

42. *Чертков Я. Б., Виннер А. Б.* // Катализ и нефтехимия. -1995. -№ 1. -С. 12—15.  
43. *Виннер А. Б., Чертков Я. Б.* // Там же. -1996. -№ 2. -С. 16—19.  
44. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. -Москва: Химия, 1984.

45. *Charlton M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1975. -97 (6). -P. 1552.  
46. *Гордон Ф., Форд Р.* Спутник химика. -Москва: Мир, 1976.  
47. *Заславский Ю. С., Заславский А. Н.* Механизм действия противознозных присадок к маслам. -Москва: Химия, 1978.  
48. *Кулиев А. М.* Химия и технология присадок к маслам и топливам. -Москва: Химия, 1972.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшло 15.03.2000

УДК 541.183

**Ю. И. Тарасевич**

## **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В УКРАИНЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА**

Проанализированы исследования в области химии поверхности, адсорбции и ионного обмена, выполненные в институтах Национальной академии наук Украины, университетах страны и прикладных институтах Государственного комитета промышленной политики Украины. Показан весомый вклад этих работ в создание современных представлений о явлениях, протекающих на границе раздела фаз. Подчеркнута практическая значимость проведенных исследований для разработки современных химических технологий в Украине, включая и технологии, направленные на защиту окружающей среды.

Исследования в области поверхностных явлений всегда были приоритетными в Украине. Еще в начале 20-го столетия А. В. Думанский в Киевском политехническом институте изучал взаимодействие различных электролитов, оксикислот, мочевины с коллоидным гидроксидом железа и гидроксидами других тяжелых металлов [1]. Преподаватель Киевского университета Б. А. Шишковский [2] в 1906 г. предложил широко известное уравнение, которое хорошо описывает падение поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-активных веществ с увеличением их концентрации. Пользуясь уравнением Шишковского в дифференциальном виде, можно перейти от уравнения адсорбции Гиббса к уравнению мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [3].

Один из основателей и руководителей Носовской сельскохозяйственной опытной станции (1913–1928 гг., Черниговская обл.) академик К. К. Гедройц в 20-е годы выполнил фундаментальные исследования по ионообменной способности почв [4], заложив основы учения об их коллоидно-химической природе. В начале 30-х годов сотрудник, позже профессор Института физической химии АН УССР М. В. Поляков выполнил фундаментальные исследования по формированию пористой структуры силикагелей в присутствии паров органических веществ — бензола, толуола и ксилола, и изучению адсорбционных свойств таких сорбентов [5]. Это позволило ему обнаружить эффект памяти (запомина-

ния), который заключается в повышенной избирательности сорбентов и ионообменников к молекулам и ионам, в присутствии которых формировалась их структура. Таким образом, М. В. Поляков предвосхитил активно развивающееся сейчас направление темплатного синтеза селективных сорбентов и катализаторов.

В 50-е годы академик А. В. Думанский и его ученики в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) АН УССР начали активно использовать метод теплот смачивания для оценки энергетики взаимодействия воды с различными дисперсными материалами — глинами, целлюлозой, желатиной, крахмалом и др. Эти работы обобщены в монографии [6]. Они положили начало термохимическому методу изучения взаимодействия молекул различных жидкостей с поверхностью дисперсных твердых тел.

Новый этап исследований в области адсорбции и ионного обмена в Украине связан с работами академика Ф. Д. Овчаренко в ИОНХ АН УССР, профессоров И. Е. Неймарка и Д. Н. Стражеско в Институте физической химии АН УССР. Ф. Д. Овчаренко изучил адсорбционные свойства глин и глинистых минералов различного строения и состава, наметил пути регулирования их свойств и области практического использования [7]. Особую значимость приобрели его работы по геометрическому и химическому модифицированию глин и глинистых минералов путем их обработки горячими минеральными кислотами и растворами катионных ПАВ. Многогранная научная деятель-

ность Ф. Д. Овчаренко подытожена в коллективной монографии [8].

И. Е. Неймарк разработал методы синтеза силикагелей и других неорганических сорбентов с заданной пористой структурой. В его лаборатории были впервые в Украине и бывшем СССР синтезированы различные цеолиты, смешанные цеолитоксидные системы, кремнийорганические адсорбенты. Эти исследования обобщены в монографиях [9—12].

Д. Н. Стражеско в своих исследованиях успешно развил электрохимическую теорию сорбции ионов активными углями [13], совместно с И. А. Тарковской [14] разработал методы получения окисленных углей, изучил их адсорбционные и ионообменные свойства, доказал перспективность применения этих материалов для глубокой очистки различных веществ и солевых систем. В лаборатории Д. Н. Стражеско был также изучен обмен катионов на кремнеземе при относительно низких значениях (рН 2—5) [15], что послужило основой практического применения силикагеля в радиохимии [16]. В области высоких значений рН  $\geq 9$  было обнаружено обращение ряда сорбируемости катионов щелочных металлов на силикагеле [16]. Ряд приобретает вид:  $K^+ < Na^+ < Li^+$ .

Созданные этими учеными научные школы успешно развивают сорбционные исследования в институтах физической химии, химии поверхности, коллоидной химии и химии воды, сорбции и проблем эндозкологии, биокolloидной химии Национальной академии наук Украины. Исследования в области адсорбции, химии поверхности и ионного обмена проводятся также на химических факультетах ряда высших учебных заведений Украины, в нескольких прикладных институтах Госкомитета промышленной политики Украины. Ниже остановимся на наиболее важных результатах, полученных украинскими учеными по следующим научным направлениям: химия поверхности и химическое модифицирование дисперсных твердых тел, закономерности адсорбции из газовых и жидких сред, технологии производства промышленно важных адсорбентов и получение новых сорбционно-активных материалов, исследования в области ионного обмена и получение новых ионообменных материалов.

**Химия поверхности и химическое модифицирование дисперсных твердых тел.** В Институте химии поверхности НАНУ под общим руководством академика А. А. Чуйко получен обширный экспериментальный материал о структуре поверхностного слоя диоксида кремния, его активных центрах, особенностях протекания и

механизмах хемосорбционных процессов на кремнеземах [17, 18].

Анализ профилей пространственного распределения электростатического потенциала, создаваемого структурой  $SiO_2$ , показал наличие у атомов кремния, несущих одиночные (терминальные) гидроксильные группы, областей с высокими положительными значениями потенциала [19]. Это указывает на координационную ненасыщенность таких атомов кремния. Именно они рассматриваются школой А. А. Чуйко как первичные центры адсорбции небольших полярных молекул. Показано, что физико-химические характеристики поверхности  $SiO_2$  и других оксидов определяются не только свойствами локальных активных центров, но и коллективным поведением ансамбля терминальных функциональных ОН-групп. Разработана теория вращательной подвижности таких групп, учитывающая их взаимодействие с подложкой и друг с другом [20].

Синтезированы и исследованы высокодисперсные кремнеземы, содержащие оксиды бора, алюминия, фосфора, 3d-металлов [21]. В институте развивается также иной подход к получению многокомпонентных оксидных систем, а именно — наслаение на поверхности  $SiO_2$  оксидов других элементов [22].

В Институте химии поверхности НАНУ выполнен цикл исследований по изучению кинетики и механизма реакций многих органических и элементоорганических соединений с активными центрами поверхности дисперсных кремнезёмов [23]. В результате этих исследований выявлены основные факторы, влияющие на скорость процессов электрофильного замещения протона в структурных силанольных группах кремнезема. Показано, что в переходном комплексе, включающем центр поверхности и атакующую молекулу, содействие уходящей группе может быть осуществлено извне с помощью электроно- и протондонорных соединений. Исследованы хемосорбционные процессы с участием оксохлоридов и хлоридов некоторых элементов и структурных гидроксильных групп кремнезема. Эти процессы сопровождаются перестройкой образующихся поверхностных соединений.

Предложены достаточно универсальные методы активации поверхности функциональных органокремнезёмов, пригодные для связывания в мягких условиях различных органических лигандов и металлокомплексов на их основе, важных аналитических реагентов, ферментов и других биологически активных соединений [24]. Проведены систематические исследования адсорб-

ционных, ионообменных и каталитических свойств неорганических матриц с химически закрепленными кислород, азот и серусодержащими органическими соединениями, некоторыми макроциклами [25].

В Институте физической химии НАНУ под руководством академика К. Б. Яцимирского и д. х. н. А. П. Филиппова с помощью различных методов был изучен состав и структура комплексных соединений переходных металлов меди (II), кобальта (II), палладия (II), молибдена (VI) и других на поверхности модифицированного кремнезема [26, 27], исследованы каталитические свойства полученных привитых комплексов в реакции окисления углеводов, гидрирования и эпоксицирования олефинов. Широкое применение получили уравнения, предложенные А. П. Филипповым [28], для описания равновесий комплексообразования ионов металлов с лигандами при условии их равномерного закрепления на матрице носителя.

На химическом факультете Киевского университета им. Т. Г. Шевченко под общим руководством академика В. В. Скопенко развивается научное направление: комплексообразующие кремнеземы, их синтез, строение модифицирующего слоя, химия поверхности, аналитические применения. Разработаны схемы синтеза и получены кремнеземы с ковалентно закрепленными комплексообразующими группами: полидентатных алифатических и гетероциклических (дипиридил, фенантролин, хинолин) аминов, фосфорорганических комплексонов, тиомочевины, фталоцианинов, порфиринов и др. [29—31]. Показано, что кремнеземы с закрепленными на поверхности комплексообразующими группами представляют собой соединения, для описания которых помимо стандартных характеристик лигандов необходимо значение дополнительных параметров. Основной среди них — топография закрепленных групп. Большинство соединений такого типа имеют кластерный характер распределения закрепленных групп со средним расстоянием между ними 0.7 нм. Имобилизованный органический слой имеет сплюснутую (коллапс-) геометрию. Это влияет на процессы комплексообразования — на поверхности доминируют комплексы состава  $MeL_2$  [32]. С применением комплексообразующих сорбентов были разработаны методы анализа тяжелых и благородных металлов [33].

В Институте коллоидной химии и химии воды (ИКХХВ НАНУ) разработан жидкофазный метод модифицирования поверхности непористых и

широкопористых кремнеземов [34, 35]. Он основан на пропитке кремнезема толуоловым раствором или водной эмульсией кремнийорганического олигомера типа полиметилгидридсилоксана с последующим нагреванием системы при 200—250 °С. Главное преимущество этого метода в том, что в результате модифицирования на поверхности формируется сплошная пленка модификатора, состоящая из сшитых вместе молекул кремнийорганического олигомера. Она хемосорбционно привита к активным центрам поверхности кремнезема и одновременно делает недоступными для сорбционного взаимодействия остаточные непрореагировавшие активные центры исходной поверхности матрицы. Этот метод модифицирования кремнезема и перлита использован при создании инертных хроматографических носителей [35], промышленного адсорбента "Жемчуг" для удаления из воды плавающих и эмульгированных нефтепродуктов [36].

В ИКХХВ НАНУ получен большой массив экспериментальных результатов с применением комплекса спектральных и сорбционно-аналитических методов по химии поверхности основных представителей слоистых силикатов. Определены типы и количество активных центров на поверхности монтмориллонита, вермикулита, каолинита, гидрослюд, палыгорскита. Показана большая роль обменных катионов в определении сорбционных характеристик слоистых силикатов с набухающей структурной ячейкой (монтмориллонит и вермикулит). Развита методика гидратации (сольватации) этих минералов как к образованию поверхностных координационных соединений [37]. В определении свойств поверхности палыгорскита большую роль играют координационно ненасыщенные ионы  $Mg^{2+}$ , кислые SiOH и основные Al—OH, Mg—OH гидроксильные группы. Применению аналитических, каталитических, резонансных (ЭПР, ЯМР и гамма-резонансная спектроскопия) методов исследования для изучения строения и химии поверхности слоистых силикатов посвящены монографии [38—41].

Комплексом методов показана взаимосвязь между тонкими особенностями строения слоистых силикатов и природой активных центров на их поверхности. Развита методика структурно-химического моделирования и показана его перспективность для изучения химии поверхности слоистых силикатов [38, 42]. Изучены и количественно оценены кислотные свойства молекул воды, координированных многозарядными обменными катионами [38, 43]. С помощью метода ИК-спектроскопии предложен метод определения эффек-

тивных зарядов ( $-q, e$ ) поверхностных атомов кислорода слоистых силикатов: гекторит  $-0.23$ ; монтмориллонит  $-0.27$ ; фторгекторит  $-0.34$ ; сапонит и вермикулит  $-0.51$ ; природный цеолит натролит  $-0.91$  [44]. Значение, полученное для натролита, хорошо согласуется с величиной  $q = -0.92e$ , определенной из рентгеновских эмиссионных спектров [45].

В ИКХХВ НАНУ изучена структура и свойства органопроизводных слоистых силикатов, полученных заменой их природного обменного комплекса на длинноцепочечные органические катионы [35, 46]. На их основе разработаны перспективные сорбенты для газовой хроматографии [35]. Они нашли практическое применение для хроматографического анализа технических 1,4-дихлорбензола [47], 1,2-дихлорэтана [48] и других многокомпонентных смесей. На основе слоистых силикатов с жесткой структурной ячейкой (каолинит, пиррофиллит) разработаны наполнители полимерных сред, модифицированные тонким слоем привитого полимера, который хорошо совмещается с наполняемой полимерной матрицей [49].

**Закономерности адсорбции из газовых и жидких сред на твердых поверхностях.** В ИКХХВ НАНУ профессором А. М. Когановским и его сотрудниками разработана теория адсорбции органических молекул из водных растворов на углеродных адсорбентах. Она базируется на положении, что стандартная энергия адсорбции Гиббса растворенных веществ является аддитивной суммой инкрементов Гиббсовской энергии адсорбции из воды отдельных структурных элементов молекулы [50]. Это позволило находить константы равновесия адсорбции из водных растворов для многих органических соединений сложного строения без проведения экспериментов, используя табличные значения соответствующих инкрементов.

В этом же институте под руководством члена-корреспондента НАНУ Ю. И. Тарасевича развиваются теоретико-экспериментальные исследования по адсорбции газов и паров адсорбентами различной природы. Развита комплексная структурно-химический, хроматографический и молекулярно-статистический подход к изучению в области Генри адсорбционных и разделительных свойств кремнеземов и слоистых силикатов, гидрофобизованных катионными поверхностно-активными веществами и олигомерными кремнийорганическими соединениями [35]. Молекулярно-статистическая теория адсорбции углерода в области Генри распространена на

случай адсорбентов с регулярно-неоднородной поверхностью [35, 51]. Показано, что для адсорбентов со щелевидными поверхностными микропорами типа палыгорскита существенный вклад (около 50 %) в суммарную энергию адсорбции углерода вносит индукционное взаимодействие адсорбированных молекул с полярными ОН-группами и молекулами координационно связанной воды [35, 51]. В табл. 1 представлены расчетные и экспериментальные данные, иллюстрирующие вклад поляризационного взаимодействия в теплоту адсорбции *n*-гексана на палыгорските. Эти результаты представляются очень важными, так как в научной литературе, включая и пособия для высших учебных заведений [52], укоренилось мнение, что индукционные силы составляют примерно 5 % ван-дер-ваальсовых сил, действующих между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента.

Т а б л и ц а 1

Дифференциальные теплоты адсорбции ( $\bar{Q}_a$ ) гексана на палыгорските при 400 К

Условия определения	$\bar{Q}_a$ , кДж/моль
Расчет без учета поляризационного взаимодействия	48.0
Расчет с учетом поляризационного взаимодействия:	
для атомных плоскостей	88.3
для атомных линий	88.6
Эксперимент	78.0

Для определения размеров поверхностных микропор разработан хроматографический вариант метода молекулярных шупов. С его помощью оценены параметры поверхностных микропор поверхностно-пористого сорбента, полученного термоокислением модифицирующего кремнийорганического слоя на поверхности диатомита и перлита [53]. На основе экспериментальных данных построены зависимости термических коэффициентов краевого угла смачивания водой и поверхностного давления пленки воды на твердой поверхности соответственно от величины краевого угла  $\frac{d\theta}{dT}(\theta)$  и поверхностного давления  $\frac{d\Pi}{dT}(\Pi)$  [54, 55]. Это позволило воспользоваться для анализа данных по адсорбции воды на различных адсорбентах строгим соотношением Бенгхама-Разука [56], связывающим  $\Pi$ ,  $\theta$  и удельную теплоту смачивания  $q$ . Определены критериальные величины  $\Pi$ ,  $\theta$  и  $q$ , разделяющие гидрофильные и гидрофобные поверхности.

Адсорбционно-калориметрическим методом изучена адсорбция паров воды и бензола на широком круге гидрофильных и гидрофобных адсорбентов: катионзамещенных формах каолинита и вермикулита, октадециламмониевом каолините, модифицированном силохроме, пилларированном  $A_{13}$ -монтмориллоните, цеолите ZSM-5, глубоко деапоминированном ультрастабильном цеолите U-US-Ex. Обобщение этих и опубликованных в научной литературе адсорбционно-калориметрических данных позволило предложить классификацию тепловых диаграмм для различных адсорбционных систем [57]. На основе дифференциальных энтропий адсорбции выделены 6 типов адсорбции, различающихся характером движения адсорбированных молекул на твердой поверхности: локализованная, локализованная с вкладом колебательных степеней свободы, псевдолокализованная с заменой трансляционных степеней свободы колебательными, промежуточная нелокализованная внутри ячеек, нелокализованная, сверхподвижная. Найдены критерийные значения теплоты и энтропии адсорбции, которые разграничивают перечисленные типы адсорбции [57].

С применением комплекса хроматографического, калориметрического и квантовомеханического методов в ИКХХВ НАНУ начаты исследования по взаимодействию молекул воды с гидрофильными центрами гидрофобных адсорбентов [58].

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАНУ при изучении сорбции 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксида из углеводородных растворов на цеолите NaY методом ЭПР профессор К. И. Патриляк обнаружил явление колебательной адсорбции [59]. Оно сводится к первоначальному насыщению цеолита радикалом, последующей частичной (до 70 %) самопроизвольной десорбции первоначально сорбированного радикала, повторной его сорбции и т. д. в течение 1400 ч (предельная длительность опыта) в условиях термодинамически закрытой системы.

В физико-техническом институте низких температур НАНУ (Харьков) в последнее десятилетие проводятся исследования температурной зависимости криоадсорбции индивидуальных газов азота, водорода, криптона, ксенона, неона и их смесей на цеолитах типа NaA [60]. Рассчитаны теплоты адсорбции газов, коэффициенты разделения их смесей при различных степенях заполнения адсорбента. Конечной целью этих трудоемких исследований является разработка

адсорбционной технологии получения высокочистых газов.

В Научно-исследовательском институте физики при Одесском государственном университете (ОГУ) исследуются статика, кинетика и динамика адсорбции различных газов и паров основного и кислотного характера ( $NH_3$ , амины,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $SiF_4$ ) на минеральных сорбентах, синтетических ионитах гранульного и волокнистого типов [61, 62]. Предложено новое феноменологическое выражение для описания адсорбционных систем и метод прогнозирования константы Генри с использованием принципа соответственных состояний [63].

В Одесском техническом университете низкотемпературной техники и энергетики профессор А. Л. Цыкало с сотрудниками развивает методы численного эксперимента для исследования адсорбционных систем [64].

В Днепропетровском химико-технологическом университете профессор Е. А. Нечаев на основании большого экспериментального материала разработал теорию хемосорбции органических соединений на полярных адсорбентах, показал определяющую роль в хемосорбции потенциала ионизации молекул [65].

В Институте химии высокомолекулярных соединений НАНУ под руководством академика Ю. С. Липатова комплексом методов исследуются закономерности адсорбции полимеров из растворителей различной природы на твердых поверхностях [66, 67]. В тесном контакте с Ю. С. Липатовым работает группа исследователей из Львовского университета им. И. Франко под общим руководством профессора М. Н. Солтыса. Изучена адсорбция полиметакриловой кислоты из водных растворов на цинксulfидных люминофорах, оксиде алюминия, диоксиде титана [68]. Эти исследования проводятся в связи с выяснением роли адсорбированных макромолекул в стабилизации коллоидных систем технического назначения. Несомненным успехом Ю. С. Липатова, его сотрудников и последователей является установление зависимости величины адсорбции полимера от соотношения твердая:жидкая (Т:Ж) фаза. Увеличение содержания адсорбента в системе часто приводит к уменьшению адсорбции полимера вследствие образования агрегатов дисперсных частиц.

**Разработка промышленно и экологически важных адсорбентов и получение новых сорбционно-активных материалов.** Украинские ученые активно участвовали в организации в бывшем СССР промышленного производства силикаге-

лей, синтетических цеолитов, адсорбентов на основе глинистого сырья. В настоящее время эти работы продолжают применительно к задачам, стоящим перед промышленностью независимой Украины. Так, в 70-х годах с участием сотрудников ИКХХВ АН УССР Ю. И. Тарасевича и И. И. Марцина была разработана технология получения адсорбентов А-4 и А-4М на основе генетической смеси палыгорскита и монтмориллонита Черкасского месторождения (Украина), предназначенных для очистки ароматического сырья от непредельных углеводов [38, 69]. На нефтехимическом заводе в г. Ишимбай (Башкортостан, Россия) был построен и пущен в эксплуатацию цех по производству адсорбента А-4М производительностью до 4 тыс. тонн адсорбента в год. Накопленный при создании адсорбентов А-4М и А-4 опыт был использован при организации в г. Светловодске (Кировоградская обл.) промышленного производства трех марок гранулированного адсорбента на основе черкасского палыгорскита (И. И. Марцин, Институт биокolloидной химии НАНУ). В 1998 г. были выпущены первые промышленные партии адсорбента. Запланированная мощность цеха составляет 2000 т адсорбента в год.

В Институте физической химии НАНУ (В. Л. Стружко) разработана малоотходная технология получения силикагеля с утилизацией побочного продукта сульфата натрия. Разработан технологический регламент и исходные данные на проектирование производства силикагеля.

В Институте биоорганической химии и нефтехимии НАНУ (К. И. Патриляк) на основе украинских каолинов разработана рациональная технология получения цеолитов типа X и Y с улучшенными механическими и кинетико-диффузионными характеристиками. На опытном производстве института налажен выпуск небольших партий этих цеолитов. Разработан технологический регламент и исходные данные на проектирование производства цеолитов объемом 1500 т в год каждого из них.

В Харьковском научно-исследовательском и проектном институте основной химии Государственного комитета промышленной политики Украины (Н. В. Тимохина) разработана технология получения гранулированного цеолита СаА без связующего на основе украинских каолинов. На опытном заводе института проверены отдельные стадии технологического процесса, выпущена опытная партия цеолита, которая показала хорошие результаты при выделении *n*-парафинов из газовых конденсатов. Организован выпуск опыт-

но-промышленных партий этого цеолита общим объемом до 100 т в год. На Николаевском глиноземном заводе начато строительство промышленной линии по производству этого цеолита.

При активном участии Одесского НИИ физики при ОГУ (Б. М. Кац) в г. Вольногорске Днепропетровской области на производственной базе Украинского государственного консорциума "Экосорб" смонтирована и введена в эксплуатацию опытно-промышленная линия получения катионитового индикаторного сорбента для поглощения сероводорода. Первая партия этого сорбента изготовлена по заказу российского Газпрома и предназначена для снаряжения коробок промышленных противогазов для рабочих и служащих Астраханского газоконденсатного месторождения.

Активные угли являются важными адсорбентами для промышленности и защиты окружающей среды. Член-корреспондент НАНУ К. Е. Махорин (ИКХХВ НАНУ) разработал технологию получения дешевого механически прочного активного угля на основе донбасского антрацита [70]. Исследования [71] показали, что активированный антрацит обладает более однородной микропористой, развитой мезопористой структурой и улучшенными кинетическими характеристиками по сравнению с другими марками активных углей. В ИКХХВ НАНУ разработана технология получения мезопористого угля "Акант-мезо", предназначенного для получения питьевой воды высокого качества [72].

На опытном производстве Института сорбции и проблем эндозкологии НАНУ под руководством академика В. В. Стрелко налажено серийное производство синтетических активных углей медицинского назначения типа СКН, КАУ и других [73, 74]. В Институте химии поверхности НАНУ разработана технология и организовано производство сферического углеродного гемосорбента СУГС на основе сополимеров стирола и дивинилбензола [75]. В Институте сорбции и проблем эндозкологии НАНУ развиваются работы, направленные на получение активных углей особой чистоты с целью их последующего использования для выделения благородных металлов из различных растворов [76].

В Харьковском научно-исследовательском углехимическом институте (Б. И. Шустиков) разработана технология получения мезофазных пеков — сырья для приготовления углеродных волокон, методика получения которых разработана в Институте проблем материаловедения НАНУ.

Фирма Engelhard Corporation (ФРГ) в 1998 г. начала промышленное производство нового класса адсорбентов Envisorb B+, состоящего из алюмосиликатной матрицы с инкорпорированным микродисперсным активным углеродом [77]. В ИКХХВ НАНУ еще в 1980 г. был предложен рациональный метод получения угольно-минерального сорбента (УМС) на основе закоксованного природного алюмосиликата [78] и показана перспективность его применения для очистки сточных вод [36]. В 1991 г. метод был доведен до технологического уровня и начал использоваться на Уфимском нефтеперерабатывающем заводе (Россия) для получения сорбента и его применения в процессе очистки сточных вод завода от нефтепродуктов и дисперсных примесей [79]. Для тонкой очистки и доочистки воды от нефтепродуктов разработан метод получения новых сорбционно-активных материалов, получивших название поверхностно-пористых сорбентов [53, 80].

В последние 5 лет в Институте физической химии НАНУ развивается новое перспективное направление, связанное с разработкой способов синтеза различных наноразмерных пористых материалов. В частности, определены условия синтеза силикагидрозолей с заданной степенью дисперсности. Показана возможность использования таких золей в качестве исходного материала для получения субмикронных и наноразмерных порошков, керамических мембран, сорбентов [81]. В Институте развиты основы темплатного синтеза цеолитов и различных нанопериодических структур. Синтезированы цеолитоподобные фосфаты Al, Ti и другие металлосодержащие сорбенты, мезопористые молекулярные сита и целый ряд нанопериодических соединений [82]. На основе цеолитов и мезопористых молекулярных сит получены соединения, содержащие наноразмерные полупроводниковые молекулярные кластеры CdS, PbI<sub>2</sub>, Bi<sub>3</sub>, анионные гексаанионидные комплексы переходных металлов и др. [83].

Практическим приложением работ по кремнийорганическим сорбентам, начатым в Институте физической химии НАНУ [12], является создание на их основе и организация промышленного выпуска Киевской экологоохранной фирмой "Креома фарм" эффективного энтеросорбента общедетоксирующего действия "Энтеросгель" [84].

**Исследования в области ионного обмена и получение новых ионообменных материалов.** Серьезные теоретико-экспериментальные исследования ионообменных равновесий на органи-

ческих ионитах с участием неорганических и органических ионов были проведены в Харьковском университете членом-корреспондентом НАНУ Н. А. Измайловым. Он один из первых предложил рассматривать иониты как высокомолекулярные полиэлектролиты, детально рассмотрел равновесия ионного обмена на сульфосолах, вывел основные уравнения ионного обмена, характеризующие зависимость ионообменного равновесия от свойств ионообменника и раствора электролита [85, 86].

В ИКХХВ НАНУ проведены систематические исследования ионообменных равновесий и термодинамики ионного обмена на природных слоистых силикатах и цеолитах. Это позволило сформулировать кристаллохимический принцип избирательности высококремнеземных цеолитов к крупноразмерным катионам [36, 87]: при сорбции крупноразмерных катионов на высококремнеземистых природных цеолитах кроме термодинамического фактора селективности действует более весомый кристаллохимический (геометрический) фактор, обусловленный локализацией таких катионов в восьмичленных кремнекислородных кольцах структуры, обладающих свободным сечением, соразмерным сорбируемому катиону.

Впервые было обнаружено, что природные цеолиты обладают эффектом памяти к тому катиону, в присутствии которого они кристаллизовались, или к катионам, которые имеют заряд и размер подобный иону в исходном образце [36, 88].

В институте разработана калориметрическая ячейка для измерения малых теплот ионного обмена с помощью микрокалориметра Кальве. В табл. 2 представлены найденные из сорбционно-аналитических и калориметрических экспериментов термодинамические константы  $K_a$ , свободные энергии  $\Delta G$ , энтальпии  $H$  и энтропии  $S$  обмена однозарядных катионов на Na-форме природного цеолита клиноптилолита [89]. Видно, что интегральная энтропия обмена для изучен-

Т а б л и ц а 2

Стандартные термодинамические функции обмена однозарядных катионов на Na-клиноптилолите

Сорбируемый катион	$K_a$	$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$
		кДж/г-экв		Дж/г-экв-К
Cs <sup>+</sup>	22.9	-7.78	-17.56	32.7
K <sup>+</sup>	16.4	-6.95	-10.04	10.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6.9	-4.8	-6.35	5.2
Li <sup>+</sup>	0.2	+3.92	+2.36	5.2



ных систем отрицательна. Это указывает на общее упорядочение системы ионит—электролит при ионном обмене главным образом благодаря переходу катионов из раствора в фазу ионита.

При исследовании ионообменных равновесий на слоистых силикатах было показано, что введение комплексообразующих реагентов в ионообменную систему повышает избирательность слоистых силикатов к катионам [90]. Это свойство минеральных ионообменников было с успехом использовано при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской атомной станции в 1986 г. [36].

Сорбция катионов щелочных металлов на базальных гранях слоистых силикатов (монтмориллонит и каолинит) описывается прямым ( $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ ), а на боковых гранях этих минералов обращенным ( $Li^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ ) рядом селективности [91]. Сопоставление полученных результатов с данными по адсорбируемости катионов щелочных металлов на силикагеле при нейтральных и высоких рН, оксидах алюминия и железа при рН выше их изоэлектрических точек показывает, что реализация прямого или обращенного ряда сорбируемости катионов зависит от концентрации обменных центров на поверхности минеральных ионообменников и роли энергии электростатического отталкивания между соседними катионами в определении общей энергии их сорбции на ионообменнике [91].

Другая группа исследователей ИКХХВ НАНУ занимается изучением синтетических ионитов с целью их применения в водоочистке. Детальное рассмотрение ионообменных равновесий с участием катионитов и анионитов в реальных технологических системах [92] позволило повторно использовать регенерационные растворы в производственном цикле. Сотрудники института совместно с Черкасским ПО "Азот" разработали технологию получения практически важного высокоосновного анионита САВ-990 и освоили его производство в опытно-промышленных масштабах.

Следует отметить, что ученые Украины были одними из первых в мире, кто синтезировал хелатообразующие иониты [93, 94]. В ИКХХВ НАНУ на основе природного минерального сырья и полифосфатов получен эффективный неорганический хелатообразующий сорбент для выделения из водных растворов ионов тяжелых металлов [36, 95].

В Национальном техническом университете "КПИ" модификацией винилпиридиниевого

анионита хлорпроизводными гидантоинов получен новый сорбент "Оксисорб", который наряду с повышенным сродством к различным соединениям обладает также окислительными свойствами [96]. Привитой модификатор разрывает связи С—Н ртуторганических соединений и окисляет металллическую ртуть, переводя ее в сорбируемую форму Hg (II).

В Днепропетровском химико-технологическом университете получены кремнийорганические дипиридилновые хелатные сорбенты, так называемые силкраун-эфир, с высокой селективностью и емкостью обмена по отношению к ионам тяжелых и благородных металлов [97]. В Институте физической химии НАНУ селективные к различным ионам металлов сорбенты были получены введением краун-эфиров и тетраазамакроциклических лигандов в неорганические матрицы SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> на стадии образования геля [98].

В исследованиях Института сорбции и проблем эндэкологии (В. В. Стрелко) и Института общей и неорганической химии НАНУ (В. Н. Беляков) интенсивно развиваются работы по синтезу, изучению свойств и практическому применению фосфатов циркония и титана [74, 99, 100]. Была предложена "коронаобразная" модель центров специфической сорбции крупноразмерных щелочных катионов в ультрапорах этих сорбентов и разработаны методы их синтеза в присутствии ионов-темплатов. Показано, что темплатирующий катион в процессе синтеза ориентирует вокруг себя функциональные группировки ионита, что дает большую, чем в его отсутствие, долю соизмеримых с ним по размерам ультрапор в структуре ионообменника.

Результаты, представленные в настоящей статье, показывают, что в Украине исследования в области химии поверхности, адсорбции и ионного обмена ведутся широким фронтом в различных научных учреждениях. Они направлены на решение теоретико-экспериментальных задач науки о поверхностных явлениях, а также практическом использовании традиционных и новых сорбентов и ионообменников для нужд промышленности и охраны окружающей среды.

Автор выражает искреннюю благодарность академикам В. В. Стрелко и А. А. Чуйко, докторам химических наук В. Н. Зайцеву, В. Г. Ильину, Б. М. Кацу, А. В. Мамченко, П. А. Манорику, К. И. Патриляку, М. Н. Солтысу, В. А. Тертых, А. К. Трохимчуку за предоставленные материалы, которые облегчили написание этой статьи.



РЕЗЮМЕ. Наведено огляд досліджень з хімії поверхні, адсорбції, іонного обміну та практичного застосування адсорбентів та іонообмінників, які на цей час виконуються в інститутах Національної академії наук України, університетах та прикладних інститутах Державного комітету промислової політики України. Розглянуто започаткування, розвиток і теперішній стан цих робіт та їх значення для науки про поверхні, промисловості України та захисту навколишнього середовища.

SUMMARY. The studies in surface chemistry, adsorption, ion exchange and practical application of adsorbents and ion exchangers which are currently performed in the Institutes of Ukrainian National Academy of Sciences, Ukrainian universities and Institutes for applied studies supervised by Ukrainian Ministry of Industrial Policy are summarised. The origins, development and current state of these works are reviewed along with their significance for the surface science, Ukrainian industry and environmental protection.

1. Думанский А. В. // Журн. Рус. физ.-хим. общества. -1904. -36. -С. 1067.
2. Szyszkowski B. // Z. phys. chem. -1908. -64. -S. 385.
3. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. -М.-Л.: Гостехиздат, 1947.
4. Гедройц К. К. Избранные научные труды. -М.: Наука, 1975.
5. Поляков М. В. // Журн. физ. химии. -1931. -2. -С. 799.
6. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. -Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
7. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. -Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
8. Фізична хімія дисперсних мінералів / Підред. Ф. Д. Овчаренка. -Київ, 1997.
9. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. -Киев: Наук. думка, 1973.
10. Пионтковская М. А. Физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства модифицированных фожазитов. -Киев: Наук. думка, 1978.
11. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. -Киев: Наук. думка, 1982.
12. Слиякова И. Б., Денисова Т. И. Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства, применение. -Киев: Наук. думка, 1988.
13. Стражеско Д. Н. // Адсорбция и адсорбенты. -Киев: Наук. думка, 1976. -№ 4. -С. 3.
14. Стражеско Д. Н., Тарковская И. А. // Там же. -1972. -№ 1. -С. 7.
15. Высоцкий З. З., Стражеско Д. Н. // Адсорбция и адсорбенты. -Киев: Наук. думка, 1972. -№ 1. -С. 36.
16. Ласкорин Б. Н., Стрелко В. В., Стражеско Д. Н., Денисов В. И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. -М.: Атомиздат, 1977.
17. Чуйко А. А. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 1. -С. 42.
18. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1992.
19. Лобанов В. В. Квантовохимическое исследование электростатических свойств поверхности кремнезема и цеолитов. -Киев: НТУУ "КПИ", 1998.
20. Озенко В. М., Розенбаум В. М., Чуйко А. А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. -Киев: Наук. думка, 1991.
21. Pluto Yu. V., Stoch E., Babich I. V., Chuiko A. A. // J. Non. Cryst. Solids. -1990. -124. -P. 41.
22. Brei V. V., Kaspersky V. A., Gulyanitskaya N. U. // Kinet. and Catal. Lett. -1993. -50. -P. 415.
23. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
24. Tertykh V. A., Janishpolskai V. V. // Silica: from synthesis to application. -Mulhouse: CNRS, 1998. -P. 221.
25. Тертых В. А., Белякова Л. А. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. -1989. -34. -С. 395.
26. Карпенко Г. А., Филиппов А. П., Яцимирский К. Б. // Теорет. и эксперим. химия. -1979. -15. -С. 564.
27. Яцимирский К. Б., Филиппов А. П., Карпенко Г. А. // Докл. АН СССР. -1980. -251. -С. 652.
28. Филиппов А. П. // Теорет. и эксперим. химия. -1985. -21. -С. 693.
29. Zaitsev V. N., Skopenko V. V., Gluschenko L. V. // Chemically modified surfaces. -Amsterdam: -Elsevier, 1992. -P. 397.
30. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Яновская Э. С. // Координац. химия. -1996. -22. -С. 346.
31. Zaitsev V. N. Complexing silicas: preparation, structure of bonded layer, surface chemistry. -Kharkiv: Folio, 1997.
32. Холин Ю. В., Мерни С., Зайцев В. Н. // Журн. физ. химии. -1996. -70. -С. 1101.
33. Симонова Л. Н., Брускина И. М., Трофимчук А. К., Тряшин А. С. // Журн. аналит. химии. -1989. -44. -С. 661.
34. Бондаренко С. В., Назаренко А. В., Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн. -1986. -52, № 3. -С. 254.
35. Tarasevich Yu. I., Aksenenko E. V., Bondarenko S. V. // Adsorption on new and modified inorganic sorbents. -Amsterdam: Elsevier, 1996. -P. 539.
36. Tarasevich Yu. I. // Adsorption and its application in industry and environmental protection. -Amsterdam: Elsevier, 1999. -Vol. 2. -P. 659.
37. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
38. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
39. Манк В. В., Лебова Н. И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. -Киев: Наук. думка, 1988.
40. Гончарук В. В. Физико-химические основы подбора катализаторов кислотно-основного типа. -Киев: Наук. думка, 1991.
41. Васильев Н. Г., Гончарук В. В. Природные силикаты. Строение, свойства и реакционная способность. -Киев: Наук. думка, 1992.
42. Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 12. -С. 98.
43. Тарасевич Ю. И. // Теорет. и эксперим. химия. -1988. -24. -С. 590.
44. Тарасевич Ю. И. // Там же. -1995. -31. -С. 319.
45. Пехар Ф., Мегарская Л. // Геохимия. -1982. -№ 1. -С. 64.
46. Тарасевич Ю. И., Бондаренко С. В., Жукова А. И. // Коллоид. журн. -1980. -42. -С. 1128.
47. Тарасевич Ю. И., Ривина Э. М., Арыстанбекова С. А. и др. // Методы анализа и контроля качества продукции. -М.: НИИТЭХИМ. -1991. -№ 7. -С. 11.
48. Арыстанбекова С. А., Жукова А. И., Тарасевич Ю. И. и др. // Укр. хим. журн. -1991. -57. -С. 719.
49. Бондаренко С. В., Дрягилева Р. И., Тарасевич Ю. И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1989. -31. -С. 990.
50. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. -Киев: Наук. думка, 1977.
51. Aksenenko E. V., Tarasevich Yu. I. // Adsorp. Sci. and Technology. -1992. -9. -P. 54.
52. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В. и др. Курс физической химии. -М.: Госхимиздат, 1963.
53. Tarasevich Yu. I., Zhukova A. I., Aksenenko E. V. et al. // Adsorption Sci. and Technology. -1993. -10. -P. 147.
54. Тарасевич Ю. И. // Журн. физ. химии. -1990. -64. -С. 2452.
55. Тарасевич Ю. И. // Теорет. и эксперим. химия. -1993. -29. -С. 100.
56. Bangham D. H., Razouk R. I. // Trans. Faraday Soc. -1937. -33. -P. 1459.
57. Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн. -1995. -61, № 12. -С. 89.
58. Тарасевич Ю. И., Жукова А. И., Аksenenko E. V., Бондаренко С. В. // Там же. -1997. -63, № 3. -С. 14.
59. Patrylak K. I., Taranookha O. M. // Zeolites. -1997. -18. -P. 7.
60. Ващенко Л. А., Катальникова В. В., Серпинский В. В. // Теория и практика адсорбционных процессов. -М.: Межгосударств. адсорбц. ассоциация, 1997. -С. 111.
61. Кац Б. М., Тарасевич Ю. И., Малиновский Е. К. // Коллоид. журн. -1986. -48. -С. 461.
62. Kats V. M., Kutarov V. V., Chagodar A. A. // Adsorption Sci. and Technology. -1993. -10. -P. 269.

63. Kats V. M., Kitarov V. V. // Ibid. -1998. -16. -P. 257.
64. Цыкало А. Л., Куценко Г. Д. // Современные проблемы теории адсорбции. -М.: Изд-во ПАИМС, 1995. -2. -С. 254.
65. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. -Харьков: Выщ. шк., 1989.
66. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. -Киев: Наук. думка, 1972.
67. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1980.
68. Soltys M. M., Yaremko Z. M. // Adsorption Sci. and Technology. -1996. -14. -P. 199.
69. Овчаренко Ф. Д., Тарасевич Ю. И., Марцин И. И. // Нефтепереработка и нефтехимия. -Киев: Наук. думка, 1984. -№ 26. -С. 3.
70. Махорин К. Е., Глухоманюк А. М. Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. -Киев: Наук. думка, 1983.
71. Тарасевич Ю. И., Бондаренко С. В., Жукова А. И., Назаренко А. В. // Коллоид. журн. -1999. -61. -С. 119.
72. Клименко Н. А., Когановский А. М. // Химия и технология воды. -1998. -20. -С. 32.
73. Николаев В. Г., Стрелко В. В. Гемосорбция на активированных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
74. Стрелко В. В. // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 1. -С. 55.
75. Бурушкина Т. Н. // Российск. хим. журн. -1995. -39. -С. 112.
76. Tarasenko Yu., Vagreen A. // Proc. Intern. Conf. on Ion Exchange (4-6.12.1995, Takamatsu, Japan). -Japan Assoc. Ion Exchange, 1995. -P. 354.
77. Envisorb B+, A new class of adsorbents // Information of Engelhard Corp. -№ 61 (05.98). -Hannover, 1998.
78. Тарасевич Ю. И., Руденко В. М., Климова Г. М., Пищай И. Я. // Хим. и технол. воды. -1980. -2. -С. 392.
79. Тарасевич Ю. И., Руденко В. М., Иванова З. Г. // Там же. -1999. -21, № 4. -С. 389.
80. Бондаренко С. В., Назаренко А. В., Тарасевич Ю. И. // Там же. -1995. -17. -С. 500.
81. Кагановский В. А., Маковская Т. Ф., Литвин В. И., Цырина В. В. // Теорет. и эксперим. химия. -1996. -32. -С. 55.
82. Коваленко А. С., Ильин В. Г., Филипов А. П. // Там же. -1997. -33. -С. 322.
83. Гольцов Ю. Г., Матковская Л. А., Смелая З. В., Ильин В. Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -35. -С. 2.
84. Shevchenko Yu. N., Slinyakova I. B. // 3-rd Polish-Ukrainian Symp. Theoretical and experimental studies of interface phenomena and their technological applications. -Lviv: The Western center of the World Laborat. -1997. -P. 58.
85. Измайлов Н. А. // Природные минеральные сорбенты. -Киев: Изд-во АН УССР, 1960. -С. 88.
86. Измайлов Н. А. // Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1966.
87. Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн. -1978. -44. -С. 1123.
88. Тарасевич Ю. И., Кардашева М. В., Поляков В. Е. // Коллоид. журн. -1997. -59. -С. 813.
89. Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е. // Теорет. и эксперим. химия. -1996. -32. -С. 315.
90. Рак В. С., Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. журн. -1989. -55. -С. 799.
91. Тарасевич Ю. И. // Теорет. и эксперим. химия. -1998. -34. -С. 32.
92. Мамченко А. В., Александрова Л. Н. // Журн. физ. химии. -1995. -69.
93. Синяевский В. Г., Романкевич М. Я., Цыганкова Н. П. // Методы получения химических реактивов и препаратов. -М.: НИИТЭХИМ. -1964. -№ 9. -С. 17.
94. Синяевский В. Г. Селективные иониты. -Киев: Техника, 1967.
95. Тарасевич Ю. И., Климова Г. М. // Теорет. и эксперим. химия. -1999. -35. -С. 167.
96. Michenko T., Postolov L. // Proc. Intern. Cjnf. on Ion Exchange (4-6.12.1995, Takamatsu, Japan). -Japan Assoc. Ion Exchange, 1995. -P. 503.
97. Колесник Ю. Р., Голощанов А. В., Коваль И. В., Греков А. П. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1990. -32. -С. 2006.
98. Манорик П. А., Кагановский В. А., Федоренко Д. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -1996. -32. -С. 258.
99. Беляков В. Н., Бортун А. И., Стрелко В. В. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 4. -С. 362.
100. Беляков В. Н., Каздобин К. А., Дзязько Ю. С. // Там же. -1996. -62, № 4. -С. 18.

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

Поступила 14.02.2000

УДК 621.785.36:546.34+654'882

А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, О. Н. Гавриленко, О. З. Янчевский, Б. С. Хоменко

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$

Методами РФА, дифференциально-термического анализа и ИК-спектроскопии изучены фазовые превращения в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$ . Определена последовательность элементарных твердофазных реакций в процессе формирования метаниобата лантана и метаниобата лантана—лития со структурой дефектного перовскита. Установлено, что формирование метаниобата лантана проходит через стадии образования промежуточных фаз  $\text{LaNbO}_4$  и  $\text{LaNb}_5\text{O}_{14}$  для образца  $\text{La}_{2/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  для образцов  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  при  $x = 0.166, 0.366, 0.616$ .

Интерес к системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$  обусловлен возможностью получения на ее основе твердых электролитов с проводимостью по литию для высокоэнергоемких химических источников тока с термической и химической устойчивостью [1]. Работы, посвященные исследованию бинарных систем  $\text{Li}_2\text{O—Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$  известны давно [2—7]. Исследования же системы  $\text{Li}_2\text{O—La}_2\text{O}_3\text{—Nb}_2\text{O}_5$  весьма ограничены [8—10]. С уче-

том структурных особенностей перовскитоподобных структур (наличие каналов и вакансий) [11], способствующих увеличению концентрации и миграции катионов лития [1], в качестве базисной фазы для синтеза литийпроводящих материалов был выбран дефектный перовскит  $\text{La}_{2/3}\text{F}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  [2]. Целенаправленный синтез литийпроводящих материалов, основанный на замещении лантана в метаниобате лантана на литий, не возможен

© А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, О. Н. Гавриленко, О. З. Янчевский, Б. С. Хоменко, 2000