьеррума–Гуггенгейма. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Караганда: ХМИ, 1995. – 155 с.
- 3 Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
- 4 Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – В 2-х т. – М.: Металлургия, 1962. – 1488 с.
- 5 Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
- 6 Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – В 2-х т. – М.: Физматиз, 1962. – 320 с.

REFERENCES

- 1 Murray J.I., McAlister A.J. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. **1984**. Vol. 5, N 1. P. 74-84, 89, 90.
- 2 Tolokonnikova V.V. *Fiziko-himicheskoe modeli fazovyh равновесий двойных систем на основе концепции B'erruma-Guggengejma*. Dis. ... kand. him. nauk: 02.00.04. Karaganda.: HMI, **1995**. 155 s.
- 3 Shank F.A. *Struktury dvojnyh splavov*. M.: Metallurgija, **1973**. 760 s.
- 4 Hansen M., Anderko K. *Struktura dvojnyh splavov*. V 2-h t. M.: Metallurgija, **1962**. 1488 s.
- 5 Kubashevski O. *Diagrammi sostoyaniya dvojnyh sistem na osnove zheleza*. Spravochnik. Per. s angl. M.: Metallurgiya, **1985**. 184 s.
- 6 Vol A.E. *Stroenie I svojstva dvojnyh metallicheskih sistem*. V 2-h t. M.: Fizmatiz, **1962**.

Резюме

А. С. Сүгірәлина, С. О. Байсанов, В. В. Толоконникова, Г. И. Нәрікбаева

(Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан)

БЪЕРРУМ-ГУГГЕНГЕЙМ КОНЦЕПЦИЯСЫ ТҮРҒЫСЫНАН АЛЮМОСИЛИКОМАРГАНЕЦ КЕШЕНДІ
БАЛҚЫМАСЫН АЛУДЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ БАҒАСЫ

Жұмыста Si-Al-Mn жүйесіндегі фазалық тепе-теңдікті термодинамикалық талдау нәтижелері ұсынылған. Және де болатты легіртуге және оттегісідендіруге қолданылатын алюмосиликомарганецтегі алюминий кремний және марганецтің өзгеру жайы көрсетілген.

Тірек сөздер: марганец, кремний, алюминий, алюмосиликомарганец, солидус және ликвидус сызықтары, Бьеррум-Гуггенгейм осмотық коэффициенті.

Summary

A. Sugralina, S. Baisanov, V. Tolokonnikova, G. Narikbaeva

(«Chemical and Metallurgical Institute named after Zh. Abishev», Karaganda, Kazakhstan)

THERMODYNAMIC EVALUATION OF OBTAINING COMPLEX ALLOY
OF ALUMINIUMSILICOMANGANESE POSITION WITH CONCEPT BJERRUM-GUGGENHEIM

In this article there are given the results of the thermodynamic analysis of the phase equilibria of the system Si-Al-Mn. The nature of behavior of aluminum, silicon and manganese in aluminumsilicomanganese used for deoxidation and alloying is shown.

Keywords: manganese, silicon, aluminum, aluminumsilicmanganese, liquidus and solidus lines, the osmotic coefficient of Bjerrum-Guggenheim.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 541.13

*Б. С. АБЖАЛОВ¹, Ә. Б. БАЕШОВ², С. А. ЖҰМАДІЛЛАЕВА¹,
М. О. АЛТЫНБЕКОВА¹, Р. С. АБЖАЛОВ¹, У. А. АБДУВАЛИЕВА²*

¹Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,

²«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

**КАЛИЙ НИТРАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ВИСМУТТЫҢ
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІН ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ
ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ ҚИСЫҚТАР ТҮСІРУ АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ**

Аннотация. Калий нитраты ерітіндісінде потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарды түсіру арқылы висмуттың электрохимиялық қасиеті зерттелді. Висмуттың электрототығу процесіне электролит концентрациясының, температураның және потенциал берілу жылдамдығының әсері зерттелді.

Тірек сөздер: висмут, потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар, электрохимия.

Ключевые слова: висмут, потенциодинамические поляризационные кривые, электрохимия.

Keywords: bismuth, potentiodynamic polarization curves, electrochemistry.

Поляризациялық қисықтар түсіру және олардың ерітінді құрамы мен температураға және басқа параметрлерге тәуелділігін зерттеу, электрод бетінде жүретін үдерістердің табиғаты туралы толық мәлімет алуға мүмкіндік береді [1]. Осыған орай, висмут электродының электрохимиялық қасиеті және тотығу-тотықсыздану реакцияларының жүру ерекшеліктерін зерттеу үшін потенциодинамикалық режимде циклді және анодты поляризациялық қисықтар түсірілді.

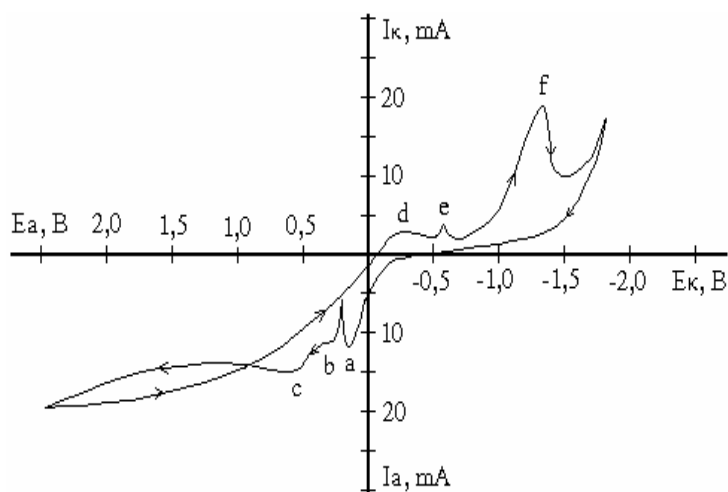
Висмуттың электрохимиялық қасиеті және тотығу реакцияларының жүру механизмдері СВА-1БМ потенциостатында, потенциодинамикалық режимде поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Негізгі поляризациялық қисықтар 10 мВ/с потенциал өзгеру жылдамдығымен түсірілді, ал қисықтарды жазу – Н307/1 маркалы планшетті қос координатты өздігінен жазатын потенциометрде іске асырылды. Зерттеу жұмыстарын тұрақты температурада жүргізу үшін ІТЖ-0-03 маркалы термостатпен жабдықталған арнайы ЯСЭ-2 маркалы электрохимиялық ұяшығы қолданылды. Салыстырмалы электрод қызметін күмісхлорлы ($E = +0,203$ В), көмекші электрод қызметін платина электроды атқарды және потенциалдардың мәндері күмісхлорлы электродына салыстырып келтірілді.

Калий нитраты ерітіндісінде висмут электродында жүретін үдерістердің ерекшелігін анықтау үшін потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар циклді режимде түсірілді. Висмут электродының 2 М KNO_3 ерітіндісіндегі циклді вольтамперограммасы алдыңғы қышқыл ерітінділерінде түсірілген қисықтардан айтарлықтай өзгешелігі бар [2-4]. Аталған жағдайда висмуттың электрохимиялық қасиетіне ерітіндінің бейтараптығы күшті әсер етеді. Поляризацияланбаған висмут электродының потенциалы $E = \text{«минус» } 0,318$ В. Бұл алдыңғы қышқыл ерітінділерінен потенциалдың үлкен мәнге теріс аумаққа ығысқанын білдіреді. Катодтық поляризациядан кейін стационарлы потенциал оң аумаққа ығысады. Висмут электродының бұл қасиеті бейтарап ортада жылдам пассивтелуіне байланысты. Катодтық потенциалдар аумағындағы тотықсыздану толқындарының және сутегінің бөлінуінің аса кернеулігі де үлкен мәнге теріс потенциалдар аумағына ығысады, «минус» 1,6 В потенциалдан бастап сутегі газы бөліне бастайды.

Висмуттың стандартты электродтық потенциалын ескере отырып, анод-катод циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығындағы металдың тотығу-тотықсыздану үдерістері келесі реакциялар бойынша жүретіндігі белгілі [5-7]:



Потенциалдың анод-катод циклдік полярограммасының анод бағытында үш толқын байқалады. Стандартты потенциалдар мәндеріне сәйкес тұжырым жасайтын болсақ, біріншісі (1-сурет, а – максимумы) 1-реакция бойынша үш валентті висмут ионының түзілуін сипаттайды және қосылыс висмут (III) оксинитраты түрінде тұнбаға түсе бастайды. Бірінші ток максимумының ток шамасының тежелуінен кейін 2-реакция бойынша висмут (II) тотығы түзіліп, электрод бетінің қарайғандығы байқалады (b – толқыны). Келесі үшінші толқын BiO_3 қосылысының түзілуімен байланысты (c – максимумы).



$KNO_3 = 2,0$ М; $V = 10$ мВ/с

1-сурет – Висмут электродының калий нитраты ерітіндісіндегі циклді анод-катод потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары

Анодтық потенциалдың жоғарғы мәндерінде тізбектен ток электрод-тотық-электролит арқылы өткен кезде оттегінің бөлінуінің аса кернеулігінің шамасы жоғары болғандықтан, оттегі газы бөлінбейді.

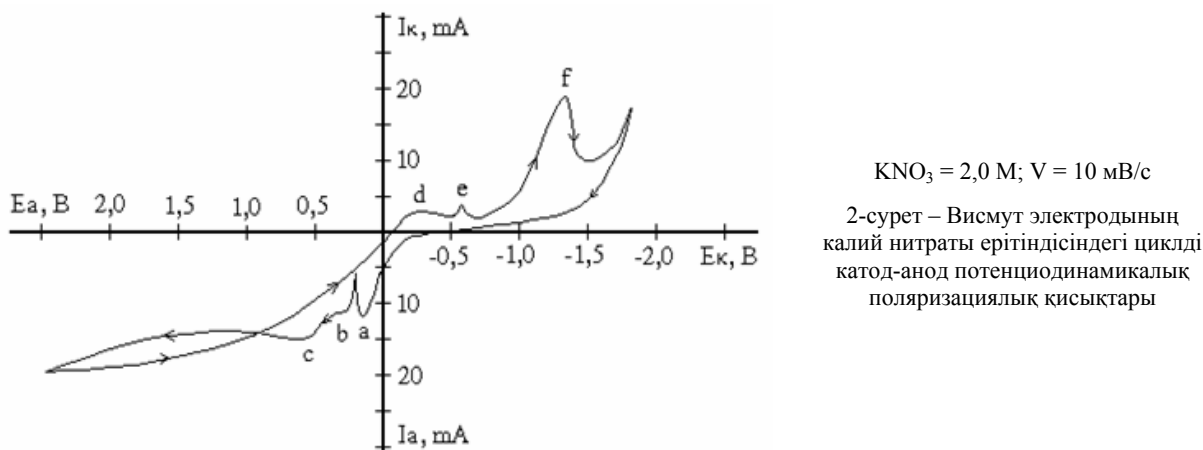
Потенциалды анодтан катодтық потенциалдар аумағына бағыттап ығыстырғанда да үш толқын байқалады. Стандартты электрод потенциалдарының мәндерін негізге алсақ, бірінші толқын (1-сурет, d – максимумы) висмут (III) тотығының тотықсыздануына сәйкес келеді. Катод бағытындағы екінші толқын висмут (II) тотығының тотықсыздануын (1-сурет, e – максимумы) өрнектейді. Ал одан кейінгі толқын төмендегі реакция бойынша аммиак газының бөлінуіне сәйкес келеді (1-сурет, f – максимумы) деп жорамалдауға болады:



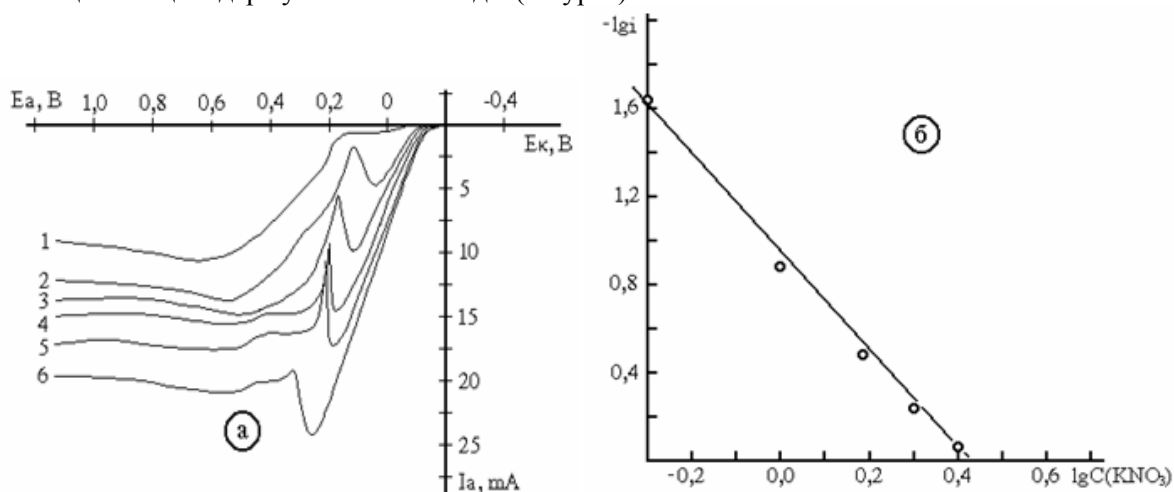
Потенциалдың минус 1,7 В-тан теріс потенциалдар аумағына ығысуы кезінде сутегі газы бөліне бастайды:



Циклді катод-анод поляризациялық қисығын түсіргенде (2-сурет) анод-катод цикліндегі негізгі тотығу-тотықсыздану үдерістері қайталанатын.



Калий нитратының концентрациясын арттыру, заңды түрде тотығу тогының биіктігін жоғарылатады, сонымен қатар электролит концентрациясының жоғарылауы ток максимумдарының потенциалы оң потенциалдар аумағына ығысады (3-сурет).

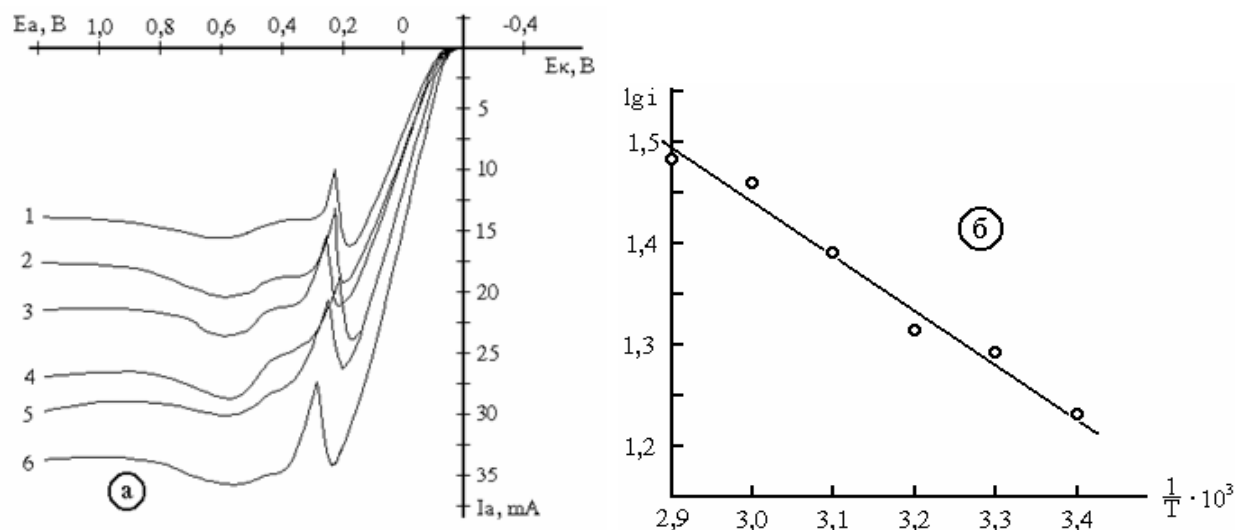


KNO₃, M: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5; 6 – 3,0

3-сурет – Калий нитратының әртүрлі концентрацияларында түсірілген висмут электродының анодтық поляризациялық қисықтары (а) және KNO₃ ерітіндісі концентрациясы мен шектелген ток биіктігі логарифмдерінің тәуелділігі (б)

Тәжірибе нәтижелері негізінде $\lg C(\text{KNO}_3)$ - $\lg i$ координатасында түсірілген тәуелділік – түзу сызықты (3-сурет, б). Осы тәуелділік бойынша есептелген реакция реті 0,76-ға тең.

Ерітінді температурасының жоғарылауымен висмуттың тотығу тогының биіктігі заңды түрде артады (4-сурет, а).

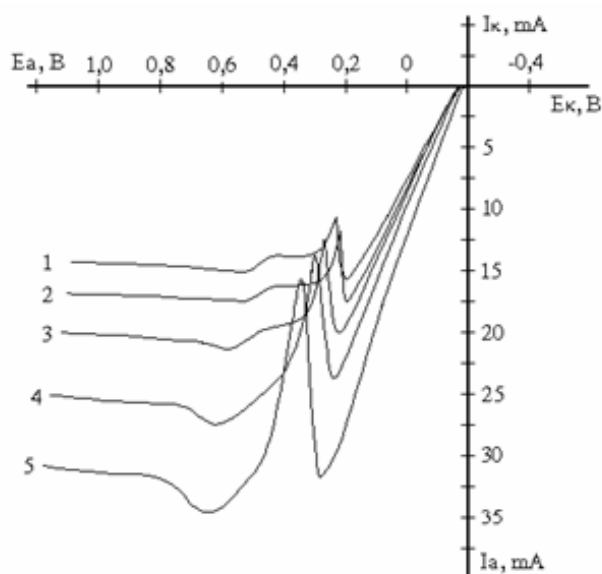


t , (°C): 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70; $C(\text{KNO}_3) = 2,0 \text{ M}$

4-сурет – Температураның әртүрлі мәндерінде түсірілген висмут электродындағы анодтық поляризациялық қисықтары (а) және ерітінді температурасы мен тотығу ток биіктігі логарифмдерінің тәуелділігі (б)

Температура-кинетикалық әдіспен анықталған активтендіру энергиясының мәні $\Delta E_1 = 0,1 \text{ В}$ үшін $9,38 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E_2 = 0,14$ үшін $9,46 \text{ кДж/моль}$, $\Delta E_3 = 0,18$ үшін $9,88 \text{ кДж/моль}$, ал орташа мәні $9,54 \text{ кДж/моль}$ шаманы құрады. Бұл жүріп жатқан электрохимиялық реакцияның диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетті.

Висмуттың анодтық тотығу қисықтарын 5-100 мВ/с интервал аралығында түсіргенде, потенциалдың берілу жылдамдығының жоғарылауымен ток максимумының биіктігі өсетіндігі және тотығу потенциалының оң потенциалдар аумағына ығысатынын көрсетті (5-сурет).



v , (mV/s): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100; $C(\text{KNO}_3) = 2,0 \text{ M}$

5-сурет – Әртүрлі потенциал берілу жылдамдықтарында түсірілген висмут электродындағы анодтық потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар

Мұндай потенциалдың берілу жылдамдығы мен шектік ток мөлшері арасындағы байланыстың пропорционалды түрде өсуі, тотығу реакциялары жылдамдығының артатынын және үдерістің диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Сонымен, вольтамперлік зерттеулер нәтижесінде электродтық үдерістерге потенциал берілу жылдамдығы, электролит концентрациясы мен температурасының әсерлері зерттелді. Электрод потенциалдарына байланысты висмуттың әртүрлі қосылыстар түзетіндігін көрсетті.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Химия, 1975. – 586 с.
- 2 Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплава на основе свинца. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1978.
- 3 Абжалов Б.С., Баешов А.Б., Мамырбекова А.К. Поведение висмута в серноокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестник Каз НУ им. аль-Фараби. – 2004. – № 1. – С. 91-94.
- 4 Баешов Ә.Б., Абжалов Б.С., Мамырбекова А.К., Баешова А.Қ. Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // ҚР ҰҒА Хабаршысы. – 2005. – № 4. – 57-60 б.
- 5 Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – Т. 3. – С. 742-743.
- 6 Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
- 7 Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – М.: Изд-во ИЛ, 1954. – 400 с.

REFERENCES

- 1 Antropov L.I. *M.: Himija*, **1975**, 586 (in Russ).
- 2 Dunaev Ju.D. *Alma-ata: Nauka KazSSR*, **1978** (in Russ).
- 3 Abzhalov B.S., Baeshov A.B., Mamyrbekova A.K. *Vestnik Kaz NU im. al'-Farabi*, **2004**, № 1, 91-94 (in Russ).
- 4 Baeshov A.B., Abzhalov B.S., Mamyrbekova A.K., Baeshova A.K. *Izvestija NAN RK*, **2005**, № 4, 57-60 (in Kaz).
- 5 Nikol'skiy V.P. *M.: Himija*, **1964**, Т. 3, 742-743 (in Russ).
- 6 A.M. Suhotina. *L.: Himija*, **1981**, 488 (in Russ).
- 7 Latimer V. *M.: Izd-vo IL*, **1954**, 400 (in Russ).

Резюме

Б. С. Абжалов¹, А. Б. Баешов², С. А. Жумадуллаева¹,
М. О. Алтынбекова¹, Р. С. Абжалов¹, У. А. Абдувалиева²

¹Международный казахско-турецкий университет им. Х. А. Ясави, Туркестан, Казахстан,

²АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВИСМУТА СНЯТИЕМ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ В РАСТВОРЕ НИТРАТА КАЛИЯ

Исследовано электрохимическое поведение висмута в растворе нитрата калия снятием потенциодинамических поляризационных кривых. Изучено влияние концентрации электролита, температуры, скорости развертки потенциала на процесс электроокисления висмута.

Ключевые слова: висмут, потенциодинамические поляризационные кривые, электрохимия.

Summary

B. S. Abzhalov¹, A. B. Bayeshov², S. A. Ghumadullayeva¹,
M. O. Altynbekova¹, R. S. Abzhalov¹, U. A. Abduvaliyeva²

¹International kazakh-turkish university by H. A. Yasavi, Turkestan, Kazakhstan,

²JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

RESEARCH OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF BISMUTH OF POTENTIODYNAMIC POLARIZATION CURVES IN SOLUTION OF POTASSIUM NITRATE

There was researched the electrochemical behaviour of bismuth of potentiodynamic polarization curves in solution of potassium nitrate. To study the effect of the main parameters electrolyte concentration solution temperature on electrode processes.

Keywords: bismuth, potentiodynamic polarization curves, electrochemistry.

Поступила 01.04.2014г.

М. Қ. АЛДАБЕРГЕНОВ, А. М. ЖАМАЛБАЕВА, Қ. М. КЕҢЕС

(Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан)

ПЬЕЗОЭЛЕКТРЛІК ҚАСИЕТІ БАР ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ СИНТЕЗІ

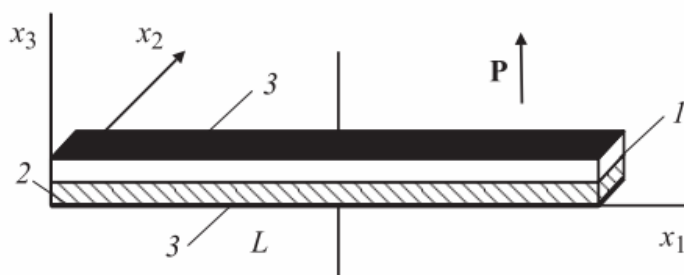
Аннотация. Жаңа құрамды композиционды пьезоэлектрлік қасиеті бар материалдардың синтезі жүргізіліп, олардың қай жағдайларда тұрақты құрылымдық күйлері түзілетіні және пьезоэлектрлік қасиеттерін сақтайтынын анықтау басты ұстанымыз болды. Өртүрлі төсеншелерде металдарды қабаттан-қабатқа магнетрондық тозаңдату және кейін оларды күйдіру әдісімен алынған қорғасын мен барий титанатының жұқа пленкаларының физика-химиялық қасиеттері мен олардың құрылыстық, фазалық құрамы зерттелді. Метал-сегнетоэлектрлік пленка-металл көпқабатты құрылымдардың негізгі параметрлерінің өзгерісін салыстыру жүргізілді. PbTiO_3 және BaTiO_3 пленкаларының стехиометриясы мен фазалық құрамы бойынша жақын қабаттардың құрылуына әкелетін жағдайлар анықталды. 750 К-нен төмен температураларда PbTiO_3 , BaTiO_3 құрамды тетрагоналды фазалардың кристалдық ультрадисперстік ұнтақтар синтезі мүмкін екені көрсетілді.

Тірек сөздер: пьезоэлектрика, поляризациялану, PbTiO_3 , BaTiO_3 .

Ключевые слова: пьезоэлектрика, поляризация, PbTiO_3 , BaTiO_3 .

Keywords: piezoelectric, polarization, PbTiO_3 , BaTiO_3 .

Пьезоэлектрлік материалдар техниканың әртүрлі саласында кеңінен қолданылуда. Оған мұндай басымдылық берілуі экологиялық тазалығы мен орналастыру жұмыстарының техникалық тұрғыдан жеңілділігімен түсіндіріледі. Қолданыстағы пьезоматериалдар сегнетоэлектрлік қасиеттеріне байланысты синтезделіп, алынған материалдар керамикалық құрылысты материал ретінде қолданылады. Пьезоэлектрлік материалдарды алу кезінде сонымен қатар құрылыстық өзгерістер енгізу процесінің де маңыздылығы жоғары. Пьезоматериалдың қабаттық құрылысы гетерогенді немесе комплексті болуы басым жағдайда ПЭК мәнінің жоғарылауына септігін тигізеді [1, 3].



1-сурет – Пьезоматериалдың құрылымдық көрінісі. Нұсқау белгі поляризациялану бағытын көрсетеді:

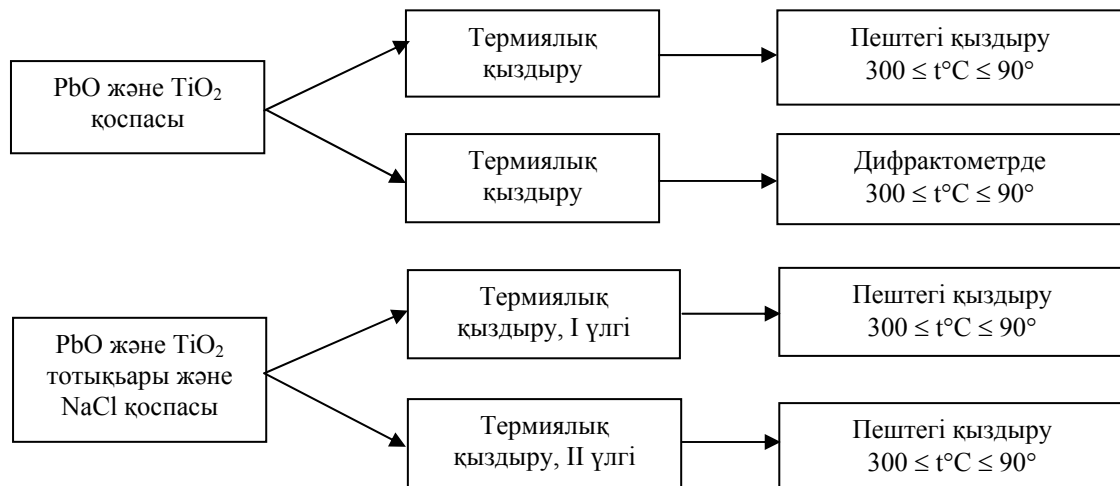
1 – пьезоэлектрлі материал, 2 – қосымша пьезоэлектрлік материал, 3 – байланыстырушы контактілер

Жұмыс барысында сонымен қатар кристалдық құрылымның жалпы сегнетоэлектрлік қасиетке әсері, синтезді жүргізуге әсер етуші факторлар қатастырылды.

Жұмыстың мақсаты – пьезоэлектрлік материалдарды синтездеу, құрылыстық және құрылымдық сипаттамаларын анықтау.

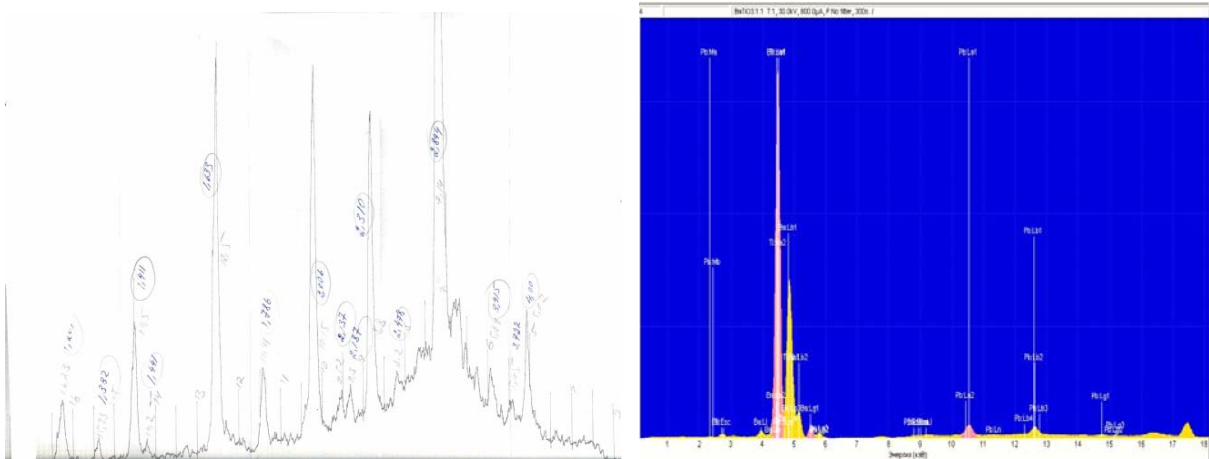
Зерттеу барысы мен нәтижелері

Синтез жүргізу кезінде әсер ететін факторларға қыздыру температурасы және қыздыруға кеткен уақыт жатады. Бұл кестеде тек қорғасын және барий титанаттарын (PbTiO_3 , BaTiO_3) синтездеу мүмкіндіктері көрсетілген. Екі синтез жағдайлары:



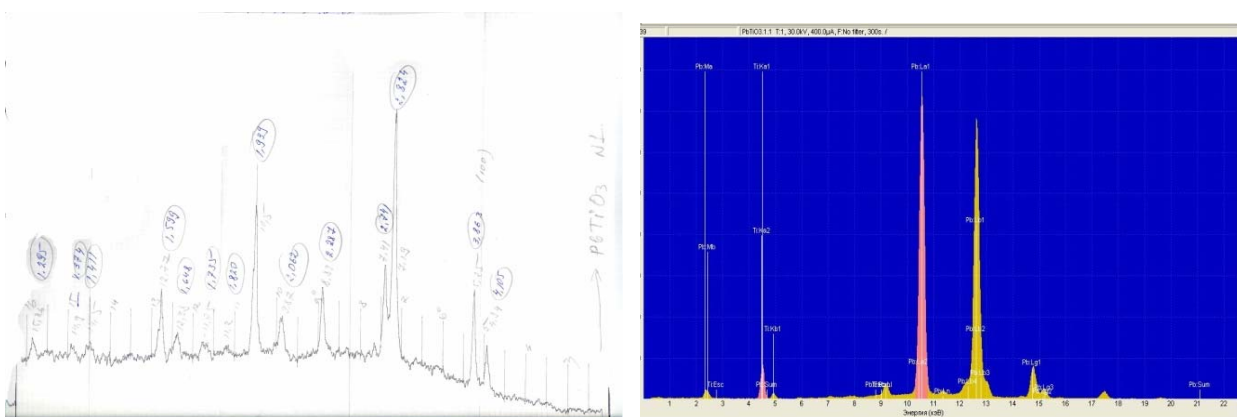
Синтездеуге алдын ала тазалығы жоғары қорғасын және титан тотықтарының қоспасы алынды. Олардың кристалдық құрылыстары мен сегнетоэлектрлік қасиеттерін өңдеу нәтижесінде бірнеше типті үлгілер алынды. Олардың ұнтақталу дәрежесі зерттеу жұмысын ары қарай жалғастыру үшін оңтайлы. Қыздыру процесі жоғарыдағы кестеде көрсетілгендей төрт түрлі жағдайда жүргізілді [3].

Алынған титанаттарға рентген-фазалық (РФА) және микроэлементтік талдау жүргізілді.



2-сурет – Синтезделген BaTiO₃ ұнтағының РФ және микроэлементтік талдау нәтижелері

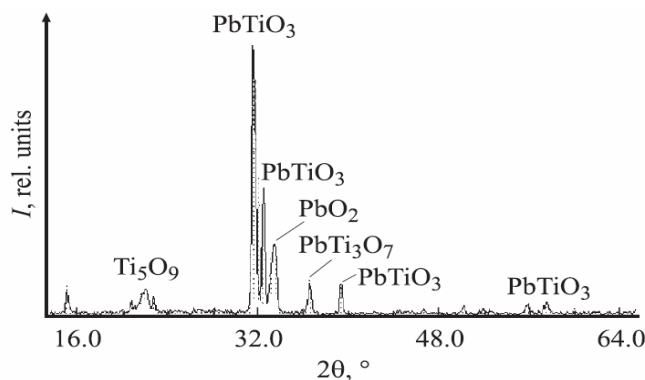
Барий титанатының кристалдық құрылымы мен құрам концентрациясы сақталған.



3-сурет – Синтезделген PbTiO₃ ұнтағының РФ және микроэлементтік талдау нәтижелері

Синтезделген материалдардың құрылымдық қасиеттері талқыланды. Олардың кристалдық құрылыстарының ерекшеліктері мен кристалды жағдайда екендігі анықталды. Бұл жұмыстың мақсатының бірі – таза құрамды пьезоэлектрлік материалдың синтезделгендігін көрсетеді.

Алынған ұнтақтар оның ішінде қорғасын титанаты (PbTiO_3) вакуумды не термиялық қыздыру арқылы контактілі жабынға шашырату арқылы отырғызылды. Отырғызу кезінде алынған жабынға дифрактограммалық талдау жүргізілді.



4-сурет – PbTiO_3 пленкасының жабын бетіндегі дифрактограммасы

Қорытынды. Зерттеу жұмысы нәтижесінде келесі тұжырымдамалар анықталды:

– Титанаттарды синтездеу барысында ортаның температурасы мен қосымша фаза түзуші фактордың әсері нақтыланды;

– Пьезоэлектрлік материалдарды отырғызу және қорытынды керамикалық не пластикалық пьезожабын алу үшін титанатты контактілі бетке орнату мүмкіндігі мен маңызын ескеру қажеттілігі көрсетілді. Яғни дифрактометрлік талдауға сүйену қажет;

– Жоғары тазалыққа ие титанаттар синтезі жүргізілді, оған қосымша элементтерді енгізу мүмкіндігін зерттеу бастама алды.

ӘДЕБИЕТ

1 Расторопов С.Б., Панич А.Е., Дробашева Т.И. Высокоанизотропные пьезокерамические материалы на основе титаната свинца для современной техники // «Строительство – 2011»: мат-лы Междун. науч.-практич. конф. – Ростов-на-Дону, апрель 2011 г. – Ростов-на-Дону, 2011. – С. 243-245.

2 Damjanovic D. Lead based piezoelectric materials // Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. – New York etc.: Springer, 2008. – P. 59-80.

3 Turik A.V., Topolov V.Yu., Chernobabov A.N., Domain-switching degree and field dependences of piezoelectric constants in ferroelectric ceramics // Electroceramics V: Proc. Intern. Conf. Electronic Ceramics and Applications (Aveiro, Portugal, Sept. 2–4, 1996). – Aveiro, 1996. – Book I. – P. 157-160.

REFERENCES

1 Rastropov S.B., Panish A.E., Drobashcheva T.I. Highly Anisotropic Piezoelectric materials based on lead titanate for modern technology. «Stroitelstva – 2011»: mat-ly Inter. science.-prac. confer. Rostov-na-Donu, april 2011. Rostov-na-Donu, 2011. С. 243-245.

2 Damjanovic D. Lead based piezoelectric materials. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. New York etc.: Springer, 2008. P. 59–80.

3 Turik A.V., Topolov V.Yu., Chernobabov A.N., Domain-switching degree and field dependences of piezoelectric constants in ferroelectric ceramics. Electroceramics V: Proc. Intern. Conf. Electronic Ceramics and Applications. Aveiro. Portugal, Sept. 2–4, 1996. Aveiro, 1996. Book I. P. 157-160.

Резюме

М. К. Алдабергенов, А. М. Жамалбаева, К. М. Кенес

(Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан)

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Главная задача была в создании новых композиционных пьезоэлектрических материалов, определение условий формирования стабильного структурного состояния и сохранность пьезоэлектрических свойств. В широком температурном интервале исследованы физико-химические свойства и фазовый состав тонких

пленок титаната свинца и бария, полученных на различных подложках методом послойного магнетронного распыления слоев металлов с последующим отжигом. Проведено сравнение поведения основных параметров многослойных структур металл-сегнетоэлектрическая пленка-металл. Установлены условия формирования слоев, приводящие к образованию близких по стехиометрии и фазовому составу пленок PbTiO_3 и BaTiO_3 . Показана возможность синтеза, при температурах ниже 750 К, кристаллических ультрадисперсных порошков тетрагональных фаз состава PbTiO_3 и BaTiO_3 .

Ключевые слова: пьезоэлектрика, поляризация, PbTiO_3 , BaTiO_3 .

Summary

M. K. Aldabergenov, A. M. Djamalbaeva, K. M. Kenes

(Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan)

SYNTHESIS PIEZOELECTRIC MATERIALS

The main task was to create new composite piezoelectric materials, to define conditions of formation of a stable structure and safety of the piezoelectric properties. It was investigated the physicochemical properties in a wide temperature range and phase composition of thin films of barium and plumbum titanate which obtained on different substrates by magnetron sputtering layering metal layers with subsequent annealing. It was carried out a comparison of the behavior of the main parameters of multilayer structures of metal-ferroelectric film-metal. It was established the conditions for the formation of layers, leading to the formation of similar stoichiometry and phase composition of the films PbTiO_3 and BaTiO_3 . It was shown the possibility of synthesis of crystalline ultrafine powders of tetragonal phases PbTiO_3 and BaTiO_3 at temperatures below 750 K.

Keywords: piezoelectric, polarization, PbTiO_3 , BaTiO_3 .

Поступила 01.04.2014г.

УДК 541.49/64

*А. К. ОСПАНОВА¹, В. НЕУДАЧИНА², Н. С. АШИМХАН¹,
Ж. К. КАИРБЕКОВ¹, Ж. Х. ТАШМУХАМБЕТОВА¹, В. В. СОКОЛОВА¹*

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
факультет химии и химической технологии, Алматы, Казахстан,
²Intertech trading corporation, Москва, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ В МУЛЬТИСЛОЯХ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ МЕТОДОМ РФЭС

Аннотация. Методом мультислойной сборки получены катализаторы на основе полиэлектролитов: полиэтиленмин-полиакриловая кислота, полиэтиленмин-гуминовая кислота с нанесенными в слои полимерных матриц ионов палладия. Исследована каталитическая активность мультислоев в процессе оксигенирования о-ксилола в органической среде в мягких условиях. Методом РФЭС исследована химическая природа ионов палладия на поверхности и внутри слоев полученных катализаторов.

Ключевые слова: мультислой, ионы палладия, катализатор, каталитическая активность, полиэлектролит.

Тірек сөздер: мультикабат, палладий ионы, катализатор, каталитикалық белсенділік, полиэлектролит

Keywords: multilayer, palladium ions, catalyst, catalytic activity, polyelectrolyte.

Важной прикладной задачей в современной химической технологии является получение катализаторов нового поколения с хорошими физико-химическими характеристиками. Основой таких катализаторов являются активные наночастицы металлов с переменной валентностью, инкорпорированные в полислои полимерных матриц, что повышает эффективность их использования, а также селективность [1-4]. Одним из простых способов создания таких пленок является метод

мультислоистой сборки, так называемый метод LBL [5-9], который позволяет получать ультратонкие пленки заданной толщины и состава из большого количества разнообразных систем. Сборка может проводиться на заряженной поверхности любой геометрии. При этом особый интерес вызывает целенаправленное связывание ионов переходных металлов с функциональными группами полимеров в мультислоях, что дает возможность для получения ультратонких пленок с контролируемой толщиной и поверхностью, обладающих особыми прикладными свойствами. Полученные таким образом гетерогенные катализаторы являются активными и селективными, а также могут быть многократно использованы в нескольких циклах жидкофазного окисления, что крайне важно с экономической и экологической точек зрения. Работы в этом направлении, несомненно, актуальны и имеют очевидную практическую значимость, однако поверхность и природа распределения наночастиц в мультислоях такого типа композитов мало исследованы. Знание этих характеристик необходимо для установления механизма каталитического действия. В данной статье приводятся результаты по исследованию природы распределения металла на поверхности и внутри слоев таких полимерных композитов методом РФЭС.

Методика эксперимента

Объектами исследования были следующие вещества: поли(этиленимин) (ПЭИ; Mw 65 Da), гуминовая кислота (ГК) из бурого угля месторождения Ой-Карагай, Казахстан (суммарное содержание кислых групп – 6,4 мг-экв/г, карбоксильных групп – 2,9 мг-экв/г, фенольных гидроксильных – 3,5 мг-экв/г, карбонильных групп – 1,45 мг-экв/г), поли(акриловая) кислота (ПАК; Mw 450 kDa), соляная кислота, гидроксид натрия, натрия тетрахлоропалладат(II), уксусная кислота фирмы Fluka.

Приготовление катализаторов

Нанесение слоев. Пластины из кремния и стекла погружали в концентрированную серную кислоту на 1 час, затем тщательно промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH. Далее пластины погружали в 0,25 М раствор NaOH, выдерживали в течение 10 мин, промывали обильным количеством воды и высушивали в токе азота. Нанесение мультислоев на поверхность пластин проводили с использованием растворов полиэлектролитов в буфере с концентрацией 0,3 мг/мл. Адсорбционное нанесение слоев поликатиона и полианиона на носитель проводили попеременно, выдерживанием в течение 10 минут в соответствующих растворах. Нанесение каждого слоя проводили с последующей промывкой пластин буферным раствором при том же значении pH. Затем полученные композиты на основе мультислоев, нанесенных на стекло, стабилизировали сшиванием в печи при температуре 125 °С в течение 1 часа. Количество слоев варьировали от 10 до 40.

Инкорпорирование катионов металлов в мультислои сополимера, нанесенного на стекло. Инкорпорирование катионов металлов в мультислои сополимера, нанесенного на стекло, осуществляли погружением образцов в водные растворы соответствующих солей металлов (0,05 моль/л Na_2PdCl_4) с заданными значениями pH (5,0; 8,5) и выдерживали в течение 12 часов. После насыщения мультислоев сополимера ионами металла их промывали растворителем.

Исследование поверхности катализаторов. Поверхность катализаторов была исследована Кристофером Диксом, специалистом по анализу поверхности Thermo Fisher Scientific на спектрометре K-ALPHA по следующей методике:

Образцы закреплялись на стандартный держатель прибора размером 60x60 мм при помощи проводящего углеродного скотча. Для распылительного профилирования использовалась стандартная ионная пушка EX06 с азимутальным вращением держателя.

Для проведения анализа при помощи РФЭС использовался источник монохроматического излучения с размером пятна 400 мкм.

Поскольку образцы обладали плохой проводимостью, для компенсации возникающей подзарядки использовалась стандартная система нейтрализации на основе низкоэнергетических электронов (ок. 0,1 эВ) и ионов.

Результаты и обсуждение

В современных теоретических и прикладных направлениях катализа все чаще применяют полимерметаллические комплексы в качестве катализаторов для окисления насыщенных и ненасыщенных углеводородов, спиртов и алкилбензолов, где в качестве окислителей используют кислород, перекись водорода, алкилгидропероксиды и другие окислители [10-12].

Известно, что силикаты (стекло) обладают механической прочностью и устойчивы к истиранию, что и делает возможным использование их в качестве носителя полимерметаллической активной фазы. Ионы Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) , Pd(II) , Pt(IV) образуют полимерметаллические комплексы с полиэлектролитами и обладают каталитической активностью в реакциях окисления алкилароматических, парафиновых углеводородов и восстановления угля. Ранее нами были исследованы процессы взаимодействия ионов каталитически активных металлов с полиэлектролитами различной химической природы и установлены оптимальные условия получения мультислоев с каталитической активностью [13]. Особый интерес представляет установление форм нахождения ионов металлов на поверхности таких мультислоев и их распределение внутри пленок. Одним из перспективных современных методов исследования природы поверхностей является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, который позволяет определять химическую природу не только ионов на поверхности твердой фазы, но и их распределения внутри композитных материалов, какими являются многослойные полимерные матрицы.

В связи с этим, представлялось возможным разработать полимерные композиции в виде многослойных материалов с участием полиэлектролитов и ионов активных металлов, в частности ионов палладия. Механизм инкорпорирования ионов металлов в пленки ПЭИ-ГК, ПЭИ-ПАК, закрепленные на стекле, представлен на примере системы Pd(II) /ПЭИ-ПАК в виде следующей схемы (рисунок 1).

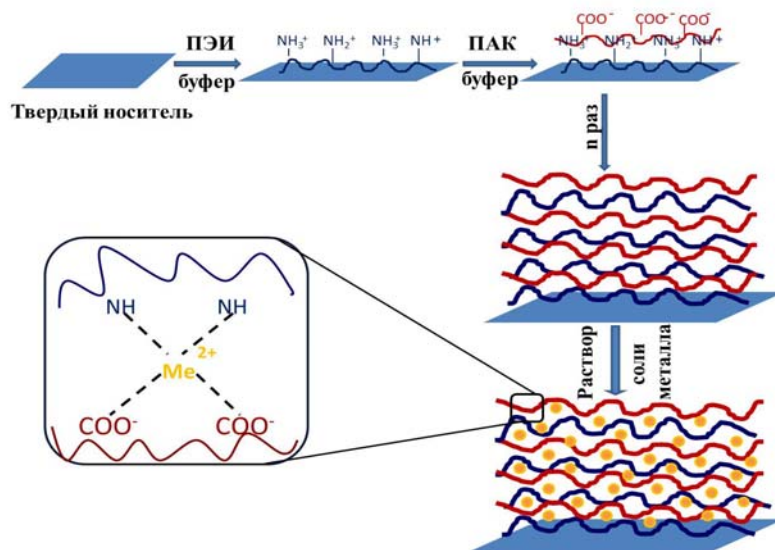


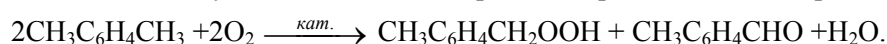
Рисунок 1 – Схема инкорпорирования катионов металла в мультислои сополимера, нанесенного на стекло

Для этого методом мультислоистой сборки были получены пленки с десятью, двадцатью, тридцатью и сорока слоями полиэлектролитов: ПЭИ и гуминовой кислоты, ПЭИ и ПАК, содержащие в своем составе ионы каталитически активных металлов. Основные физико-химические характеристики пленок, такие как толщина, шероховатость были изучены ранее и представлены в работе [13]. Как показали результаты этих исследований, наиболее активными были пленки на основе ПЭИ и ПАК, приготовленные нанесением при $\text{pH} = 8,5$ и $\text{pH} = 5,0$ и толщиной из сорока бислоев. Предварительные исследования каталитической активности таких металлосодержащих полимерных композитов в реакции жидкофазного окисления о-ксилола показали хорошие результаты. Наибольшую активность проявили образцы, обогащенные преимущественно ПЭИ ($\text{pH} = 8,5$).

Были исследованы системы $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})$ и $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ГК})$, закрепленные на стекле, как катализаторы окисления о-ксилола в органической среде в мягких условиях. Изучено влияние

массы катализатора, концентрации реагента, температуры (в интервале 333–348 К), парциального давления кислорода на процесс окисления в монометрической установке при атмосферном давлении. Определены оптимальные условия проведения процесса. Для процесса окисления о-ксилола с использованием композитного катализатора $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_n$ были определены оптимальная температура ($T = 348\text{K}$) и масса навески катализатора ($m_{\text{кат.}} = 0,5\text{ г}$). Установлено, что с увеличением исходного количества о-ксилола соответственно возрастает поглощение системой кислорода. Показано, что наибольшей каталитической активностью и возможностью неоднократного повторного использования обладает 40-слойный катализатор, для которого максимум скорости или активности $W_{\text{O}_2} = 2,6 \cdot 10^5$ моль/л·с. Повторное использование катализатора сопровождается постепенным снижением его активности.

Согласно данным ИКС-анализа в составе катализатора обнаружены полосы поглощения характерные для 1,2-замещенных производных ароматических углеводородов, С-Н групп ароматического кольца, пероксидных О-О и С-О-О групп, альдегидной группы С=О, связанной с ароматическим кольцом, а также метильных групп при ароматическом кольце (таблица 1). Проведенный анализ позволил предположить, что продуктами реакции окисления о-ксилола в жидкой фазе с использованием катализатора $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}/\text{стекло}$ при $T = 348\text{ K}$ и $P = 1\text{ атм.}$ являются гидропероксид о-ксилола и толуиловый альдегид. Уравнение реакции можно представить в виде:



Устойчивость слоев сополимера ПЭИ-ПАК к вымыванию с поверхности стекла была показана ранее в работе [13].

Таблица 1 – ИК-спектры катализата жидкофазного окисления о-ксилола на катализаторе $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ПАК})_{40}/\text{стекло}$ в оптимальном режиме ($T = 348\text{ K}$, $P = 1\text{ атм.}$)

Группа связи	Интенсивность полос поглощения	Интервалы полос поглощения, см^{-1}
$(-\text{CH})_{\text{ар}}$	$\nu_{\text{сл}}$	3066,4
(C_6H_6)	$\nu_{\text{пер.}}$	1600; 1501,9
1,2-замещенные $(-\text{CH})_{\text{ар}}$	$\delta_{\text{с}}$	748,2
$(\text{O}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{сл}}$	930,2
$(\text{C}-\text{O}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{сл}}$	1122,5
$(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{сл}}$	2720,0; 1678,6; 1637,0
$(-\text{CH}_3)_{\text{ар}}$	$\nu_{\text{с}}$	2952,0; 2863,0; 1444,7; 1423,9; 1377,2

Продуктами реакции окисления о-ксилола на катализаторе $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ГК})_{40}/\text{стекло}$ возможно также являются гидропероксид о-ксилола и толуиловый альдегид, о чем свидетельствуют данные ИКС-анализа (таблица 2). Не исключена возможность частичного вымывания ГК с поверхности стекла, о чем свидетельствует изменение окраски композитного катализатора и небольшое снижение активности при его повторном применении.

Таблица 2 – ИК-спектры катализата жидкофазного окисления о-ксилола на катализаторе $\text{Pd}^{2+}/(\text{ПЭИ-ГК})_{40}/\text{стекло}$ в оптимальном режиме ($T = 348\text{ K}$, $P = 1\text{ атм.}$)

Группа связи	Интенсивность полос поглощения	Интервалы полос поглощения, см^{-1}
$(-\text{CH})_{\text{ар}}$	$\nu_{\text{сл}}$	3066,4
(C_6H_6)	$\nu_{\text{пер.}}$	1616,3; 1449,9
1,2-замещенные $(-\text{CH})_{\text{ар}}$	$\delta_{\text{с}}$	758,6
$(\text{C}-\text{OH})$	$\delta_{\text{с}}$	1496,7; 1387,6; 1250
$(\text{C}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{с}}$	1496,7; 1387,6; 1250
$(\text{O}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{сл}}$	914,6
$(\text{C}-\text{O}-\text{O})_{\text{st}}$	$\nu_{\text{сл}}$	1117,3; 1044,5
$(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{сл}}$	2720,0; 1735,8; 1678,6
$(-\text{CH}_3)_{\text{ар}}$	$\nu_{\text{с}}$	2936,5; 2884,5; 1496,7; 1449,9; 1387,6

Так как распределение активного металла в слоях сополимера является неравномерным, а его форма нахождения и природа могут существенно влиять на активность, представляло интерес изучение поверхности исследуемых композитных катализаторов. Знание этих вопросов позволит правильно судить о механизме действия такого типа катализатора, а также целенаправленно создавать катализаторы с хорошими характеристиками. В связи с этим возникает необходимость более подробного исследования и анализа поверхности мультислоев. С этой целью нами была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На рисунке 2 представлен спектр РФЭС для системы (ПЭИ-ГК)₄₀ и данные элементного анализа. Результаты элементного анализа указывают на содержание палладия (II) в мультислойном катализаторе порядка 3,41 %.

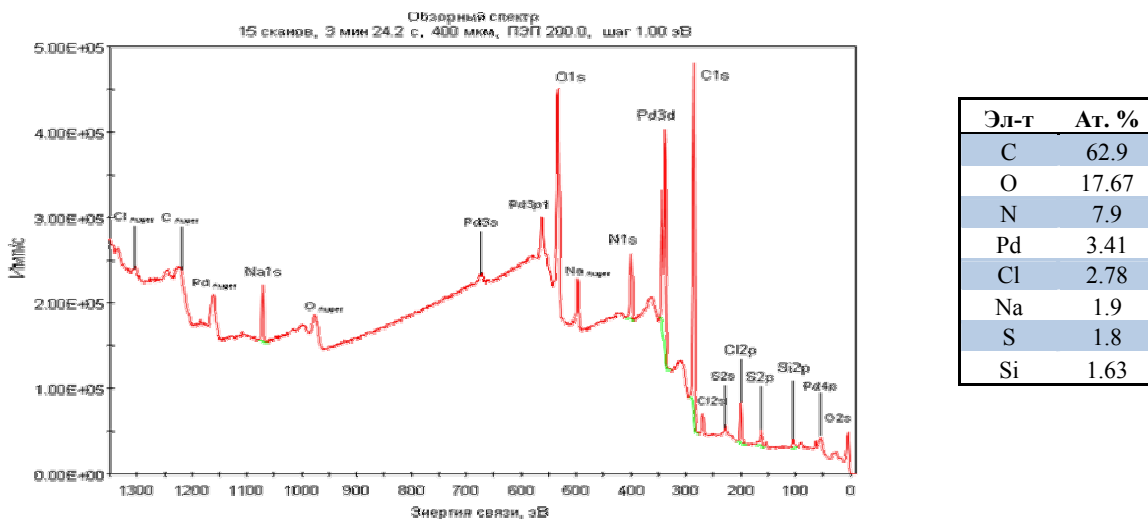


Рисунок 2 – Спектр РФЭС мультислойного катализатора (ПЭИ-ГК)₄₀

Более интересную информацию видно из анализа спектра РФЭС, указывающего на качественное содержание элементов в мультислоях полученного катализатора. Это прежде всего атомы компонентов, участвующих в мультисборке катализатора: углерод, кислород, азот, хлор-ионы, а также материалов подложки: ионы натрия, кремния, серы.

Из результатов РФЭС анализа видно, что ионы палладия, адсорбированные в мультислоях, имеют разную химическую природу, об этом особенно отчетливо свидетельствуют данные спектрального анализа форм нахождения ионов палладия и углерода, подробно представленные на рисунке 3.

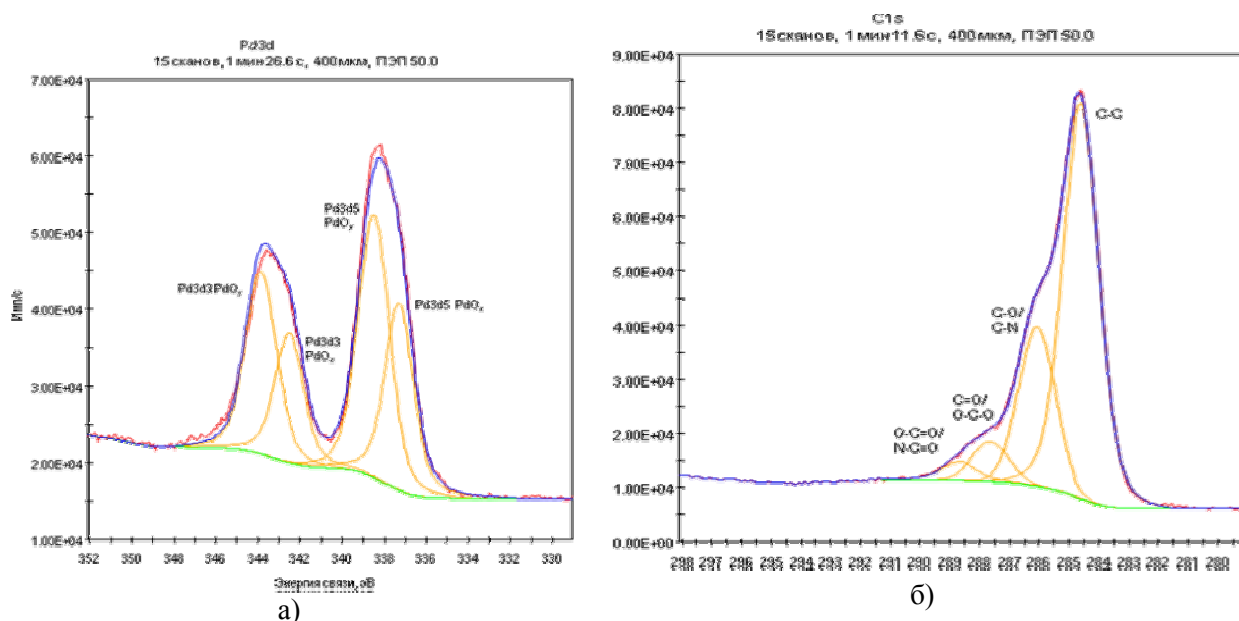


Рисунок 3 – Спектры РФЭС для ионов палладия (а) и углерода(б)

В полученном мультислойном катализаторе, вероятнее всего, природа ионов палладия разная, так как спектр (а) однозначно указывает на то что, природа химической связи этих ионов с реагентами полислоев может существенно отличаться. На это указывает неадекватное химическое состояние в спектре ионов палладия Pd 3d³ в связи PdO_y и Pd3d³ в связи PdO_x. Кроме того, кислородное окружение у атома палладия характеризуется Pd 3d⁵ в связи PdO_y и Pd 3d⁵ в связи PdO_x. Такое различие можно было бы ожидать, так как в составе гуминовых кислот содержатся наряду с ионами карбоксильных групп, еще и фенольные группы, которые могут потенциально конкурировать в процессах комплексообразования с ионами палладия. Кроме того, из литературы [14] известно, что многие ионы металлов при взаимодействии с гуминовыми кислотами образуют координационные связи, как с кислородом карбоксильных групп, так и с фенольными группами. Метод РФС только однозначно этот факт подтвердил. Анализ спектра (б) указывает на химическое состояние различных по своей природе химических связей атомов углерода в полимерных слоях. Это связи N-C=O, O-C=O, O-C-O, C=O, C-N-, C-O, C-C. Более подробную характеристику химического состояния ионов палладия в мультислоях можно увидеть из фрагмента общего спектра РФС на рисунке 4.

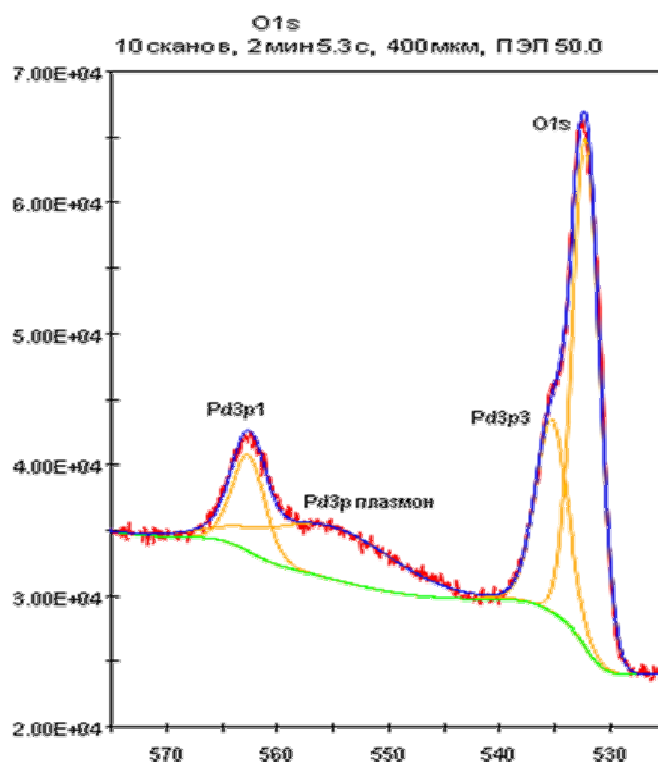


Рисунок 4 – Спектр РФС отдельного фрагмента химического состояния ионов палладия в мультислоях ПЭИ-ГК

В спектре РФС отдельного фрагмента для связи Pd-O имеются сигналы, характеризующие участие Pd 3p¹, Pd 3p³ и атома кислорода O 1s в образовании связей Pd-O. Такое химическое состояние ионов палладия в мультислоях указывает, скорее всего, на то, что адсорбированные ионы палладия участвуют в образовании координационных связей с полиэлектролитами, составляющими мультислой.

Аналогичные исследования были проведены с мультислоями, в которых в качестве полимерных матриц были использованы полиакриловая кислота и полиэтиленимин, с нанесенными на их поверхность ионами палладия, при различных значениях pH (рисунок 5).

Спектры системы Pd/(ПЭИ-ПАК)/стекло при разных значениях pH содержат качественную картину химического состояния элементов в мультислоях и количественно характеризуют их содержание. Из элементного анализа видно, что при pH = 5 содержание палладия больше, чем при pH = 8,5. Как и следовало ожидать, конкурентные взаимодействия ионов металлов с макромолекулами различной природы и/или с различной плотностью зарядов в ПЭМС будет очень сильно

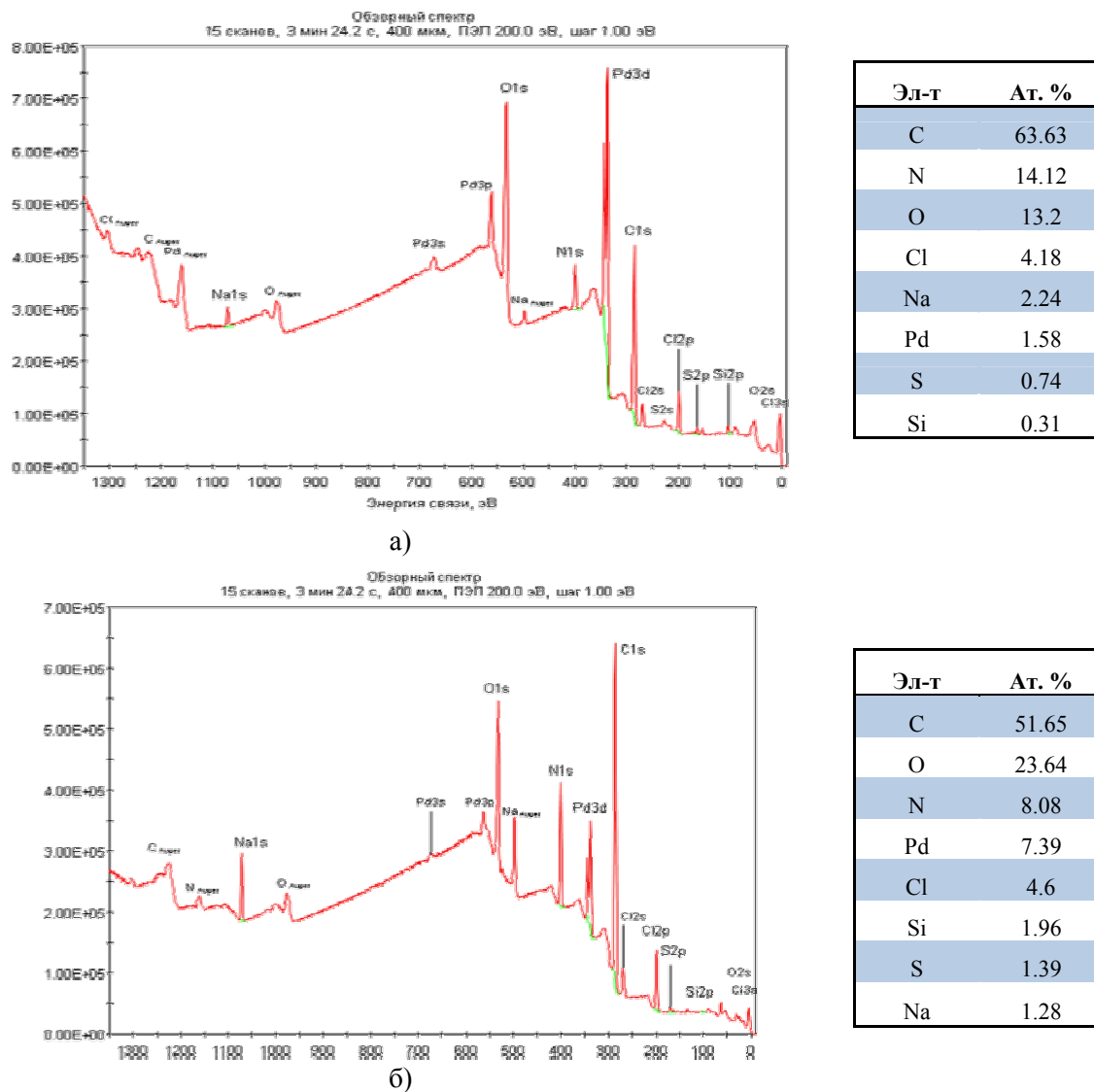


Рисунок 5 – Спектры РФС для систем Pd/(ПЭИ-ПАК)/стекло: (а) – рН=8,5; (б) – рН=5

зависеть от рН среды. Пленка ПЭИ/ПАК, нанесенная при рН = 5,0, содержит больше сегментов поликислоты и сравнительно большее количество свободных (не связанных с аминогруппой) карбоксильных групп в «петлистой» конформации поликислоты, чем аминогрупп ПЭИ [13].

В этом случае катионы металлов связываются предпочтительнее с карбоксильными группами [15, 16]. При рН = 8,5 полиакриловая кислота находится в полностью ионизированной форме и образует сильно сшитые и не доступные для связывания с Me^{2+} тонкие слои, в то время как ПЭИ будет иметь относительно небольшую плотность заряда и наносится толстыми слоями с «петлистой» конформацией, с содержанием свободных аминогрупп, способных координировать катионы металлов [13]. Надо отметить, что полиэтиленимин в этих условиях, как комплексобразующий лиганд более слабый, чем полиакриловая кислота и содержание ионов палладия при рН 8,5 будет меньше на поверхности мультислоев, чем при рН 5. При нейтральном рН оба полимера образуют тонкие высоко сшитые слои и пленку и, естественно, будут иметь наименьшее количество ионов палладия.

Из результатов спектров фрагментов РФЭС, касающихся химического состояния ионов палладия в мультислоях систем ПЭИ-ПАК видно, что их формы нахождения отличаются от химического состояния палладия в системе ПЭИ-ГК. На спектрах отчетливо прослеживается наличие $Pd\ 3d^3$ в PdO_x и $Pd\ 3d^5$ в PdO_2 , а также $Pd\ 3d^5$ в связи PdO_x и $Pd\ 3d^5$ в PdO_2 , рисунок 6, а. Сравнение спектров химического состояния ионов палладия в системах ПЭИ/-ГК и ПЭИ-ПАК подтверждает это предположение (рисунок 6, б).

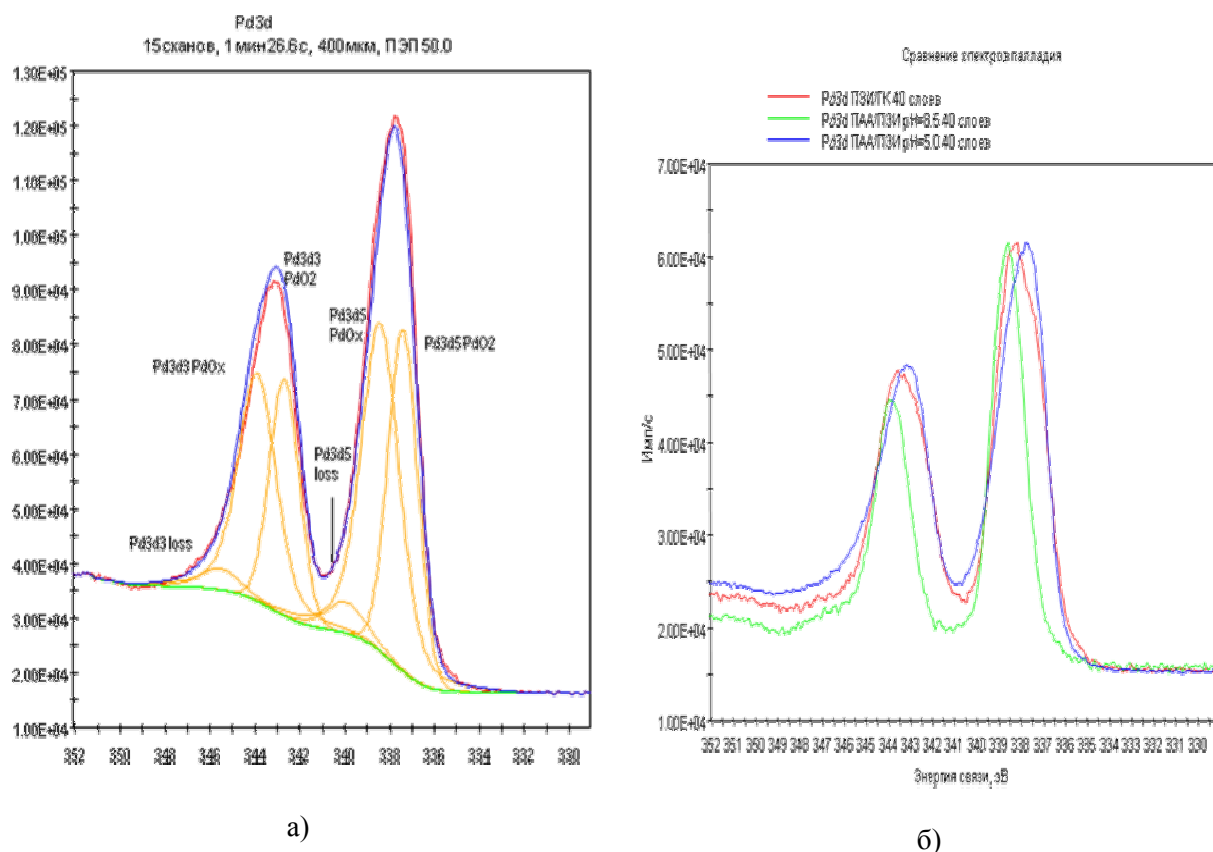


Рисунок 6 – Спектры фрагментов РФЭС, относящиеся к химическому состоянию ионов палладия в мультислоях, для систем Pd/(ПЭИ-ПАК)/стекло при pH=8,5 (а) и сравнительный спектр общего состояния ионов палладия в мультислоях (б)

Для образца ПЭИ-ПАК pH = 8.5 состояние палладия отлично от двух других образцов. В образце ПЭИ-ГК и ПЭИ-ПАК pH = 5.0 присутствует не менее двух различных состояний атомов палладия. Из этого следует, что как комплексообразователь палладий может вступать с функциональными группами реагентов полислоев по донорно-акцепторному механизму, но не исключено и образование электростатических и водородных связей с полиэлектролитами. Поэтому химическое состояние ионов палладия в мультислоях и на поверхности может быть разным

Одним из важных вопросов при анализе многослойных пленок является изучение поверхностного распределения ионов металлов в мультислоях. Особенно это важно при объяснении каталитической активности такого типа катализаторов. В связи с этим методом РФЭС была сделана попытка исследования распределения ионов палладия в синтезированных мультислоях. Был получен профиль концентраций для определения изменения концентрации элементов по толщине. Для получения равномерного дна кратера травления использовалось азимутальное вращение. Травление проводилось в моноатомном режиме при энергии 500 эВ. Для получения данных использовался режим «мгновенного снимка» и 128-канальный детектор спектрометра. Общая тенденция этих исследований показала рисунок 7, а,б что во всех образцах по мере движения вглубь значительно снижается концентрация палладия и углерода. Во всех образцах под поверхностной пленкой полимера/комплексов присутствует стекло (оксиды кремния, натрия, кальция).

Как показывают спектры РФЭС профиля концентраций химических элементов в пленках, во всех случаях максимальная концентрация ионов палладия сосредоточена на поверхности мультислов и при перемещении в сторону подложки концентрация этих ионов убывает, как и концентрация атомов азота и хлора. Это указывает на то, что с уменьшением слоев полимерных матриц уменьшается и содержание ионов палладия в бислоях пленок. Концентрация атомов кремния и кислорода (материал подложки) естественно растет при переходе от максимального слоя к поверхности носителя.

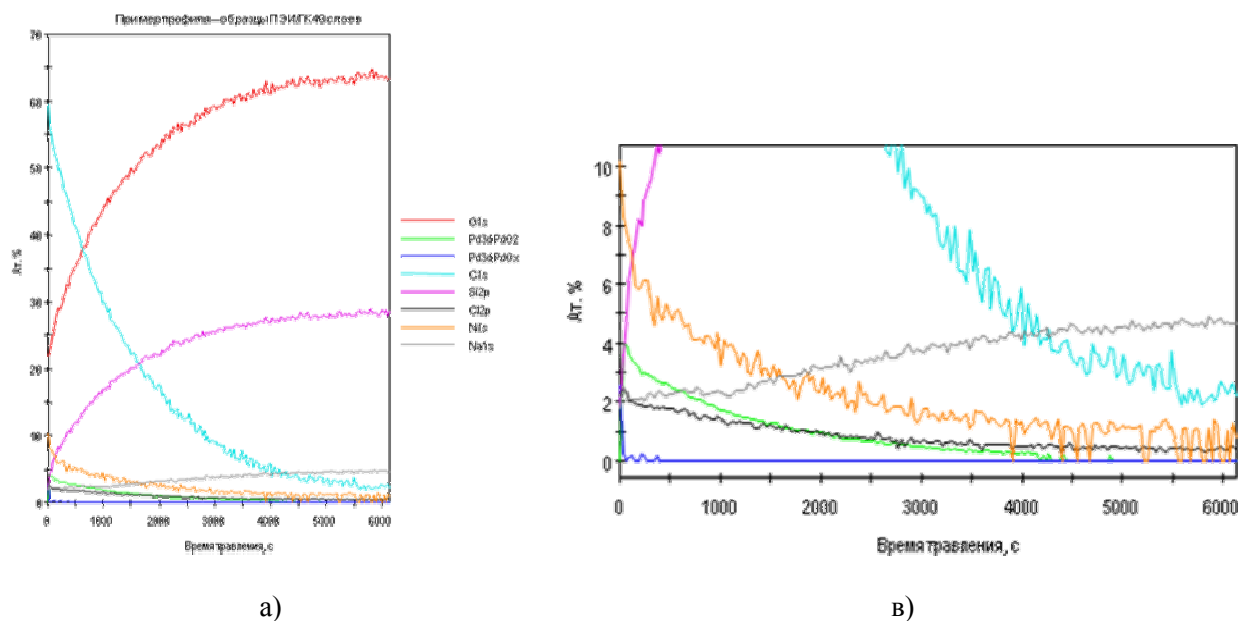


Рисунок 7 – Спектры РФЭС профиля концентраций элементов в сорокаслойных мультислоях Pd- ПЭИ-ГК(а) и Pd- ПЭИ-ПАК(в)

Использование метода Анализа основных компонентов (Principal Component Analysis, PCA) позволило установить, что концентрация различных видов атомов палладия с увеличением глубины уменьшается в спектрах по-разному. Скорость уменьшения концентрации палладия аналогична скорости уменьшения концентрации хлора. Следовательно, можно предположить, что некоторая часть ионов хлора связана с ионами палладия. Для образца Pd/(ПЭИ-ПАК)₄₀/стекло (pH = 5.0) сигнал углерода снижается быстрее всего, это дает возможность предположить, что образец имеет наименьшую толщину полимерного покрытия. Для образца Pd/(ПЭИ-ПАК)₄₀/стекло (pH = 8.5) сигнал углерода снижается медленнее всего, следовательно, можно предположить, что толщина полимерного покрытия для этого образца максимальна.

Таким образом, изучение и анализ поверхности мультислоев полученных катализаторов однозначно указывают на то, что химическая природа ионов палладия внутри и на поверхности слоев разная. Внутри слоев ионы палладия координационно связаны с функциональными группами полиэлектролитов, составляющие слой, а на поверхности мультислоев, вероятно, металл координирует с активными центрами верхнего слоя и с ионами хлора, которые заполняют свободные лигандные места у иона палладия в соответствии с его координационным числом. Каталитическими свойствами обладают, вероятно, разные формы палладия в разной степени, но конкретизировать какая форма ионов палладия обладает более выраженными свойствами сказать трудно.

Авторы выражают особую признательность компании INTERTECH TRADING CORPORATION за оказанную помощь при анализе поверхности мультислоев катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wang Y., Lee J.-K. Recyclable nanosize Pd catalyst generated in the multilayer polyelectrolyte films on the magnetic nanoparticlecore // Mol. Catal. – 2007. – Vol. 263. – P. 163-168.
- 2 McNamara C. A., Dixon M. J., Bradley M. Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports // Chem. Reviews. – 2002. – Vol. 102. – P. 275-300.
- 3 Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polymer supported organic catalysts // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103. – P. 3401-3429.
- 4 Fraile J. M., Mayoral J. A., Royo A. J., Salvador R. V., Altava B., Luis S. V., Burguete M. I. Supported chiral aminoalcohols and diols functionalized with aluminium and titanium as catalysts of Diels Alder reaction // Tetrahedron. – 1996. – Vol. 52. – P. 9853-9862.
- 5 Tieke B., Toutianoush A., Jin, W. Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-type complex salts // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 116. – P. 121-131.
- 6 Wang F., Wang J., Zhai Y., Li G., Li D., Dong, S. J. Layer-by-layer assembly of biologically inert inorganic ions/DNA multilayer films for tunable DNA release by chelation // Controlled Release. – 2008. – Vol. 132. – P. 65-73.

- 7 Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. Polyelectrolytemultilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticles composites. Controlling metal concentration and nanoparticle size // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – P. 3370-3375.
- 8 Generalova A.N., Oleinikov V.A., Zarifullina M.M., Lankina E.V., Sizova, S.V., Artemyev M.V., Zubov V.P. Optical sensing quantum dot-labeled polyacrolein particles prepared by layer-by-layer deposition technique // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 357. – P. 265-272.
- 9 Kotov N.A., Dekany I., Fendler J.H. Layer-by-layer selfassembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P. 13065-13069.
- 10 Sherrington David C. Polymer-supported metal complex oxidation catalysts // *Pure&appl. Chem.* – 1998. – Vol. 60. – P. 401-414.
- 11 Баландина Т.А., Ларина Т.Ю., Кузнецова Н.И., Бальжинимаяев Б.С. Медные катализаторы на основе стекловокнистых носителей для реакций окисления углеводородов с участием пероксида водорода // *Кинетика и катализ.* – 2008. – № 4. – С. 522-528.
- 12 D'bler C., Mehlretter G.M., Sundermeier U., Beller M. Dihydroxylation of olefins using air as the terminal oxidant // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2001. – Vol. 621, N 1-2. – P. 70-76.
- 13 Mentbayeva F., Ospanova A., Tashmuhambetova Zh., Sokolova V., Sukhishvili S. Polymer–Metal Complexes in Polyelectrolyte Multilayer Films as Catalysts for Oxidation of Toluene // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28. – P. 11948-11955.
- 14 Frank N. Grespilho, Valtencir Zukolotto, Jose R. Siqueira, IR., Carlos J.L. Cjstantino, Francisko C., Nart, Osvaldo N. Oliveira, JR. Immobilization of Humic Acid in nanostructured Layer-by-Layer Films for Sensing Applications // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39. – P. 5385-5389.
- 15 Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – P. 6610-6615.
- 16 Зезин А.Б., Кабанов Н.М., Корокин А.И., Рогочев В.Б. Исследование структура тройного полимерметаллического комплекса полиакриловая кислота-полиэтиленимин-медь(II) // *Высокомол. соед.* – 1979. – Т. А21, № 1. – С. 209-217.

REFERENCES

- 1 Wang Y. Lee J.-K. Recyclable nanosize Pd catalyst generated in the multilayer polyelectrolyte films on the magnetic nanoparticle core. *Mol. Catal.* **2007**. Vol. 263. P. 163-168.
- 2 McNamara C.A., Dixon M.J., Bradley M. Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports. *Chem. Reviews.* **2002**. Vol. 102. P. 275-300.
- 3 Benaglia M., Puglisi A., Cozzi F. Polymer supported organic catalysts. *Chem. Rev.* **2003**. Vol. 103. S. 3401-3429.
- 4 Fraile J.M., Mayoral J.A., Royo A.J., Salvador R.V., Altava B., Luis S. V., Burguete M. I. Supported chiral aminoalcohols and diols functionalized with aluminium and titanium as catalysts of Diels Alder reaction. *Tetrahedron.* **1996**. Vol. 52. P. 9853-9862.
- 5 Tieke B., Toutianoush A., Jin, W. Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-type complex salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**. Vol. 116. P. 121-131.
- 6 Wang F., Wang J., Zhai Y., Li G., Li D., Dong, S. J. Layer-by-layer assembly of biologically inert inorganic ions DNA multilayer films for tunable DNA release by chelation. *Controlled Release.* **2008**. Vol. 132. P. 65-73.
- 7 Wang T.C., Rubner M.F., Cohen R.E. Polyelectrolytemultilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticles composites. Controlling metal concentration and nanoparticle size. *Langmuir.* **2002** Vol. 18. P. 3370-3375.
- 8 Generalova A.N., Oleinikov V.A., Zarifullina M.M., Lankina E.V., Sizova, S.V., Artemyev M.V., Zubov V.P. Optical sensing quantum dot-labeled polyacrolein particles prepared by layer-by-layer deposition technique. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**. Vol. 357. P. 265-272.
- 9 Kotov N.A., Dekany I., Fendler J.H. Layer-by-layer selfassembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films. *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 13065-13069.
- 10 Sherrington David C. Polymer-supported metal complex oxidation catalysts. *Pure&appl. Chem.* **1998**. Vol. 60. P.401-414.
- 11 Balandina T.A., Larina T.Ju., Kuznecova N.I., Balzhinimayev B.S. Mednye katalizatory na osnove steklovoknistykh nositelej dlja reakcij okislenija uglevodorodov s uchastiem peroksida vodoroda. *Kinetika i kataliz.* **2008**. №4. P. 522-528. (in Russ)
- 12 D'bler C., Mehlretter G.M., Sundermeier U., Beller M. Dihydroxylation of olefins using air as the terminal oxidant. *Journal of Organometallic Chemistry.* **2001**. Vol. 621, N 1-2. P. 70-76.
- 13 Mentbayeva F., Ospanova A., Tashmuhambetova Zh., Sokolova V., Sukhishvili S. Polymer–Metal Complexes in Polyelectrolyte Multilayer Films as Catalysts for Oxidation of Toluene. *Langmuir.* **2012**. Vol. 28. P. 11948-11955.
- 14 Frank N. Grespilho, Valtencir Zukolotto, Jose R. Siqueira, IR., Carlos J.L. Cjstantino, Francisko C., Nart, Osvaldo N. Oliveira, JR. Immobilization of Humic Acid in nanostructured Layer-by-Layer Films for Sensing Applications. *Environ. Sci. Technol.* **2005**. Vol. 39. P. 5385-5389.
- 15 Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms. *Langmuir.* **2001**. Vol. 17. P. 6610-6615.
- 16 Zezin A.B., Kabanov N.M., Korokin A.I., Rogochev V.B. Issledovanie struktura trojnogo polimermetallicheskogo kompleksa poliakrilovaja kislota-polijetilenimin-med'(II). *Vysokomol. Soed.* **1979**. T. A21, №1. P. 209-217. (in Russ)

Резюме

Ә. К. Оспанова¹, В. Неудачина², Н. С. Әшімхан¹,
Ж. Қ. Қайырбеков¹, Ж. Х. Ташмұхамбетова¹, В. В. Соколова¹

(¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Химия және химиялық технология факультеті,
Алматы, Қазақстан,

²Intertech trading corporation, Москва, Ресей)

РФЭС ӘДІСІМЕН КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІ МУЛЬТИҚАБАТТАРДАҒЫ ПАЛЛАДИЙ ИОНЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ КҮЙІН ЗЕРТТЕУ

Мультиқабаттарды құрастыру әдісімен полиэтиленмин-полиакрил қышқылы, полиэтиленмин-гумин қышқылы полиэлектролиттер негізінде полимерлер матрицаларының қабаттарына палладий ионын жағу негізінде катализаторлар алынды. Мультиқабаттардың каталитикалық белсенділігі жұмсақ жағдайда органикалық ортада о-ксилолды тотықтыру процесінде зерттелді. РФЭС әдісімен палладий ионының алынған катализатор беттік және ішкі бикабаттарындағы химиялық табиғаты зерттелді.

Тірек сөздер: мультиқабат, палладий ионы, катализатор, каталитикалық белсенділік, полиэлектролит.

Summary

A. K. Ospanova¹, V. Neudachina², N. S. Ashymhan¹,
Zh. K. Kayrbekov¹, Zh. H. Tashmuhambetova¹, V. V. Sokolova¹

(¹Kazakh nationality university at. al-Faraby, chemistry and chemical technology faculty, Almaty, Kazakhstan,

²Intertech trading corporation, Moscow, Russian)

RESEARCH CHEMICAL STATUS PALLADIUM IONS IN MULTILAYERS WITH A CATALYTIC ACTIVITY BY XPS

The method of the multilayer build-based catalysts prepared polyelectrolytes: polyethyleneimine-polyacrylic acid, polyethyleneimine-humic acid from the layers deposited in the polymer matrix of palladium ions. The catalytic activity in the process of oxygenation of multilayers of o-xylene in an organic medium under mild conditions. Investigated by XPS chemical nature of palladium ions on the surface and inside the bilayers obtained catalysts.

Keywords: multilayer, palladium ions, catalyst, catalytic activity, polyelectrolyte.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 678.4.046

Г. З. ТУРЕБЕКОВА, Г. Ш. ХАНХОДЖАЕВА, М. Т. КАЛЬМЕНОВА,
А. С. НАУКЕНОВА, А. М. ДОСБАЕВА, Л. М. САТАЕВА

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, Шымкент, Казахстан)

ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ ТОКСИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Аннотация. В статье показаны возможности снижения выбросов токсических компонентов при производстве резиновых смесей. Предлагается использование в изолирующих составах в качестве ПАВ – новые водорастворимые полимеры, синтезированные из отходов производства химических волокон, а в качестве наполнителей – природный минерал – цеолит месторождений Казахстан.

Ключевые слова: резиновая смесь, цеолит, поверхностно-активные вещества, природный минерал, изолирующий состав.

Тірек сөздер: резеңкелі қоспа, цеолит, беттік белсенді заттар, табиғи минерал, оқшаулау құрамы.

Keywords: rubber mixture, zeolite, surface - active substances, natural mineral, insulating composition.

Современный характер научно-технического и социально-экономического развития способствует росту техногенной нагрузки на природную среду, ведущей к деградации экосистем и подрыву здоровья населения, чрезмерной эксплуатации природных ресурсов, загрязнению окружающей природной среды, накоплению и распространению промышленных отходов, содержащих различные токсичные соединения. Для снижения техногенной нагрузки на окружающую среду одним из перспективных путей является перестройка всего хозяйственного механизма на промышленных предприятиях. Важной сферой такой деятельности является сокращение попадания токсичных соединений отходов всех видов путем перехода на новые экологически приемлемые технологии. В данной работе акцент сделан не на очистку или утилизацию отходов резиновой промышленности, а на предотвращение их образования за счет использования экологически менее агрессивных и токсичных ингредиентов. Производство резин одна из самых сложных химико-технологически производств, где используется более тысячи наименований химических соединений. Это и сами ингредиенты резиновых смесей а также различные технические смеси (изолирующие составы, пропиточные составы и др.) используемые при производстве шин, поэтому в производстве образуется мелко дисперсная пыль со сложным химическим составом [1].

Структурные особенности пыли, образующиеся от белой сажи, заключаются в том, что на поверхности мельчайших частиц белой сажи имеются активные центры, способные вступать в химические реакцию с образованием экологически опасных веществ: кремниевой кислоты, жидкого стекла, кремнийорганических соединений и др. и полимеризоваться. Они подвергаются растворению, когда частицы SiO_2 попадают в организм животных и человека, и в результате взаимодействия с жидкостью, находящейся в организме, образует вышеупомянутые вредные вещества, вызывающие различные заболевания, в том числе силикоз. Поэтому замена белой сажи на природные минералы весьма актуальна с точки зрения экологичности производства снижения заболеваемости рабочих [2].

По результатам проведенных нами исследований можно сказать, что из природных минералов наиболее перспективно использование в резинах цеолита. Это объясняется тем, что цеолит благодаря своему химическому составу и структуре обладает уникальными свойствами: природные цеолиты являются пористыми кристаллами, их алюмосиликатный каркас пронизан регулярными полостями и каналами, в которых находятся катионы натрия, калия, лития кальция магния, бария и др. Практическое использование цеолитов основано на специфических особенностях в поведении этих минералов, обусловленных их кристаллохимическим строением и составом, а именно, соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе цеолита. Цеолиты являются уникальными адсорбентами.

При изготовлении резиновых смесей в подготовительном цехе для охлаждения, предохранения от преждевременного старения сырых резиновых смесей и улучшения технологических свойств используются изолирующие составы (таблица 1). В рецептуре изолирующих составов в качестве поверхностно-активных веществ используется «Прогресс», содержащий фосфатные соединения, которые токсичны и не разлагаются в природе [3, 4]. Вот эти самые ПАВ – самые опасные из всех химикатов, которые содержатся в изолирующих составах. Попадая в организм человека, они скапливаются в клетках и при определенной концентрации могут вызвать серьезные нарушения. Все это грозит не только распространенной сейчас аллергией, но и куда более серьезными проблемами вплоть до поражения мозга, печени, почек, легких.

Наличие фосфатных добавок в порошках усиливает токсические свойства ПАВ, веществ для вспенивания и смывания жира. Фосфаты создают условия для более интенсивного проникновения ПАВ через кожу, где они также всасываются в кровь и распространяются по организму. Это приводит к изменению физико-химических свойств крови и нарушению иммунитета. ПАВ также могут накапливаться в органах. К примеру, в мозге оседает 1,9% общего количества ПАВ, попавших на незащищенную кожу, в печени – 0,6% и так далее. Они действуют как яды: в легких вызывают гиперемии, эмфизему, в печени повреждают функцию клеток, что приводит к увеличению холестерина и усиливает явления атеросклероза в сосудах сердца и мозга, нарушают передачу нервных импульсов в центральной и периферической нервной системах. Поверхностно-активные вещества широко применяются в резиновой промышленности для активации наполнителей и предупреждения слипания резиновых смесей.

Предполагают, что эффективность действия ПАВ во многом зависит от их поверхностной активности гидрофильно-липофильного баланса, критической концентрации мицеллообразования, а также способности адсорбироваться и образовывать связи на границе раздела фаз.

Для снижения вредного влияния токсичных компонентов, в частности фосфатных ПАВ и белой сажи нами предлагается заменить их на более безопасные.

На Шымкентском шинном заводе (Экошина) для обработки резиновых смесей используется изолирующий состав ИС-21. Однако этот состав обладает повышенной пенообразующей способностью, не обеспечивает сохранность смесей без слипания в течение длительного времени, вызывает сильную коррозию металла из-за снижения pH среды при хранении. В изолирующем составе также содержится фосфатные ПАВ и тальк, который также экологически опасен и вызывает заболевания дыхательных путей и кожи у людей. К тому же в составе самой резиновой смеси содержится белая сажа, токсичность которой указана выше. Исходя из выше изложенного нами были проведены исследования по возможности замены этих токсических компонентов. В изолирующем составе предлагается заменить фосфатные ПАВ на ПАВ, синтезированного из отходов химических волокон (ТЭАПАН и МЭАПАН).

Исследования по возможности использования в основе изолирующих составов ПАВ ТЭАПАН и МЭАПАН дали положительные результаты.

Изолирующие составы готовили механическим перемешиванием в лабораторной электрической мешалке и обрабатывали ими образцы каркасных резиновых смесей на основе каучука СКИ-3-01. Сопротивление расслаиванию определили на разрывной машине РМИ-250.

Таблица 1 – Рецепты изолирующих составов

№	Наименование ингредиентов	Массовые доли, %		
		Прототип	1	2
1	2	3	7	12
1	ПАВ «Прогресс»	1,2	–	–
2	Бентонит	0,5	–	–
3	Карбоксимстилцеллюлоза	0,6	–	–
4	Тальк	18,0	–	–
5	Вода	79,7	80,15	80,55
6	ПАВ «ТЭАПАН»	–	1,15	1,45
7	ПАВ «МЭАПАН»	–	–	1,19
8	Цеолит	–	18,7	18,0

Пенообразующую способность состава определяли по разнице в высоте пены до и после встряхивания в горизонтальном положении исследуемого раствора ПАВ, находящегося в цилиндрическом стакане емкостью 250 мл.

Таблица 2 – Свойства изолирующих составов

Наименование показателей	Номера рецептов		
	Прототип	1	2
Пенообразование, мм ¹	17	6,5	6,8
Сопротивление расслаиванию сдублированных пластин, Н/м	178	100	90
pH, через 0 суток	8,7	10,0	10,5
6 суток	8,1	10,2	10,2
10 суток	7,8	9,9	10,1
14 суток	7,1	9,9	10,1

Таким образом, на основе предлагаемых ПАВ – «ТЭАПАН», «МЭАПАН» разработаны экологически безопасные изолирующие составы с низким пенообразованием, лучшими антиадгезионными свойствами, что позволяет надежно предохранять от слипания листов резиновых смесей. Разработанные изолирующие составы проявляют также ингибирующие, действия по отношению к металлу, что объясняется сохранением щелочной среды в течение длительного времени. Использование цеолита взамен талька также позволяет улучшить и условия труда и экологию.

Новые синтезированные ПАВ мы использовали также для повышения поверхностной активности цеолитов, применяемых в качестве минеральных наполнителей в резиновых смесях вместо токсичной белой сажи. Результаты исследований показали перспективность использования модифицированного ПАВ цеолита: улучшились прочностные характеристики шинных резин. В данном направлении исследования будут продолжены.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шевердяев О.Н., Бобров А.П., Ильина И.А. Технология резиновых изделий. – М.: МГОУ, 2001. – 271 с.
- 2 Гришин Б.С., Ельшевская Е.Н., Писаренко Т.И. Применение поверхностно-активных веществ для улучшения перерабатываемости резиновых смесей. – 2000. – 56 с.
- 3 Терчилина Ф.В., Журбинский С.В. Производство резиновых смесей. – М.: Химия, 1987. – 136 с.
- 4 Мухутдинов А.А. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. – 1999. – 400 с.

REFERENCES

- 1 Sheverdyayev O.N., Bobrov A.P., Ilyin I.A. Technology rubber products. M., 2001. 271 p.
- 2 Grishin B.S., Elshevskaya E.N., Pisarenko T.I. The use of surfactants to improve the processability of the rubber compounds. 2000. 56 p.
- 3 Terchilina F.V., Zhurbinsky S.V. Manufacture of rubber mixtures. M.: Chemistry, 1987. 136 p.
- 4 Mukhutdinov A.A. Environmental aspects modifications ingredients and tire technology. 1999. 400 p.

Резюме

*Г. З. Тәребекова, Г. Ш. Ханходжаева, М. Т. Кәлменова,
А. С. Наукенова, А. М. Досбаева, Л. М. Сатаева*

(М. О. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан)

РЕЗЕҢКЕ ҚОСПАЛАРЫНЫҢ ӨНДІРІСІНДЕ ПАЙДА БОЛАТЫН УЫТТЫ КОМПОНЕНТТЕРДІҢ МӨЛШЕРІН ТӨМЕНДЕТУ МҮМКІНДІГІ

Берілген мақалада резеңке қоспаларының өндірісінде уытты компоненттер тастамаларын төмендету мүмкіндігі қарастырылған. Оқшаулау қоспаларында ББЗ пайдалану ұсынылуда – химия талшықтар өндірісінің қалдықтарынан суда еритін жана полимерлер синтезделген, ал толтырғыштар ретінде – табиғи минерал - Қазақстан кен орындарының цеолитін пайдалану.

Тірек сөздер: резеңкелі қоспа, цеолит, беттік белсенді заттар, табиғи минерал, оқшаулау құрамы.

Summary

*G. Z. Turebekova, G. Sh. Hanhodzhaeva, M. T. Kalmenova,
A. S. Naukenova, A. M. Dosbayeva, L. M. Sataeva*

(South Kazakhstan state university named after M. Auezov, Shymkent, Kazakhstan)

POSSIBLE DECREASED EMITTING TOXIC COMPONENT IN THE PRODUCTION OF RUBBER MIXTURES

This article shows the possibility of reducing the emission of toxic components in the production of rubber compounds. It is proposed to use as insulating compositions the surface-active substances new water-soluble polymers, synthetic production of waste fibers, as well as fillers – natural mineral – zeolite deposits Kazakhstan. These surface-active substances can replace phosphate surface-active substances which are used at present in the manufacture and are environmentally harmful components, causing disease in different professional staff.

Keywords: rubber mixture, zeolite, surface-active substances, natural mineral, insulating composition.

Поступила 01.04.2014г.

А. А. МАТКАСЫМОВА¹, Х. И. ГАФФОРОВА²

¹Институт Химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан;
²Медицинский колледж Ошского государственного университета, Ош, Кыргызстан)

СФЕРИЧЕСКИЕ Sb/Sb₂O₃ КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В МНОГОАТОМНЫХ СПИРТАХ

Аннотация. Сферические Sb/Sb₂O₃ композитные наночастицы с размерами от 10 до 100 нм были синтезированы с использованием импульсной плазмы при энергии единичного импульса 0,05 Дж в двух- (этиленгликоль) и трех- (глицерин) атомных спиртах.

Ключевые слова: композитные наночастицы, сурьма, импульсная плазма.

Тірек сөздер: композит нанобөлшектер, сүрме, импульсты плазма.

Key words: spherical nanoparticles, antimony, pulsed plasma.

Одной из интенсивно развивающихся областей современной технологии являются композиционные материалы на основе нанотехнологий. Рассматривая композитные наноматериалы следует различать собственно композиционные наноматериалы (нанокомпозиты и наноструктурированные композиты) и высокодисперсные материалы (порошки), частицы которых имеют структуру композита – композитные наночастицы, состоящие из наноразмерных структурных блоков [1].

В работе [2] с помощью генерации искрового разряда (SDG) были получены Sb/O нанокompозитные порошки с размером 10–20 нм для литий-ионных анодных аккумуляторов.

Авторы [3, 4] инновационным методом гибридной индукции и лазерного нагрева (HILH) синтезировали сферические Sb/Sb₂O₃ композитные наночастицы. Для этого чистый слиток Sb (99,5%), введенный в графитовый тигель, помещали в камеру, в которую под давлением ~10 Па при помощи роторного насоса закачивали газ Ar, смешанный с O₂ при давлении ~1,0x10⁴. Путем регулирования потока O₂ установили постоянное парциальное давление кислорода 500 Па, которое и явилось основополагающим фактором для синтеза сферических наночастиц.

Электронно-микроскопические исследования показали (рисунок 1, а), что наночастицы состоят из сферических частиц со средним диаметром ~ 80 нм. На дифрактограмме (рисунок 1, б) видно, что наночастицы состоят из двух фаз: металлической сурьмы с ромбоэдрической структурой и оксида сурьмы Sb₂O₃ с кубической сингонией. Интенсивность металлической сурьмы гораздо слабее, чем у оксида сурьмы.

Термическая стабильность Sb/Sb₂O₃ наночастиц, синтезированных при 500 Па, изучалась при отжиге наночастиц на воздухе в течение 1 ч при различных температурах (200, 400, 500 и 600 °С).

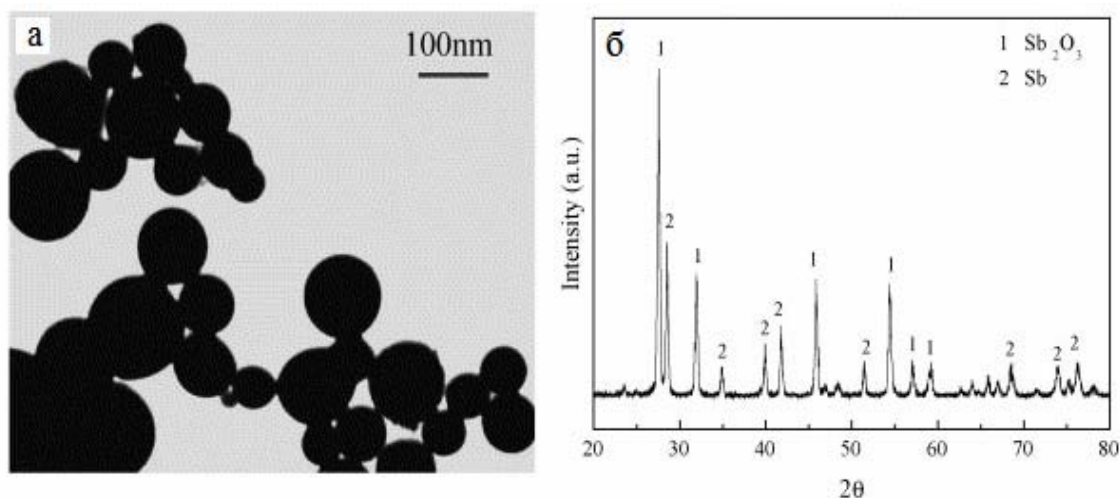


Рисунок 1– Электронно-микроскопический снимок (а) и дифрактограмма (б) композитных наночастиц, полученных авторами [3]

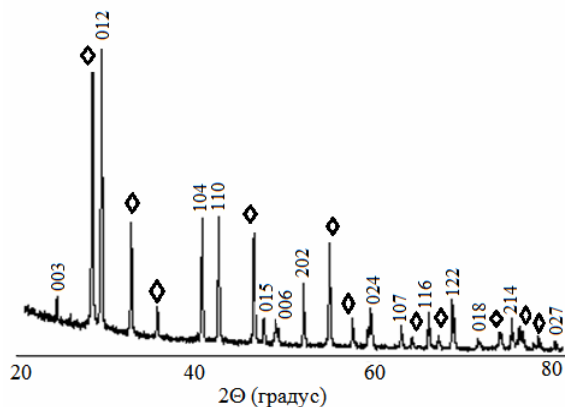
Когда $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$ наночастицы отжигали при $200\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 1 ч, их размер и форма не изменились, что указывает на термическую стабильность при низкой температуре. Однако их размер и форма менялись с увеличением температуры отжига ($400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$). Установлено, что чем выше температура отжига, тем больше размер частиц. Форма, размер, состав и свойства наночастиц, синтезированных при сочетании гибридной индукции и лазерного нагрева, имеют сильную зависимость от парциального давления кислорода [3].

В данной работе приведены исследования продукта диспергирования сурьмы в многоатомных спиртах (этиленгликоле и глицерине) при комнатной температуре с использованием энергии импульсной плазмы [5].

В ранних исследованиях [6] сообщалось, что при диспергировании сурьмы с использованием импульсной плазмы в этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) образуются металлические нанотрубки сурьмы с ромбоэдрической структурой. Наличие нанотрубок сурьмы подтверждено просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) высокого разрешения. На снимках видны скопления прямых нанотрубок, скрученных нанотрубок, а также одиночной скрученной нанотрубки сурьмы с диаметром $3\text{--}20\text{ нм}$ и длиной до 100 нм .

На дифрактограмме (рисунок 2) продукта диспергирования сурьмы в этиленгликоле (двух атомный спирт – $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) обнаружено образование двух фаз: металлической сурьмы ромбоэдрической сингонии (PDF картотека № 85-1323, $a = 4,301\text{ \AA}$ и $c = 11,232\text{ \AA}$) с параметрами кристаллической решетки: $a = 4,310\text{ \AA}$ и $c = 11,28\text{ \AA}$ и оксида сурьмы Sb_2O_3 кубической сингонии (PDF № 71-0365, $a = 11,15\text{ \AA}$) с параметром кристаллической решетки $a = 11,55\text{ \AA}$.

Рисунок 2 – Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы в этиленгликоле



Электронно-микроскопические снимки, выполненные на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с энергодисперсионным анализатором JEOLJXA-8230, показали (рисунок 3, а) образование агломерированных наночастиц и (рисунок 3, б) приведен микроанализ образца.

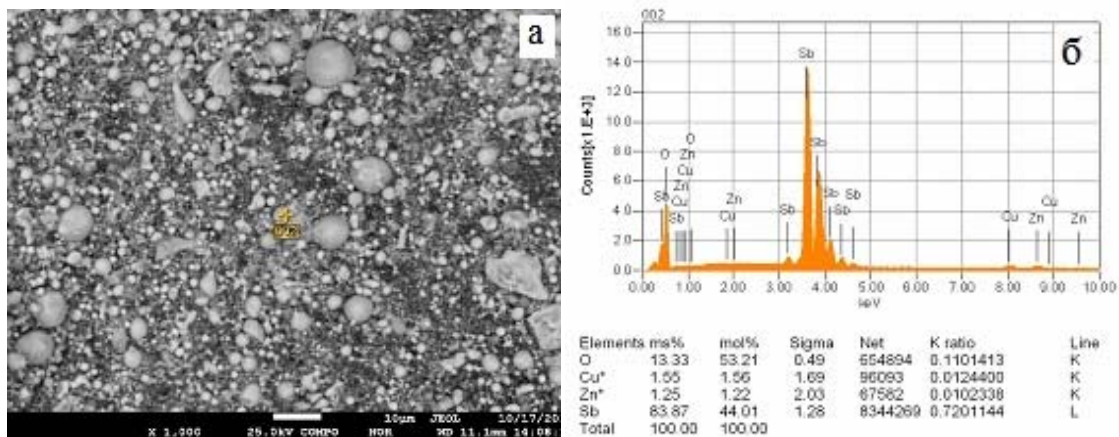


Рисунок 3 – Микроснимок (а) и энергодисперсионный анализ (б) продукта диспергирования сурьмы в этиленгликоле

Для более точного анализа продукта диспергирования сурьмы в этиленгликоле были получены (рисунок 4) ПЭМ снимки (JEOL-200FX). Получены $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$ композитные однородные наночастицы с размерами $10\text{--}50\text{ нм}$.

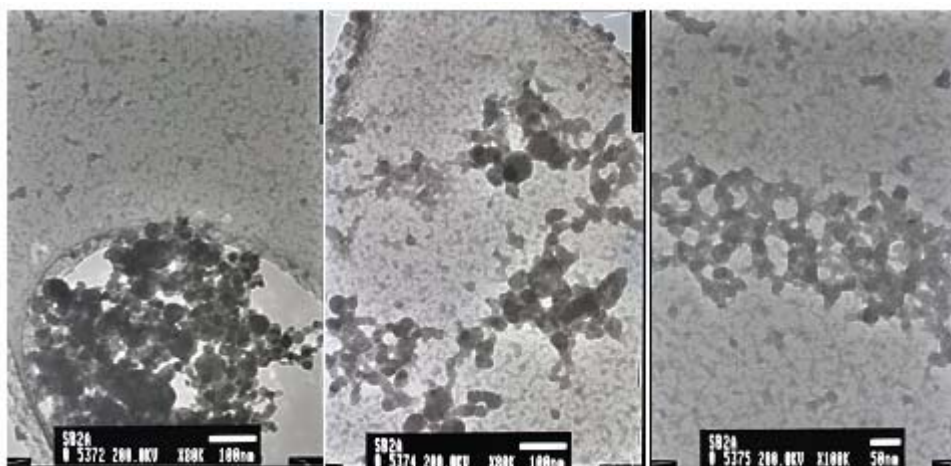


Рисунок 4 – ПЭМ снимок Sb/Sb₂O₃ композитных наночастиц сурьмы в этиленгликоле

Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы (рисунок 5) в глицерине (трех атомный спирт – C₃H₅(OH)₃) показывает образование двух фаз: металлической сурьмы (86,17%) ромбоэдрической сингонии с параметрами кристаллической решетки: a = 4,311 Å и c = 11,29 Å и оксида сурьмы (9,17 %) Sb₂O₃ кубической сингонии с параметром кристаллической решетки: a = 11,12 Å. Интенсивность металлической сурьмы намного слабее, чем оксида сурьмы, а при диспергировании сурьмы в этиленгликоле – наоборот.

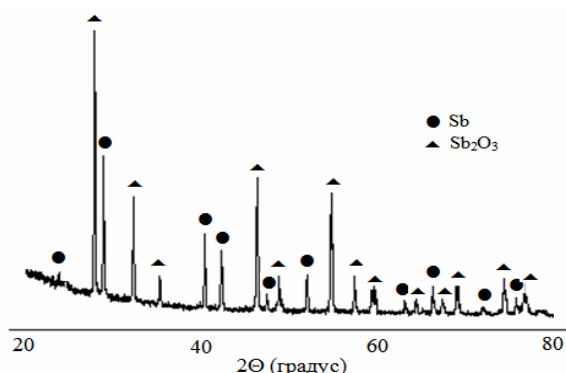


Рисунок 5 – Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы в глицерине

РЭМ снимок продукта диспергирования сурьмы в глицерине (рисунок 6, а) показал наличие более мелких агломерированных композитных наночастиц, чем при диспергировании сурьмы в этиленгликоле. На рисунке 6, б представлен микроанализ образца, выполненный на РЭМ.

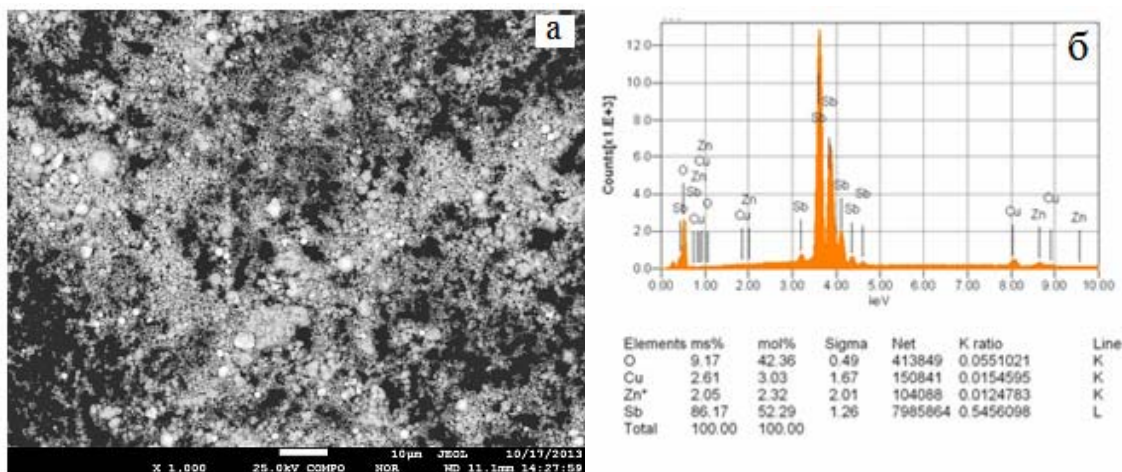


Рисунок 6 – Дифрактограмма (б) и микроснимок (а) продукта диспергирования сурьмы в глицерине

$\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ композитные сферические наночастицы с размерами от 10 до 100 нм были видны (рисунок 7) на ПЭМ снимке для продукта диспергирования сурьмы в глицерине.

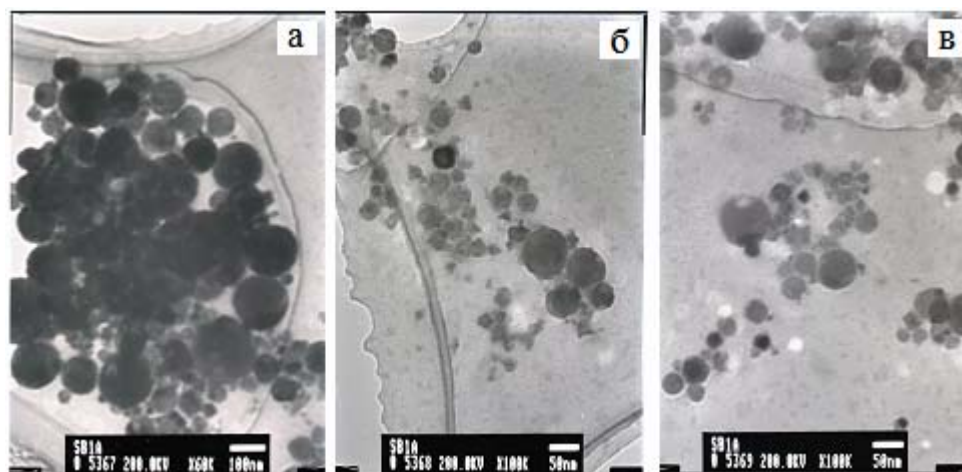


Рисунок 7 – ПЭМ снимок сферических композитных наночастиц сурьмы в глицерине

При диспергировании сурьмы в этиловом спирте образуются металлическая сурьма (ромбоэдрическая) в виде нанотрубок, а в изопропиловом спирте так же металлическая сурьма ромбоэдрической сингонии, но в виде наночастиц сферической формы [7].

Таким образом, при диспергировании сурьмы в двух- (этиленгликоль) и трех-(глицерин) атомных спиртах образуются две фазы: металлическая (ромбоэдрическая) сурьма и оксид сурьмы кубической сингонии – $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ композитные сферические наночастицы с размерами от 10 до 100 нм, что подтверждается исследованиями авторов [3], которые синтезировали аналогичные сферические $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ композитные наночастицы ~ 80 нм в диаметре инновационным методом сочетания гибридной индукции и лазерного нагрева (HILH).

Однако предлагаемый нами метод синтеза композитных наночастиц сурьмы с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в различных жидкостях, прост, одностадийен, эффективен и энергетически экономичен.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 http://www.nanometer.ru/2008/10/18/quantum_dots_54302.html#
- 2 Simonin L., Lafont U., Tabrizi N. et al. Sb/O nano-composites produced via Spark Discharge Generation for Li-ion battery anodes // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 174. – P. 805-809.
- 3 Zeng D.W., Chen X., Jiang R. et al. Thermal stability of $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ composite nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – Vol. 96, N 2/3. – P. 454-458.
- 4 Zeng D.W., Zhu B.L., Xie C.S. et al. Oxygen partial pressure effect on synthesis and characteristics of Sb_2O_3 nanoparticles // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 366, N 2. – P. 332-337.
- 5 Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. – Б.: Кыргызпатент, 2002. – 264 с.
- 6 Маткасымова А.А. Наноструктуры на основе висмута и сурьмы из импульсной плазмы: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Бишкек, 2012. – 105 с.
- 7 Маткасымова А.А., Сатиев М.О., Сулайманкулова С.К. Наноструктуры висмута и сурьмы, полученные в одноатомных спиртах // *European Applied Sciences*. – Штутгарт, Германия. – 2013. – № 1-2. – С. 87-89.

REFERENCES

- 1 http://www.nanometer.ru/2008/10/18/quantum_dots_54302.html#
- 2 Simonin L., Lafont U., Tabrizi N. et al. Sb/O nano-composites produced via Spark Discharge Generation for Li-ion battery anodes. *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 174. P. 805-809.
- 3 Zeng D.W., Chen X., Jiang R. et al. Thermal stability of $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ composite nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*. 2006. Vol. 96, N 2/3. P. 454-458.
- 4 Zeng D.W., Zhu B.L., Xie C.S. et al. Oxygen partial pressure effect on synthesis and characteristics of Sb_2O_3 nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 2004. Vol. 366, N 2. – P. 332-337.
- 5 Sulaymankulova S.K., Asanov U.A. Powersaturated environment spark plasma of the spark category. Bishkek: Kyrgyz-patent, 2002. 264 p. (in Russ.).

6 Matkasyimova A.A. Nanostructures based on bismuth and antimony from pulsed plasma: Dis. ... cand. chem. sciences: 02.00.01. Bishkek, 2012. 105 p. (in Russ.).

7 Matkasyimova A.A., Satiev M.O., Sulaymankulova S.K. Nanostructures of bismuth and antimony obtained in monohydric alkanolic. European Applied Sciences. Stuttgart, Germany. 2013. N 1-2. S. 87-89. (in Russ.).

Резюме

А. А. Матқасымова¹, Х. И. Гаффорова²

(¹ҚР ҰҒА Химия және химиялық технологиялар институты, Бішкек, Қырғызстан;

² Ош мемлекеттік университетінің медициналық колледжі, Ош, Қырғызстан)

КӨПАТОМДЫ СПИРТТЕ СИНТЕЗДЕЛГЕН СФЕРАЛЫҚ Sb/Sb₂O₃ КОМПОЗИТ НАНОБӨЛШЕКТЕР

10-нан 100 нм-ге дейінгі өлшемдегі сфералық Sb/Sb₂O₃ композит нанобөлшектер импульстік плазманы пайдалана отырып жеке импульс энергиясы 0,05 Дж екі- (этиленгликоль) және үш-(глицерин) атом спирттерінде синтезделді.

Тірек сөздер: композит нанобөлшектер, сүрме, импульсты плазма.

Summary

A. A. Matkasyimova¹, H. I. Gafforova²

(¹Institute of Chemistry and chemical technology, Bishkek, Kyrgyzstan,

²Medicine college in Osh state university, Osh, Kyrgyzstan)

SPHERICAL Sb/Sb₂O₃ COMPOSITE NANOPARTICLES SYNTHESIZED IN THE COMPLEX ALCOHOLS

Spherical Sb/Sb₂O₃ composite nanoparticles with sizes ranging from 10 to 100 nm in diameter were synthesized using the plasma pulsed at energy of 0.05 J single pulses in the two- (ethylene glycol) and three- (glycerol) polyhydric alcohols.

Keywords: spherical nanoparticles, antimony, pulsed plasma.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 54.058

*Ж. Ж. ЖОЛДАСОВА¹, С. Ж. ТОКМОЛДИН², А. А. ЕСПЕМБЕТОВ²,
А. ИГНАТЬЕВ³, Р. ЭБРАХИМ³*

(¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Физико-технический институт, Алматы, Казахстан,

³Хьюстонский университет, Хьюстон, США)

СИНТЕЗ ПОЛИПИРРОЛА ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Аннотация. В настоящее время значительные усилия научно-исследовательских работ направлены на создание материалов для хранения водорода в большом количестве. Эффективное хранение и транспортировка водорода – ключ его использованию как источник энергии. В качестве объектов хранения обычно используют полимерные материалы, такие как полипиррол, полианилин и т.д. В работе был синтезирован полипиррол (ППИ) химическим методом окисления пиррола с гексагидратом хлорида железа (III). ППИ был исследован на сорбцию водорода на оборудовании Testing Chamber.

Ключевые слова: пиррол, полипиррол, полимеризация, сорбция, десорбция, рентгенофазовый анализ.

Тірек сөздер: пиррол, полипиррол, полимерлену, сорбция, десорбция, рентгенофазды талдау.

Keywords: pyrrole, polypyrrole, polymerization, sorption, desorption, X-Ray diffraction.

Введение. Как известно, запасы нефти и природного газа нашей планеты не безграничны. По некоторым оценкам, часть горючих ископаемых может быть исчерпана уже через одно – два поколения. В связи с истощением запасов энергетических ресурсов сегодня все чаще в качестве идеального альтернативного энергоносителя рассматривается водород [1-3]. Водород является перспективным энергоносителем, содержащим огромное количество возобновляемой и экологически чистой энергии [4, 5]. Водород является удобным, универсальным источником топлива, который может быть легко преобразован в требуемый вид энергии без выделения вредных выбросов. Водород, использующийся в топливных элементах, непосредственно преобразует химическую энергию водорода в воду, электричество и тепло [6]. Интенсивные исследования в этом направлении ведут практически все крупные научные центры развитых государств.

Переход на перспективную водородную энергетику невозможен без решения основных проблем, которые сконцентрированы в области хранения и транспортировки данного вида энергоносителя [7]. Хранение водорода важно как при производстве, так и при использовании и тем самым берет на себя важную роль в создании водородной экономики [8]. Критические свойства материалов, предназначенных для хранения водорода, должны быть оценены со следующих позиций: малый вес; низкая себестоимость и доступность; высокая объемная плотность; быстрая динамика зарядки (аккумуляции, сорбции) и разрядки (десорбции); простота активации; низкая температура десорбции, долгосрочная циклическая стабильность и высокая степень обратимости процессов зарядки и высвобождения сорбированного водорода [9-13].

Одним из способов хранения водорода является полимерный материал полипиррол (ППИ). ППИ – химическое соединение образованная из числа соединенных колец пиррола (рисунок 1), являющаяся проводящим полимером за счет меж цепочных электронов. Сам ППИ показывает малый процент сорбции водорода, но его композитные соединения доходят до 7–8% от массы тела.

Экспериментальная часть

Полипиррол (ППИ) был синтезирован химическим методом путем смешивания раствора Пиррола (Alpha Asser, чистота 98%) и окислительного раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alpha Asser, чистота 98%). Синтез проводился в боксе в азотной атмосфере.

К 0.732 г Пиррола (ПИ) был добавлен 100 мл H_2O , полученный 0.086М раствор ПИ был охлажден до температуры 0–5 °С. К 5.406 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был добавлен 100 мл H_2O , полученный 0.2М раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был медленно добавлен к раствору ПИ с магнитным стерлингом. Стерлинг проводился 2 часа, раствор был оставлен на 24 часа в боксе. Полученный ППИ был собран путем фильтрации и промыт большим количеством дистиллированной воды. Профильтрованный и промытый ППИ был высушен при комнатной температуре 48 часов.

Определения структуры и поверхности ППИ проводилось методами СЭМ (сканирующая электронная микроскопия), КРС и ИК спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасная спектроскопия).

Исследование сорбции водорода проводили на оборудовании Testing Chamber (Хьюстонский университет, Хьюстон, Техас, США) (рисунок 2).

На оборудовании Testing Chamber были проведены три основных процесса:

1. Процесс сушения:

Контейнер для образцов ППИ (рисунок 21) был сначала хорошо прочищен метиловым спиртом и ацетоном. Затем этот контейнер наполняем 1 г ППИ. Соединяем контейнер с образцом ППИ к вакуумной камере. Нагреваем контейнер под вакуумом при постоянной температуре 120 °С на 12 часов. При окончании нагрева даем остыть до комнатной температуры.

Так оборудование очищается от лишних газов, воздуха и примесей. Создается идеальное условие для сорбции водорода полипирролом.

2. Процесс сорбции:

Соединенный к вакуумной линии контейнер переключаем к линии водорода. Пропускаем водород и нагреваем контейнер при температуре 60 °С на четыре часа, давление водорода 1200 Па. После нагревания под давлением водорода контейнер даем остыть до комнатной температуры и сжигаем на линии водород. Переключаем обратно контейнер к вакуумной камере.

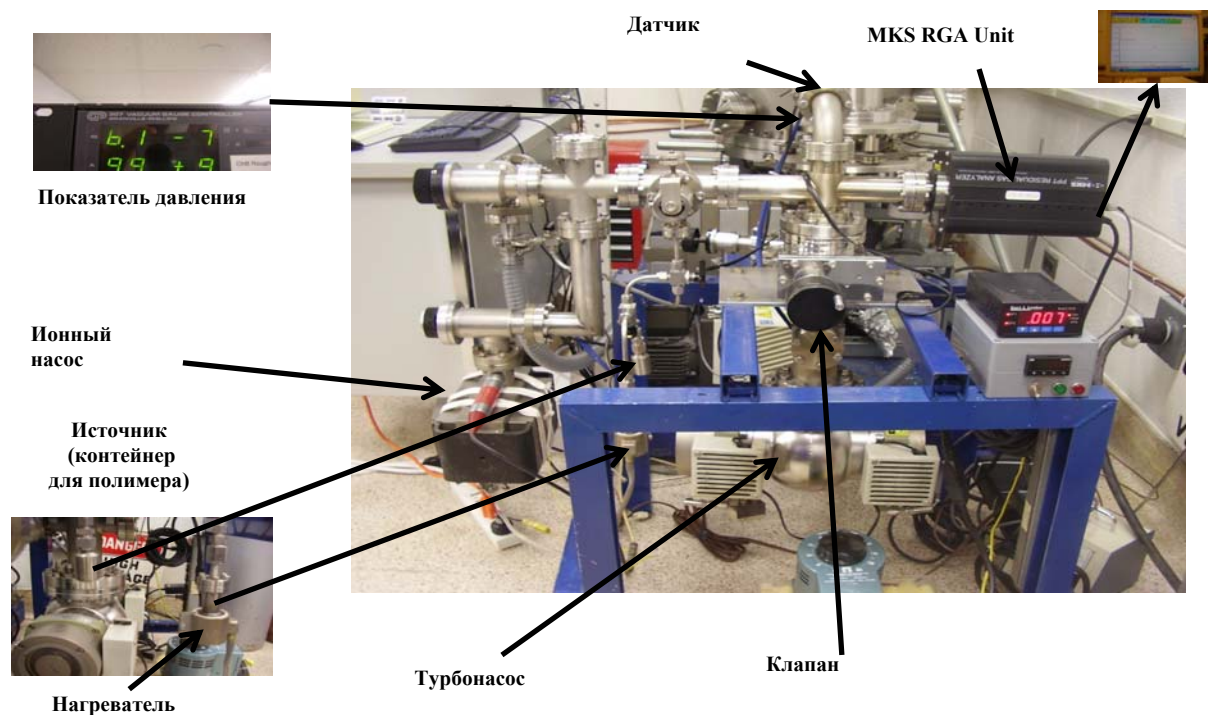


Рисунок 2 – Testing Chamber. Оборудование для сорбции водорода.

3. Процесс десорбции и процесс тестирования остаточным газоанализатором:

Вакуумная линия должна показать 2×10^{-6} Торр. Нагреваем контейнер до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 25 мин. Проводим тестирование остаточным газоанализатором (температура и масса с давлением в течении этого времени). После проведения тестирования даем остыть контейнеру до комнатной температуры.

Обсуждение результатов

Поверхность полипиррола была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа. В качестве примера представлена микрофотография поверхности промытого полипиррола (рисунок 3). Микрофотографии показали наличие пористой структуры, которые могут обуславливаться адсорбцией водорода за счет развитой поверхности.

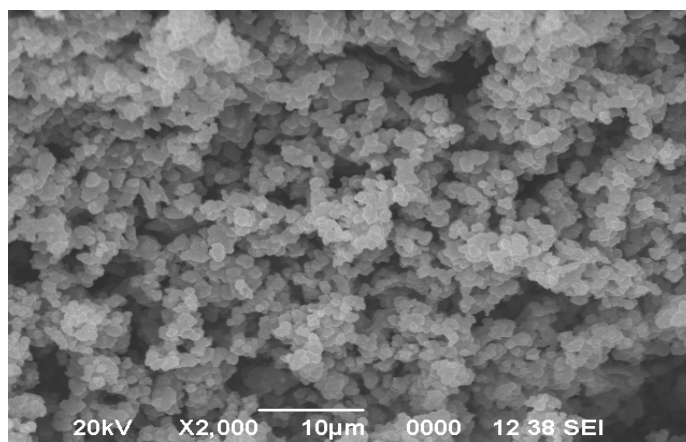


Рисунок 3 – Морфология поверхности промытого ППИ

Определения структуры КРС и ИК-спектроскопии показали следующие данные: 1) Спектроскопия КРС (рисунок 4) показала два характеристических пика в 1557 и 1334 cm^{-1} которых можно отнести что $\text{C}=\text{C}$ основа растяжения и растяжения полипиррольных колец [14].

2) ИК-спектроскопия (рисунок 5) показала слабые полосы при 1100 , 1125 и в 1150 cm^{-1} , которые появляются на фоне пиррольных полос.

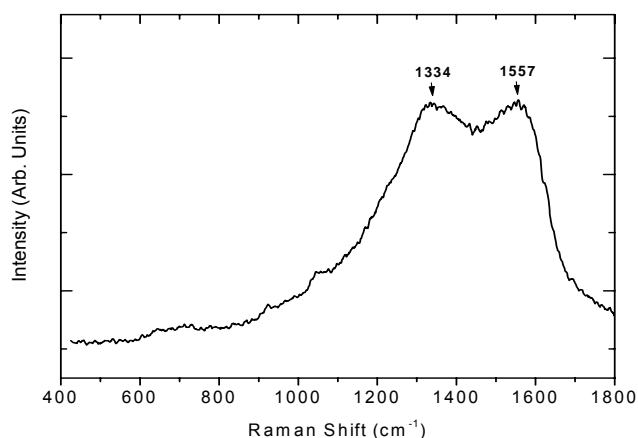


Рисунок 4 – КРС спектра ППИ

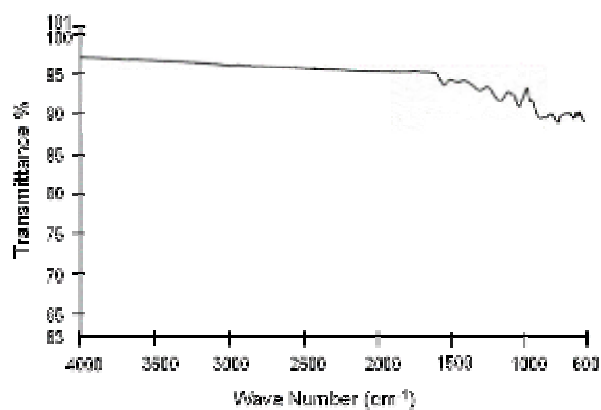


Рисунок 5 – ИК-спектра ППИ

На оборудовании Testing Chamber процесс сушения, сорбции и десорбции повторяется для каждой температуры при 70 , 80 и 90 $^{\circ}\text{C}$ отдельно. При помощи сканера остаточного газоанализатора были получены кривые полипиррола, которые показывают что сорбция водорода зависит от температуры насыщения (рисунок 6). Как видно из рисунка насыщения при комнатной температуре практически не наблюдается. Образцы, насыщенные при разных температурах (от 60 до 90 $^{\circ}\text{C}$), при нагревании показывают максимальное давление при ~ 80 $^{\circ}\text{C}$, затем происходит его снижение и наблюдается процесс десорбции.

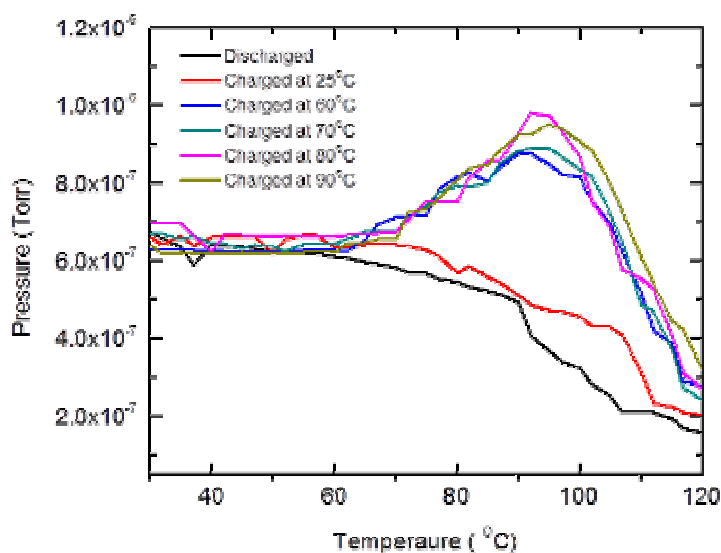


Рисунок 6 – Зависимость поглощения водорода ППИ от давления насыщения

Термогравиметрический анализ образца ППИ при насыщении водородом при 60 и 80 $^{\circ}\text{C}$ был проведен на оборудовании TGA701 Thermogravimetric Analyzer from LECO (Хьюстонский университет, Хьюстон, Техас, США). Полученные данные при помощи термогравиметрического анализа показывает $1,3$ % насыщения водорода при 80 $^{\circ}\text{C}$.

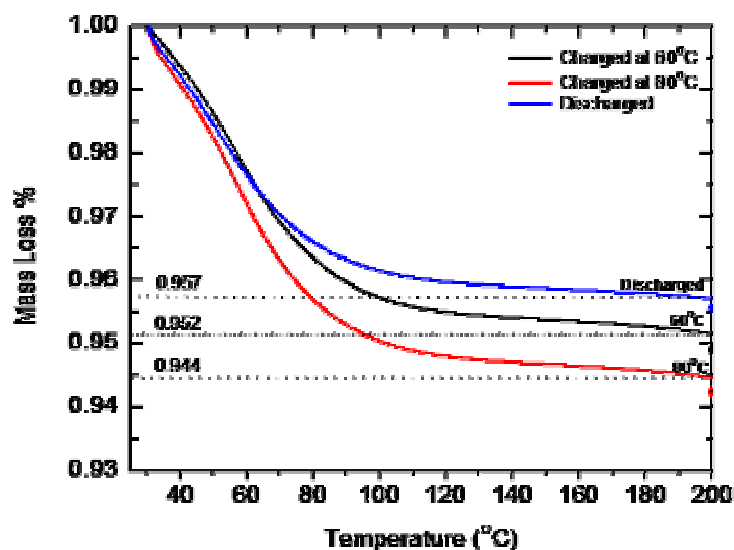


Рисунок 7 – Термогравиметрический анализ образцов ППИ при температуре насыщения 60 и 80 °С

Заключение. Были получены наночастицы полипиррола химическим методом получения наноструктурированные полимерные образцы полипиррола. Затем были охарактеризованы образцы современными физико-химическими методами, такие как ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовые исследования, электронно-парамагнитные резонанс и рамановская спектроскопия. Были проведены процессы адсорбции и десорбции водорода на поверхности наночастиц полипиррола, полученные разными методами. Оценены температура стойкости образцов при разных температурах методом термогравиметрического анализа и найдена оптимальная температура, которая равна 80 °С. Результаты данного исследования указывают на возможность хранения водорода на полученных образцах полипиррола.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Везируглу Т.Н., Бокрис Д. О'М, Смит Д. Солнечно-водородная энергия сила, способная спасти мир. М.: МЭИ, 2002. – 165 с.
- 2 Баклицкая-Каменева О. Водородная энергетика обречена на успех? // Российский нанотехнологии. – 2009. – Т. 84, № 11-12. – Р. 14-19.
- 3 Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее виды на будущее // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. 1, № 6. – С. 5-18.
- 4 S. Satyapal, J. Petrovic, G. Thomas. Gassing up with hydrogen // Scientific American. – 2007. – Vol. 296, N 4. – P. 80-87.
- 5 M. S. Dresselhaus, L. Thomas. Alternative energy technologies // Nature. – 2001. – Vol. 414, N 6861. – P. 332-337.
- 6 E. Fontes, E. Nilsson. Modeling the fuel cell // The Industrial Physicist. – 2001. – Vol. 7, N 4. – P. 14-19.
- 7 Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водород для производства энергии: проблемы и перспективы // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ. – 2006. – Т. 40, № 8. – С. 72-90.
- 8 R. H. Jones, G. J. Thomas. Materials for the Hydrogen Economy // CRC Press, Boca Raton, Fla, USA. – 2007. – Catalog N 5024.
- 9 L. Schlapbach. A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414, N 6861. – P. 353-358.
- 10 A. Zuttel. Materials for hydrogen storage // Materials Today. – 2003. – Vol. 6, N 9. – P. 24-33.
- 11 D. Chandra, J. J. Reilly, R. Chellappa. Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art. JOM. – 2006. – Vol. 58, N 2. – P. 26-32.
- 12 F. Schüth. Technology hydrogen and hydrates // Nature. – 2005. – Vol. 434, N 7034. – P. 712-713.
- 13 F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage // Chemical Communications. – 2004. – Vol.10, N 20. – P. 2249-2258.
- 14 G. Han, J. Yuan, G. Shi, F. Wei, Thin Solid Films 474, 64 (2005).

REFERENCES

- 1 Veziroglu T.N., Bokris D. O'M., Smit D. Solnechno-vodorodnaja jenergija sila, sposobnaja spasti mir. M.: MJeI, 2002. 165 s.
- 2 Baklickaja-Kameneva O. Vodorodnaja jenergetika obrechena na uspeh? Rossijskij nanotehnologii. 2009. T. 84, № 11-12. P. 14-19.

- 3 Tarasov B.P., Lotockij M.V. Vorodnaja jenergetika: proshloe, nastojashhee vidy na budushhee. Ros. Him. Zh. 2006. T. L, N 6. S. 5-18.
- 4 S. Satyapal, J. Petrovic, G. Thomas. Gassing up with hydrogen. Scientific American. 2007. Vol. 296, N 4. P. 80-87.
- 5 M. S. Dresselhaus, L. Thomas. Alternative energy technologies. Nature. 2001. Vol. 414, N 6861. P. 332-337.
- 6 E. Fontes, E. Nilsson. Modeling the fuel cell. The Industrial Physicist. 2001. Vol. 7, N 4. P. 14-19.
- 7 Tarasov B.P., Lotockij M.V. Vodorod dlja proizvodstva jenerгии: problemy i perspektivy. Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Alternativnaja jenergetika i jekologija» AJeJe. 2006. T. 40, № 8. S. 72-90.
- 8 R. H. Jones, G. J. Thomas. Materials for the Hydrogen Economy. CRC Press, Boca Raton, Fla, USA. 2007. Catalog N 5024.
- 9 L. Schlapbach. A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature. 2001. Vol. 414, N 6861. P. 353-358.
- 10 A. Zuttel. Materials for hydrogen storage. Materials Today. 2003. Vol. 6, N 9. P. 24-33.
- 11 D. Chandra, J. J. Reilly, R. Chellappa. Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art. JOM. 2006. Vol. 58, N 2. P. 26-32.
- 12 F. Schuth. Technology hydrogen and hydrates. Nature. 2005. Vol. 434, N 7034. P. 712-713.
- 13 F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage. Chemical Communications. 2004. Vol. 10, N 20. P. 2249-2258.
- 14 G. Han, J. Yuan, G. Shi, F. Wei, Thin Solid Films 474, 64 (2005).

Резюме

Ж. Ж. Жолдасова¹, С. Ж. Тоқмолдин², А. А. Еспембетов², А. Игнатъев³, Р. Эбрахим³

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
²Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан,
³Хьюстон университеті, Хьюстон, АҚШ)

СУТЕКТІК ЭНЕРГЕТИКА ҮШІН ПОЛИПИРРОЛДЫ СИНТЕЗДЕУ

Қазіргі уақытта сутекті жоғары мөлшерде сақтау туралы материалдар алуға бағытталған ғылыми-зерттеу жұмыстарына айтарлықтай күш салынып отыр. Сутекті тиімді сақтау және тасымалдау – оны энергия көзі ретінде пайдаланудың басты жолы. Сақтау нысаны есебінде, әдетте, полимерлік материалдар, атап айтқанда, полипиррол, полианилин және т.б. қолданылады. Жұмыста полипиррол (ППИ) химиялық әдіс бойынша синтезделді, тотықтырғыш ретінде темір (III) хлоридінің гексагидраты қолданылды. ППИ сутекті сіңіруі Testing Chamber құралында жасалынды.

Тірек сөздер: пиррол, полипиррол, полимерлену, сорбция, десорбция, рентгенофазды анализ.

Summary

Zh. Zh. Zholdasova¹, S. Zh. Tokmoldin², A. A. Yespembetov², A. Ignatiyev³, R. Ebrahim³

¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan,
²Fiziko-technical institute, Almaty, Kazakhstan,
³Houston university, Houston, USA)

SYNTHESIS OF POLYPYRROLE TO HYDROGEN POWER ENGINEERING

In this moment more efforts of scientific researches were directed to development of the materials to hydrogen storage in large amount. Efficiency storage and transportation of hydrogen is a key to his usage as a power energy source. As storage objects was used polymer materials such as polypyrrole and polyaniline and etc. In work was synthesized polypyrrole (PPY) by chemical methods of oxidation of pyrrole with hexahydrate of iron chlorides (III). PPY was investigated sorption of hydrogen on the surface of polypyrrol on the Testing Chamber equipment.

Keywords: pyrrole, polypyrrole, polymerization, sorption, desorption, X-Ray diffraction.

Поступила 01.04.2014г.

МАЗМҰНЫ

Суербаяев Х.А., Жақсылықова Г.Ж. Фосфорқұрамды лигандалы металкомплекті катализаторлар органикалық синтезде.....	3
Таубаева А.С., Жүсіпбеков У.Ж., Нұрғалиева Г.О. Натрий гуматының мыс иондарына қатысты сорбциялық қасиеттілігін зерттеу.....	11
Масенова А.Т., Сасықова Л.Р., Башева Ж.Т., Қасенова Д.Ш., Байтазин Е., Үсенов А. Пропанды цеолитті-тотықты катализаторларда дегидрлеу.....	14
Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Иманбаева А.Б. Натрий лигносульфонатының жезді электродтың электрохимиялық қасиеттеріне әсері.....	18
Ақұрпекова А.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Дәлелханұлы О. Бағаналы алюминий монтмориллонитіне отырғызылған Ni-катализаторының n-гександағы изомеризациясы.....	24
Дергачева М.Б., Оразов К.А., Леонтьева К.А. Теллурды(IV) электрохимиялық тұндыру кезінде жарықтың әсері.....	29
Оразов К.А., Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Хусурова Г.М., Яскевич В.И. Мырыш сульфиді қабықтарын электрохимиялық тұндыру.....	36
Жармағамбетова Ә.К., Әуезханова Ә.С., Талғатов Ә.Т., Сейітқалиева Қ.С., Комишко Л.В. Гидрлеудің бекітілген құрамында ПЭГ бар палладий-кобальт катализаторлары.....	44
Тілеубаева Г.С., Исқақов Р.М., Тілеубаева И.С., Хұдайбергенов Б.М. Синтетикалық полимерлердің озық үлгілері: өздігінен қайта қалпына келуге қабілетті полимерлер.....	48
Тілеубаева Г.С., Тілеубаева И.С., Исқақов Р.М., Калойан Койнов. Байланыстырушы агенттердің полиуретан микрокапсулаларындағы инкапсуляциясын УК сәуле шығару арқылы өзін-өзі қайта қалпына келтіре алатын жабындылардың жасалуы.....	52
Түктің Б., Бағашарова Б., Шаповалова Л.Б. С ₂ -С ₄ -алкандарды модифицирленген цеолитқұрамды катализаторларда ароматты көмірсутектерге айналдыру.....	57
Башев Ә.Б., Гаипов Т.Ә., Адайбекова А.А. Айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісінде еруі.....	62
Шипулина А., Капралова В.И., Көбекова Ш.Н., Пономарев С.В. Мырыш-силикатты жабындылардың коррозияға қарсы қасиеттеріне байланыстырғыштың силикатты модулінің және мырышты ұнтақ бөлшектер пішіндерінің әсері.....	67
Қасенов Б.Қ., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Қуанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смағұлова Д.Ы. LaMe ¹ ₃ CrMnO ₆ (Me ¹ – Li, Na, K) хромит-манганиттерінің диэлектрлік өткізгіштігі мен электрқарсылығының температураға тәуелділіктері.....	71
Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Қуанышбеков Е.Е., Ермаганбетов Қ.Т. LaMe ^{II} ₃ CrMnO _{7,5} (Me ^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) хромит-манганиттерін электрофизикалық тұрғыдан зерттеу.....	76
Діністанова Б.Қ., Сұлбеков Ж.Ж., Жаленова А.Ж., Мансұров З.А. Эпоксидті шайыр негізіндегі полимер-композициялық материалдарды алудың физика-химиялық негіздері.....	82
Жүндібаев М.К., Ким В.А., Кударин С.Х., Бивоино Д.Г., Раздобреев В.Г., Богоявленская О.А. Шұбаркөл көмірін термототықтыра кокстеу үрдісінің технологиялық параметрлеріне ауа шығынының әсері.....	88
Сүгіралина А.С., Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нәрікбаева Г.И. Бьеррум-Гутгенгейм концепциясы тұрғысынан алюмосиликомарганец кешенді балқымасын алудың термодинамикалық бағасы.....	92
Абжалов Б.С., Башев Ә.Б., Жұмаділлаева С.А., Алынбекова М.О., Абжалов Р.С., Абдувалиева У.А. Калий нитраты ерітіндісіндегі висмуттың электрохимиялық қасиетін потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу.....	98
Алдабергенов М.Қ., Жамалбаева А.М., Кеңес Қ.М. Пьезоэлектрлік қасиеті бар қосылыстардың синтезі.....	103
Оспанова Ә.К., Неудачина В., Әшімхан Н.С., Қайырбеков Ж.Қ., Таимұхамбетова Ж.Х., Соколова В.В. РФЭС әдісімен каталитикалық белсенді мультикабаттардағы палладий ионының химиялық күйін зерттеу.....	106
Төребекова Г.З., Ханходжаева Г.Ш., Кәлменова М.Т., Нәукенова А.С., Досбаева А.М., Сатаева Л.М. Резеңке қоспаларының өндірісінде пайда болатын ұйтты компоненттердің мөлшерін төмендету мүмкіндігі.....	116
Матқасымова А.А., Гаффорова Х.И. Көпатомды спиртте синтезделген сфералық Sb/Sb ₂ O ₃ композит нанобөлшектер.....	120
Жолдасова Ж.Ж., Тоқмолдин С.Ж., Еспембетов А.А., Игнатъев А., Эбрахим Р. Сутектік энергетика үшін Полипиролды синтездеу.....	124

СОДЕРЖАНИЕ

Суербаев Х.А., Жаксылыкова Г.Ж. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами в органическом синтезе.....	3
Таубаева А.С., Джуситбеков У.Ж., Нурғалиева Г.О. Изучение сорбционных свойств гумата натрия по отношению к ионам меди.....	11
Масенова А.Т., Сасыкова Л.Р., Башева Ж.Т., Касенова Д.Ш., Байтазин Е., Усенов А. Дегидрирование пропана на цеолит-оксидных катализаторах.....	14
Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Иманбаева А.Б. Влияние лигносульфоната натрия на электрохимическое поведение латунного электрода.....	18
Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Далелханулы О. Изомеризация н-гексана на Ni-катализаторах, нанесенных на алюминиевый столбчатый монтмориллонит.....	24
Дергачева М.Б., Уразов К.А., Леонтьева К.А. Влияние освещения на электрохимическое осаждение теллура (IV).....	29
Уразов К.А., Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Хусурова Г.М., Яскевич В.И. Электрохимическое осаждение пленок сульфида цинка.....	36
Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Талгатов Э.Т., Сейткалиева К.С., Комашико Л.В. Нанесенные ПЭГ-содержащие палладий-кобальтовые катализаторы гидрирования.....	44
Тлеубаева Г.С., Искаков Р.М., Тлеубаева И.С., Худайбергенов Б.М. Передовые виды синтетических полимеров: саможизнеспособные полимеры.....	48
Тлеубаева Г.С., Тлеубаева И.С., Искаков Р.М., Калойан Койнов. Инкапсулирование связывающих агентов в полиуретановых микрокапсулах для разработки саможизнеспособных покрытий, способных заживляться под действием УФ излучения.....	52
Туктин Б., Багаширова Б., Шаповалова Л.Б. Превращение C ₂ -C ₄ -алканов в ароматические соединения на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах.....	57
Башев А.Б., Гаипов Т.Э., Адайбекова А.А. Растворение алюминиевых электродов в фосфорной кислоте при поляризации переменным током.....	62
Шипулина А., Капралова В.И., Кубекова Ш.Н., Пономарев С.В. Влияние силикатного модуля связующего и формы частиц цинкового порошка на антикоррозионные свойства цинк-силикатных покрытий.....	67
Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и электросопротивления хромито-манганитов LaMe ¹ ₃ CrMnO ₆ (Me ¹ – Li, Na, K).....	71
Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Ермаганбетов К.Т. Электрофизическое исследование хромито-манганитов LaMe ^{II} ₃ CrMnO _{7,5} (Me ^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).....	76
Динистанова Б.К., Сулубеков Ж.Ж., Жаленова А.Ж., Мансуров З.А. Физико-химические основы получения полимер-композиционных материалов на основе эпоксидной смолы.....	82
Джундибаев М.К., Ким В.А., Кударинов С.Х., Бивойно Д.Г., Раздобреев В.Г., Богоявленская О.А. Влияние расхода воздуха на технологические параметры процесса термоокислительного коксования шубаркольского угля.....	88
Сугралина А.С., Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И. Термодинамическая оценка получения комплексного сплава алюмосиликомарганца с позиции концепции Бьеррума-Гуттенгейма.....	92
Абжалов Б.С., Башев А.Б., Жумадуллаева С.А., Алтынбекова М.О., Абжалов Р.С., Абдувалиева У.А. Исследование электрохимического поведения висмута снятием потенциодинамических поляризационных кривых в растворе нитрата калия.....	98
Алдабергенов М.К., Жамалбаева А.М., Кенес К.М. Синтез материалов с пьезоэлектрическими свойствами.....	103
Оспанова А.К., Неудачина В., Ашимхан Н.С., Каирбеков Ж.К., Таимухамбетова Ж.Х., Соколова В.В. Исследование химического состояния ионов палладия в мультислоях с каталитической активностью методом РФЭС.....	106
Туребекова Г.З., Ханходжаева Г.Ш., Кальменова М.Т., Науенова А.С., Досбаева А.М., Сатаева Л.М. Возможности снижения выбросов токсических компонентов при производстве резиновых смесей.....	116
Маткасымова А.А., Гаффорова Х.И. Сферические Sb/Sb ₂ O ₃ композитные наночастицы, синтезированные в многоатомных спиртах.....	120
Жолдасова Ж.Ж., Токмолдин С.Ж., Еспембетов А.А., Игнатьев А., Эбрахим Р. Синтез полипиррола для водородной энергетики.....	124

CONTENTS

<i>Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G.Zh.</i> Metal complexe catalysts with phosphorcontaining ligands in organic synthesis.....	3
<i>Taubayeva A.S., Dzhusipbekov U.Z., Nurgalieva G.O.</i> Study sorption properties of sodium humate regard to copper ions.....	11
<i>Massenova A.T., Sassykova L.R., Basheva Zh.T., Kassenova D.Sh., Baitazin E., Ussenov A.</i> Dehydrogenation of propane on zeolite-oxide catalyst.....	14
<i>Statsuyk V.N., Fogel L.A., Imanbaeva A.B.</i> Influence of sodium lignosulphonate on electrochemical behavior of a brass electrode.....	18
<i>Akurpekova A.K., Zakarina N.A., Volkova L.D., Dalekhanuly O.</i> n-Geksana isomerization on Ni-catalyst put on aluminium column montmorillonite.....	24
<i>Dergacheva M.B., Urazov K.A., Leontyeva X.A.</i> The influence of Illumination to electrochemical deposition of Te(IV)....	29
<i>Urazov K.A., Dergacheva M.B., Leontyeva X.A., Khussurova G.M., Yaskevich V.I.</i> Electrochemical deposition of zinc sulfide films.....	36
<i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Talgatov E.T., Seitkaliyeva K.S., Komashko L.V.</i> Supported PEG-containing palladium-cobalt catalysts for hydrogenation.....	44
<i>Tleubayeva G.S., Iskakov R.M., Tleubayeva I.S., Khudaibergenov B.M.</i> Advanced synthetic polymers: self-healing polymers.....	48
<i>Tleubayeva G.S., Tleubayeva I.S., Iskakov R.M., Kaloian Koynov.</i> Encapsulation healing agent with polyurethane microcapsules for the development of the UV-curable self-healing coatings.....	52
<i>Tuktin B., Bagasharova B., Shapovalova L.B.</i> C ₂ -C ₄ -Alkanes transformation into aromatic hydrocarbons on zeolitecontaning modified catalysts.....	57
<i>Bayeshov A.B., Gaipov T.E., Adaybekova A.A.</i> Dissolving aluminum electrodes in phosphoric acid by alternating current polarization.....	62
<i>Shipulina A., Kapralova V.I., Kubekova Sh.N., Ponomarev C.V.</i> The influence of silica module binder and the shape of the particles of zinc powder on anti-corrosion properties of zinc silicate coatings.....	67
<i>Kassenov B.K., Sagintayeva J.I., Kassenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E., Seysenova A.A., Smagulova D.I.</i> Temperature dependence of electrical permittivity and resistance of chromite-manganites LaMe ^I ₃ CrMnO ₆ (Me ^I – Li, Na, K)...	71
<i>Kassenov B.K., Kassenova Sh.B., Kuanyshbekov E.E., Ermaganbetov K.T.</i> Electric properties of chromite-manganates lame ^{II} ₃ crmnO _{7,5} (Me ^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba).....	76
<i>Dinistanova B.K., Sulubekov Zh.Zh., Zhalenova A.Zh., Mansurov Z.A.</i> Physical and chemical bases of receiving polimer- kompozitsionnyh of materials on the basis of epoxy.....	82
<i>Dzhundibaev M.K., Kim V.A., Kударinov S.H., Bivoyno D.G., Razdobreev V.G., Bogoyavlenskaya O.A.</i> Influence flow of air on technological parameters of process thermooxidizing coking shubarkol coal.....	88
<i>Sugralina A., Baisanov S., Tolokonnikova V., Narikbaeva G.</i> Thermodynamic evaluation of obtaining complex alloy of aluminiumsilicomanganese position with concept Bjerrum-Guggenheim.....	92
<i>Abghalov B.S., Bayeshov A.B., Ghumadullayeva S.A., Altynbekova M.O., Abghalov R.S., Abduvaliyeva U.A.</i> Research of the electrochemical behaviour of bismuth of potentiodynamic polarization curves in solution of potassium nitrate.....	98
<i>Aldabergenov M.K., Djamalbaeva A.M., Kenes K.M.</i> Synthesis piezoelectric materials.....	103
<i>Ospanova A.K., Neudachina V., Ashymhan N.S., Kayrbekov Zh.K., Tashmuhambetova Zh.H., Sokolova V.V.</i> Research chemical status palladium ions in multilayers with a catalytic activity by XPS.....	106
<i>Turebekova G.Z., Hanhodzhaeva G.Sh., Kalmenova M.T., Naukenova A.S., Dosbayeva A.M., Sataeva L.M.</i> Possible decreased emitting toxic component in the production of rubber mixtures.....	116
<i>Matkasyymova A.A., Gafforova H.I.</i> Spherical Sb/Sb ₂ O ₃ composite nanoparticles synthesized in the complex alcohols.....	120
<i>Zholdasova Zh.Zh., Tokmoldin S.Zh., Yespembetov A.A., Ignatiyev A., Ebrahim R.</i> Synthesis of polypyrrole to hydrogen power engineering.....	124

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.akademiyanauk.kz

Редакторы: М. С. Ахметова, Ж. М. Нургожина
Верстка на компьютере Д. Н. Калкабековой

Подписано в печать 10.06.2014.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
8,25 п.л. Тираж 300. Заказ 3.