

лученных на их основе. Установлена возможность получения высокодобротных термостабильных СВЧ-диэлектриков на основе системы $[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4 - x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$. Обнаружено снижение температуры спекания композитов за счет введения небольшого количества $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

SUMMARY. The possibility to synthesize new multi-phase dielectrics based on the crystal phases with the different structural type including the ilmenite (MgTiO_3), spinel (Mg_2TiO_4), forsterite (Mg_2SiO_4) and perovskite (CaTiO_3) structures has been studied. The effect of the chemical composition on the crystal structure of the magnesium compounds has been shown as well as its influence on the microstructure and electrophysical properties of multi-phase materials based on studied compounds. The possibility to obtain the high-Q temperature stable microwave dielectrics base on the system $[(1-x)\text{Mg}_2\text{TiO}_4$

$-x\text{Co}_2\text{TiO}_4] - 0.07\text{CaTiO}_3$ has been determined. The re-
Институт загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

duction of sintering temperature of studied composites due to the addition of small amounts of $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ has been detected.

1. *Cheng-Liang Huang, Chung-Long Pan.* // Jpn. J. Appl. Phys. -2002. -**41**. -P. 707—711.
2. *Sohn J.-H., Inaguma Y., Yoon S.-O. et al.* // Ibid. -1994. -**33**, № 9B. -P. 5466—5470.
3. *Ichinose N., Yamamoto H.* // Ferroelectrics. -1997. -**201**. -P. 255—262.
4. *Cheng-Liang Huang, Chung-Long Pan, Cheng-Chi Yu.* // J. Mater. Sc. Lett. -2002. -**21**. -P. 149—151.
5. *Cheng-Liang Huang, Chung-Long Pan, Jui-Feng Hsu.* // Materials Res. Bull. -2002. -**37**. -P. 2483—2490.
6. *Пат. 78081, МПК H01B 3/12 H01B 3/00.* - Оpubл.15.02.2007; Бюл. № 2.
7. *Petrova M.A., Mikirticheva G.A., Novikova A.S., Popova V.F.* // J. Mater. Res. -1997. -**12**, № 10. -P. 2584—2588.

Надійшла 10.11.2008

УДК 544.622+546.273

Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков

ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФОСФОРНИТРИЛХЛОРИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Синтезированы наноконпозиционные органо-неорганические мембраны на основе поливинилхлорида, содержащие тримеры или тетрамеры фосфонитрилхлорида, модифицированные солями Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), Al (III). На основании результатов потенциометрических измерений показано, что полученные мембраны проявляют зарядовую селективность по отношению к катионам. Установлено, что модифицированные мембраны на основе хлорина характеризуются наибольшими числами переноса, которые достигают 0.7—0.8.

Перспективность применения ионитовых мембран в процессах водоочистки, селективного выделения водорода и, в частности, в топливных элементах определяет научный интерес поиска новых типов ионселективных мембран, обладающих электротранспортными свойствами [1, 2]. Наличие таких свойств, как можно полагать, определяется природой заряженных фрагментов, входящих в структуру матрицы [1—3]. Естественно, что модифицирование мембраны, способное придать зарядовую селективность и устойчивость к влиянию вредных компонентов [4], может привести к значительному увеличению эффективности использования мембран в электро- [4, 5] и баромем-

бранных процессах.

Известны наноконпозиционные мембраны, обладающие катионообменной функцией на основе поливинилиденфторидной матрицы, содержащей наночастицы неорганических компонентов, таких, как SiO_2 , Al_2O_3 [6, 7]. Показано, что физико-химические и электрохимические свойства этих мембран определяются содержанием неорганической составляющей, которая обуславливает высокую ионообменную емкость и значительно уменьшает отравление мембран органическими компонентами раствора. Такими свойствами обладают катионообменные мембраны [8], синтезированные при сочетании окисления 3-

© Л.М. Рождественская, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков, 2009

меркаптопропил триметоксисилана и золь-гель методов. Обнаружено, что для эффективного баромембранного извлечения ионов металлов из водных растворов могут быть также использованы гибридные мембраны на основе триацетата целлюлозы, полисилоксана, ди-(2-этилгексил)-(ди)-фосфорной кислоты, проявляющие селективность к ионам цинка [9], а также мембраны на основе полиэтиленоксида и триметоксисила (PEO-[Si(OCH₃)₃]₂) [10].

Таким образом, можно полагать, что модифицирование полимерных мембран способствует улучшению их эксплуатационных характеристик и повышает устойчивость мембран к действию окислителей и загрязнению органическими веществами. Введение наночастиц неорганических сорбентов в инертную полимерную матрицу приводит к появлению зарядселективных свойств без потери таких технологичных свойств полимерной органической основы, как пластичность и эластичность.

В настоящей работе предпринята попытка создания композиционных органо-неорганических мембран, в которые в качестве неорганического компонента вводились фосфонитрилхлориды (ФНХ), легко образующие композиционные материалы с полимерами [11]. Следствием наличия в таких материалах групп -NH-POOH должна быть способность к катионному обмену. Цель данной работы — синтез и изучение свойств композиционных органо-неорганических мембран на основе органических инертных матриц, содержащих метафосфиматы Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), Al (III).

На первом этапе были синтезированы полимерные мембраны на основе хлорина и поливинилхлорида (ПВХ), содержащие тримеры или тетрамеры ФНХ. Хлорин — торговое название ПВХ-материалов, которые производятся в виде непрерывных нитей или штапельных волокон на тканевой основе. Следующий этап включал модифицирование полученных композиционных мембран, основанное на способности гидролиза ФНХ до метафосфимовых кислот.

Смесь фосфонитрилхлоридов получали согласно методике [11], а разделение гомологов ФНХ — в соответствии с [11, 12]. Поливинилхлоридные и хлориновые мембраны с импрегнированным (PNC₁₂)₃ синтезировали следующим образом. Навеску (5 г) ПВХ (хлорина) растворяли в 70 мл сухого тетрагидрофурана. Отдельно растворяли 1 г тримера (тетрамера) ФНХ в 30 мл сухого

тетрагидрофурана, а затем при интенсивном перемешивании смешивали эти растворы. Для получения мембран дозированные объемы растворов выливали в формы и сушили на воздухе до полного испарения растворителя. С целью сравнения свойств модифицированных мембран с исходными были использованы поливинилхлоридные и хлориновые мембраны, не содержащие ФНХ.

Мембраны, модифицированные метафосфиматами многовалентных металлов, получали обработкой 1 М растворами TiCl₄ (ч.), ZrOCl₂, AlCl₃ (х.ч.) или SnCl₄ (ч.д.а.), которые нагревали до температуры 363—368 К в течение 3 ч, охлаждали до комнатной температуры, промывали дистиллированной водой до полного отсутствия хлорид-ионов в промывных водах и сушили на воздухе при 298 К.

Зарядовую селективность мембран оценивали при измерении ЭДС концентрационного элемента, который состоял из двух растворов электролитов (NaCl, KCl) концентрации C₁ и C₂, разделенных мембраной, и двух хлорсеребряных электродов (рис. 1). Измерения проводили с использованием иономера ЭВ-74 в режиме милливольтметра, аналогично методике [13, 14].

Ввиду того, что для метафосфиматов многовалентных металлов характерна в основном кати-

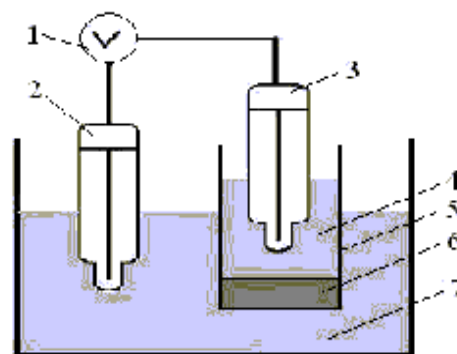


Рис. 1. Схема концентрационного элемента для измерения мембранного потенциала: 1 — вольтметр; 2,3 — Ag/AgCl электроды; 4 — внутренний раствор сравнения; 5 — плексигласовая трубка; 6 — мембрана; 7 — внешний раствор.

онообменная функция [15], то прежде всего была определена катионообменная емкость полученных мембран. Для этого навески мембран помещали в 10 см³ 0.1 М NaCl и выдерживали в течение 24 ч, промывали деионизированной водой, обрабатывали 10 см³ 1 М H₂SO₄. Содержание де-

Т а б л и ц а 1

Катионообменная емкость ($C_{\text{кат}}$) композиционных мембран, модифицированных метафосфиматами многовалентных металлов

Мембрана	$C_{\text{кат}}$, мЭКВ/г·10 ⁻³	Мембрана	$C_{\text{кат}}$, мЭКВ/г·10 ⁻³
ПВХ-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат циркония	7.67	ПВХ-(PNCI ₂) ₄ -метафосфимат титана	6.94
ПВХ-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат олова	8.01	ПВХ-(PNCI ₂) ₄ -метафосфимат алюминия	4.84
ПВХ-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат титана	7.06	Хлорин-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат циркония	22.95
ПВХ-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат алюминия	7.96	Хлорин-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат олова	28.34
ПВХ-(PNCI ₂) ₄ -метафосфимат циркония	10.92	Хлорин-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат титана	33.93
ПВХ-(PNCI ₂) ₄ -метафосфимат олова	20.22	Хлорин-(PNCI ₂) ₃ -метафосфимат алюминия	11.39

сорбированного Na⁺ в элюате определяли при помощи пламенного фотометра ПФМ-У4.2.

В табл. 1 представлены результаты исследования катионообменной емкости ($C_{\text{кат}}$) наноконпозиционных мембран, модифицированных метафосфиматами многовалентных металлов. Видно, что для мембран характерна низкая ионообменная емкость, связанная, очевидно, с небольшим содержанием функциональных групп метафосфиматов на поверхности полимерных матриц. Однако следует отметить, что наибольшие показатели поглощения катионов наблюдаются для мембран на основе хлорина.

На избирательность ионного транспорта через мембрану указывают значения чисел переноса, которые можно определить как из электромиграционных данных, так и путем измерения ЭДС концентрационного элемента, использованного в данной работе [5, 14, 16]. Потенциометрические измерения мембран проводили с использованием растворов KCl или NaCl. Концентрация внутреннего электролита составляла 0.1 моль/л, а концентрация внешнего электролита уменьшалась до 0.05, 0.02 и 0.01 моль/л соответственно. Мембраны предварительно выдерживали в течение суток в 0.1 М растворе соответствующего электролита для насыщения их тем катионом, по отношению к которому производились измерения (при температуре 298 К).

Как было обнаружено, для исследуемых мембран возникающая ЭДС стабилизировалась в течение 5—20 мин. Ввиду того, что мембраны содержали ионообменную составляющую и представляли собой барьер, не допускающий пропускание ионов другого знака, выравнивание концентраций путем диффузии было исключено [16]. Полученные

зависимости концентрационных потенциалов мембран от натурального логарифма отношения концентраций ионов растворов с обеих сторон мембраны представлены на рис. 2.

При анализе результатов, приведенных на рисунке, учитывалось, что при размещении ионообменной мембраны между двумя растворами электролитов разной концентрации возникает концентрационный мембранный потенциал, числовое значение которого определяется уравнением Нернста [1, 16]:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (2)$$

где E — значение мембранного потенциала при идеальной селективности, мВ; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; z — заряд иона; F — число Фарадея, Кл; a_1 — активность внутреннего раствора, относительно которого проводится измерение, моль/л; a_2 — активность внешнего измеряемого раствора, моль/л.

Зависимости мембранного потенциала от $\ln(a_1/a_2)$ для солей хлорида калия носят аналогичный характер и не приводятся. Активности растворов рассчитывали с учетом соответствующих коэффициентов [17].

Из рис. 2 видно, что полученные зависимости не совпадают с аналогичными для идеально селективной мембраны, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс должен составлять 59 мВ при 298 К. Отклонение от теоретически рассчитанного значения может быть обусловлено наличием доннаноовских потенциалов на границе фаз мембрана—раствор [19], значения $dE_m/d \ln(a_1/a_2)$ приведены в табл. 2.

Следует отметить, что при использовании в

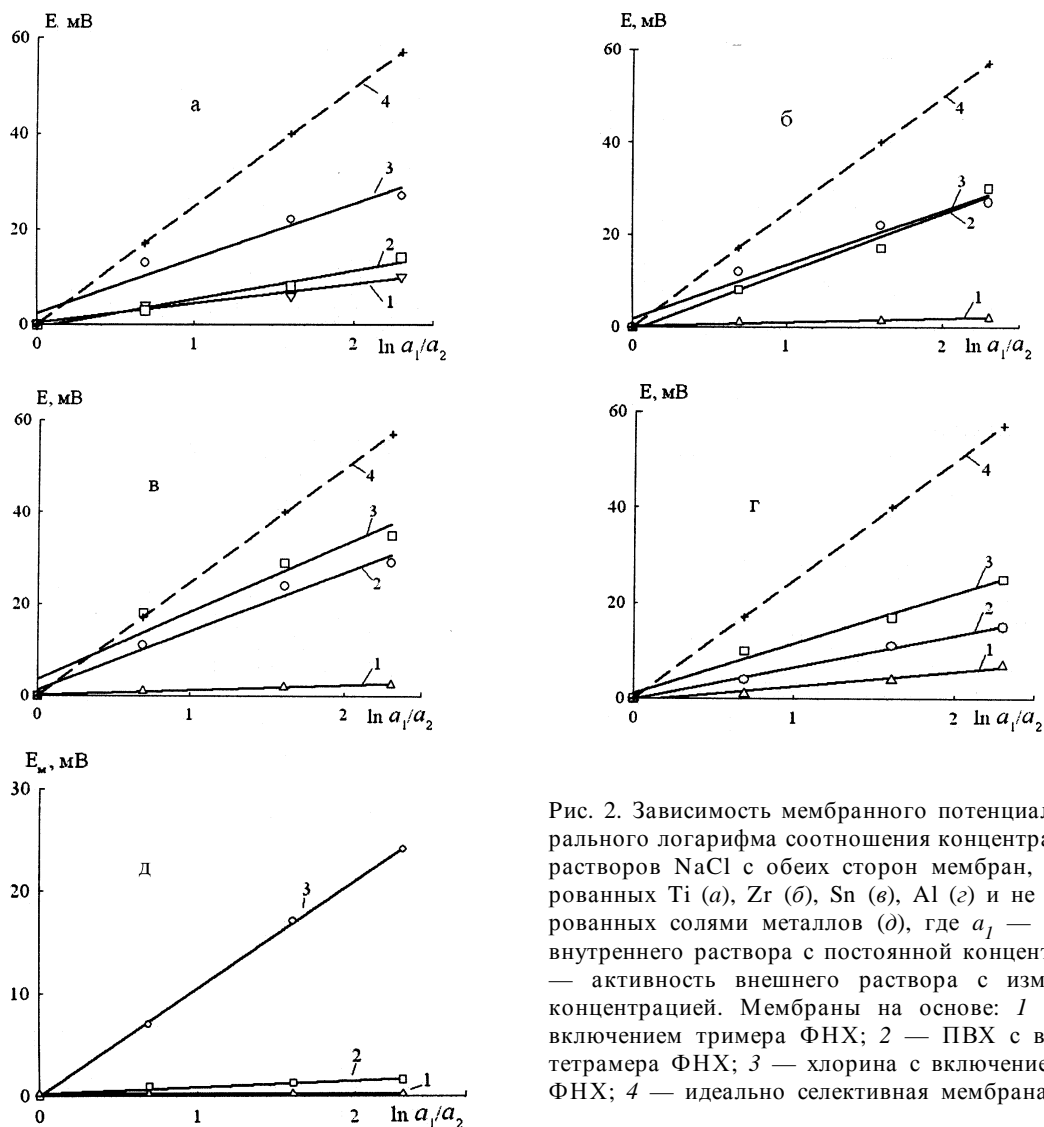


Рис. 2. Зависимость мембранного потенциала от натурального логарифма соотношения концентраций ионов растворов NaCl с обеих сторон мембран, модифицированных Ti (а), Zr (б), Sn (в), Al (г) и не модифицированных солями металлов (д), где a_1 — активность внутреннего раствора с постоянной концентрацией; a_2 — активность внешнего раствора с изменяющейся концентрацией. Мембраны на основе: 1 — ПВХ с включением тримера ФНХ; 2 — ПВХ с включением тетрамера ФНХ; 3 — хлорина с включением тримера ФНХ; 4 — идеально селективная мембрана.

качестве мембраны ПВХ пленок с включением тримера и тетрамера ФНХ без насыщения солями металлов мембранный потенциал не регистрируется (рис. 2, д). Только для мембран на основе хлорина с включением тримера ФНХ наблюдается значение $\frac{dE_m}{d \ln (a_1/a_2)}$ около 10.5 мВ. На осно-

вании этого можно сделать вывод, что только модифицирование мембран металлами приводит к появлению селективных свойств.

Дальнейший анализ данных показывает, что мембранный потенциал связан с числом переноса потенциалопределяющих ионов уравнением [1, 19]:

$$E_m = -\frac{RT}{zF} \left[\ln \frac{a_1}{a_2} \pm (z_+ - z_-) \int_1^2 (1-t) d \ln a_{\pm} \right], \quad (3)$$

где a_1 и a_2 — соответственно активности потенциалопределяющих ионов в менее и более концентрированном растворе; z — заряд потенциалопределяющих ионов, индексы "+" и "-" относятся, соответственно, к катионам и анионам; a_{\pm} — активность потенциалопределяющих ионов и коионов в растворе, концентрация которого изменяется; интегрирование проводится в пределах от a_1 до a_2 . При этом предполагается, что $a_+ = a_-$, что является вполне справедливым предположением для 1,1-зарядного электролита. Знак "+" пе-

Т а б л и ц а 2

Значения Нернстовского наклона и чисел переноса для мембран, модифицированных солями многовалентных металлов

Металл	ПВХ+(PNCI ₂) ₃			ПВХ+(PNCI ₂) ₄			Хлорин+(PNCI ₂) ₃		
	$\frac{dE_M}{d \ln (a_1/a_2)}$, мВ	t_{Na}	t_K	$\frac{dE_M}{d \ln (a_1/a_2)}$, мВ	t_{Na}	t_K	$\frac{dE_M}{d \ln (a_1/a_2)}$, мВ	t_{Na}	t_K
Ti	2.9	0.47	0.49	4.0	0.63	0.59	24.5	0.73	0.77
Zr	1.0	0.43	0.41	12.6	0.76	0.70	18.8	0.75	0.73
Sn	1.0	0.44	0.45	27.0	0.76	0.79	12.8	0.81	0.78
Al	3.0	0.47	0.49	10.0	0.84	0.76	6.7	0.72	0.68

ред интегральной частью уравнения (3) отвечает случаю, когда варьируется концентрация в более концентрированном растворе. Мембранный потенциал приобретает положительное значение для катионселективных мембран и негативное — для анионселективных.

Поскольку для данного типа мембран в условиях эксперимента наиболее вероятными ионами, определяющими мембранный потенциал, являются катионы Na⁺, то справедливо равенство [16]:

$$\frac{d\left(E_M + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Na,1}}{a_{Na,2}}\right)}{d \ln a_{Na,2}} = -2 \frac{RT}{F} (1 - t_{Na}), \quad (4)$$

а числа переноса t_{Na} могут быть определены из производной функции, описывающей зависи-

мость $E_M + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Na,1}}{a_{Na,2}}$ от $\ln a_{Na,2}$. Полученные

значения чисел переноса представлены в табл. 2, из которой видно, что значения t_{Na} и t_K отличаются незначительно. Для мембран на основе ПВХ и тетрамеров ФНХ, а также на основе хлорина и тримеров ФНХ величины чисел переноса значительно превышают 0.5, что указывает на зарядовую катионную селективность этих мембран, тогда как для мембран на основе ПВХ и тримеров ФНХ подвижность анионов (Cl⁻) превышает такую для катионов (Na⁺, K⁺).

Таким образом, в результате проведенного исследования свойств композиционных органико-неорганических мембран на основе хлорина, поливинилхлорида и фосфонитрилхлоридов, модифицированных метафосфитами многовалент-

ных металлов, было обнаружено возникновение зарядовой селективности по отношению к катионам. Показано, что композиционные мембраны на основе хлорина характеризуются большей катионообменной емкостью и, как следствие, большей зарядовой селективностью по сравнению с мембранами на основании поливинилхлорида. Можно полагать, что использование других непористых полимерных матриц позволит значительно улучшить ионселективные свойства и даст возможность создания новых селективных мембран.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано наноконпозиційні органіко-неорганічні мембрани на основі полівінілхлориду, які містять тримери або тетрамери фосфонітрилхлориду, модифіковані солями Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV), Al (III). На підставі результатів потенціометричних вимірювань показано, що отримані мембрани проявляють зарядову селективність по відношенню до катіонів. Встановлено, що модифіковані мембрани на основі хлорину характеризуються найбільшими числами переносу, які досягають значень 0.7—0.8.

SUMMARY. Organic-inorganic nanocomposite membranes based polyvinylchloride with impregnated trimers or tetramers of phosphonitрилchloride modified with salts of Ti (IV), Zr (IV), Sn (IV) and Al (III). The potentiometric measurements showed that the obtained membranes demonstrate charge selectivity to cations. It was found that modified nanocomposite membranes are described largest transport number up to 0.7—0.8.

1. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. -М.: Наука, 1996.
2. *Tanaka Yo.* Ion-Exchange Membranes. Fundamentals and Applications. -Amsterdam: Elsevier, 2007.

3. Дзязько Ю.С. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 8. -С. 82—85.
4. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -37, № 2. -Р. 209—217.
5. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -С. 26—31.
6. Bottino A., Capannelli G., D'Asti V., Piaggio P. // Sep. Purif. Technol. -2001. -22-23. -Р. 269—275.
7. Yu Shui Li, Lu Yan, Chai Bao Xiang, Liu Jiang Hong // Desalination. -2006. -196, № 1-3. -Р. 76—83.
8. Cuiming Wu, Tongwen Xu, Weihua Yang // J. Membr. Sci. -2003. -224, № 1-2. -Р. 117—125.
9. Resina M., Macanas J., de Gyves J., Mucos M. // J. Membr. Sci. -2006. -268, № 1. -Р. 57—64.
10. Wu Cuiming, Xu Tongwen, Yang Weihua // J. Membr. Sci. -2003. -216, № 1-2. -Р. 269—278.
11. Розанов И.А., Медведева Л.Я., Береснев Э.Н. и др. // Журн. неорганической химии. -1986. -3, № 26. -С. 668—676.
12. Розанов И.А., Медведева Л.Я., Береснев Э.Н. // Координационная химия. -1976. -2, № 11. -С. 1471—1476.
13. Hale D.K., McGauley D.J. // Trans. Faraday Soc. -1961. -57. -Р. 135—149.
14. Березина Н.П., Демина О.А., Гнусин Н.П., Тимофеев С.В. // Электрохимия. -1989. -35, № 11. -С. 1467—1472.
15. Бортун А.И., Кващенко А.П., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. -1985. -51, № 6. -С. 29—34.
16. Helfferich F. Ion Exchange. -New York.: Dover, 1995.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Наука, 1989.

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

Поступила 26.12.2008

УДК 541.1:541.451-143

В.В. Моренко, Е.С. Лыгина, В.И. Марченко, А.В. Белый

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Y_2O_3-Fe_2O_3-(B_2O_3-BaO-BaF_2)$

Построена ограниченная диаграмма плавкости многокомпонентной системы $Fe_2O_3-Y_2O_3-(B_2O_3-BaO-BaF_2)$. В исследованном диапазоне концентраций гранатообразующих оксидов определены теплоты плавления растворителя и граната в растворе-расплаве. При концентрациях граната выше эвтектической идентифицированы продукты кристаллизации в системе.

Раствор-расплавная кристаллизация является одним из способов получения различных монокристаллических ферритов, которые широко применяются в современной микроэлектронике [1]. Ранее нами было изучено фазообразование в системе $Y_2O_3-Fe_2O_3-(PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2)$ [2, 3] и выполнены расчеты на основе ее диаграмм состояния. Оксид свинца является коррозионно-активным соединением по отношению к платиновому оборудованию при высоких температурах [4], кроме того, вследствие высокой летучести PbO со временем происходит заметное изменение состава системы, поэтому с целью устранения этих недостатков в данной работе была поставлена задача изучить фазообразование в растворах железо-иттриевого граната ($1.5Y_2O_3 \cdot 2.5Fe_2O_3$) в расплаве бессвинцовистого растворителя $0.40B_2O_3-0.45BaO-0.15BaF_2$.

Эксперименты проводили в печи шахтного

типа с использованием платинового оборудования. Система регулирования температуры состояла из прецизионного программного терморегулятора РИФ-101, платино-платинородиевой термопары и цифрового вольтметра Ф-283М1. Оптические наблюдения проводили на оптических микроскопах МБИ-11 и МБС-2. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации был выполнен на установке ДРОН-3. Для определения температур фазовых переходов использовали две методики — метод микроструктуры и термический анализ [5]. В ходе экспериментов скорость охлаждения растворов-расплавов составляла $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ град/с.

Расплавы с большим содержанием оксида бора представляют собой стеклообразующие системы, склонные к переохлаждению [4]. Поскольку содержание оксида бора в составе исследуемого растворителя велико — до 40 % мол., определенные температуры солидуса из-за стеклования име-