

ванним комплексом, комплексом другого металла или активным центром другой природы. В результате образуются полиядерные комплексы с мостиковой функцией β -дикетонатного лиганда. Расчет показывает, что цепочки полиядерных комплексов могут иметь произвольную длину, замыкаться, содержать атомы металлов разных групп.

Это является основой проектирования конструктивных элементов в современных молекулярных технологиях получения новых материалов. Полиядерные комплексы с различными атомами металлов могут быть конструктивными элементами для наномасштабного осаждения или имплементации при построении объектов молекулярной электроники и т.д.

Полиядерные кольца из однометалльных олигомеров, в которых магнитные моменты ядер металлов ориентированы определенным образом (при синтезе в электрическом или магнитном полях) сами могут быть конструктивными блоками в нанотехнологиях. Так, кольцевой олигомер, в котором магнитный момент металлов ориентирован по кольцу, может при достаточных размерах выполнять функции ионного затвора, разделяющего положительно и отрицательно заряженные ионы. Это может помочь в создании новых эффективных химических источников тока.

Линейные и пространственные конструкции, полученные в результате использования мостиковой функции раскрытых хелатных циклов, могут быть рассчитаны, спроектированы и реализованы для будущих нано-технологических нужд.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто розкриття хелатного циклу в β -дикетонатах металів. Методом MM+ і ZINDO/1

проведені систематичні розрахунки оптимальної структури й особливостей електронної будови олігомерів різних металів. Розкриття ліганду є передумовою для мостикового координування й одержання одно- і різнометальних поліядерних комплексів, здатних утворювати поліядерні ланцюжки різної довжини, замкнуті та просторові конструкції. Показано термодинамічну допустимість утворення таких комплексів. Синтезовано і досліджено біядерні аніонні комплекси типу NaLnL_4 , $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ і $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (де $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$; $\text{L} = \text{AA}, \text{TFA}, \text{GFA}$).

SUMMARY. A chelate cycle opening in β -diketonates of metals were studied. The systematic calculation of optimum frame and features of an electronic structures of different metal oligomers by the molecular mechanics MM+ and quantum-chemical method ZINDO/1 carried out. Ligand cycle opening is the reason for bridge coordination and formation single and different-metal of polynuclear complexes which are capable to derivate of a chain of different length, self contained and space frames. The thermodynamic admissibility of formation of such complexes is demonstrated. The anionic binuclear complexes such as NaLnL_4 , $\text{TiLa}(\text{AA})_6\text{Cl}$ and $\text{TiLa}_2(\text{AA})_{10}$ (where $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}$; $\text{L} = \text{AA}, \text{TFA}, \text{GFA}$), are synthesized and studied.

1. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. -1982. -16. -С. 117—225.
2. Nonhebel D.C. // J. Chem. Soc. -1963. -№ 1. -P. 738—742.
3. West R. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -80, № 13. -P. 3246—3249.
4. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. // Координац. химия. -1987. -13, № 10. -С. 1313—1317.
5. Сиренко Н.С., Львов И.Б., Вовна В.И. // Там же. -2000. -26, № 10. -С. 773—778.
6. Сиренко Н.С., Львов И.Б., Вовна В.И. // Журн. структурн. химии. -2002. -43, № 5. -С. 786—793.

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

Поступила 31.03.2004

УДК 546.66'883

Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, М.С. Слободяник, М.В. Тимошенко

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА M^I -МОДИФІКАЦІЙ LnTaO_4

Встановлені основні риси механізму синтезу ортотанталатів LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu—Lu}$) із структурою типу M^I -фергюсоніту з аморфних систем сумісно осаджених гідроксидів. Показано, що їх утворення відбувається шляхом незворотної трансформації первинної кристалічної фази $\text{Ln}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_2$ зі структурою типу

© Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, М.С. Слободяник, М.В. Тимошенко, 2006

тетрагонального ZrO_2 . Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізу визначено кристалічну структуру M^I -модифікацій $EuTaO_4$ та $HoTaO_4$.

Ортотанталати РЗЕ $LnTaO_4$ характеризуються наявністю ряду цінних електрофізичних, магнітних і оптичних властивостей [1—3], що дає підставу вважати їх перспективними оксидними матеріалами.

Найбільш поширеними способами одержання сполук $LnTaO_4$ ($Ln = Nd—Lu$) із структурами типу М-фергюсоніту ($M — LnTaO_4$) та M^I -фергюсоніту ($M^I — LnTaO_4$) є твердофазна керамічна технологія та розчин-розплавний метод [1, 3—5]. Однак при їх застосуванні синтез $LnTaO_4$ відбувається в інтервалі температур, який співпадає з температурним інтервалом поліморфних перетворень М- і M^I -модифікацій $LnTaO_4$, що спричинило численні розходження даних різних авторів щодо областей температурної стабільності модифікацій $LnTaO_4$ та властивостей одержаних ними зразків.

Суттєве зниження температури синтезу оксидних сполук може бути досягнуто при застосуванні інших методик синтезу, зокрема, при термообробці сумісноосаджених гідроксидів (СОГ). Однак, на відміну від $LnNbO_4$ [1, 3, 6, 7], дані про механізм утворення фергюсонітних модифікацій $LnTaO_4$ ($Ln = Nd—Lu$) із СОГ уривчасті та носять епізодичний характер [2, 8].

Враховуючи зазначене вище, безумовний інтерес представляють дослідження, які спрямовані на встановлення послідовності фазових перетворень при синтезі фергюсонітних модифікацій $LnTaO_4$ з аморфних систем СОГ, а також на визначення кристалічної структури фаз і сполук, що при цьому утворюються. Об'єктами такого дослідження в даній роботі було вибрано ортотанталати $LnTaO_4$ зі структурою типу M^I -фергюсоніту ($Ln = Eu, Gd, Ho, Er, Lu$).

При одержанні полікристалічних зразків $LnTaO_4$ використані водні розчини $Ln(NO_3)_3$ марок х.ч. і метанольний розчин $TaCl_5$ кваліфікації ос.ч., а сумісне осадження гідроксидів цих металів проводили у водному розчині аміаку при $pH \approx 9$. Селективне вилучення незв'язаного РЗЕ із продуктів термообробки СОГ проводили шляхом їх кип'ятіння з розведеною (1:3) оцтовою кислотою протягом 10—15 хв. Термогравіметричні дослідження виконано на дериватографі Q-1500 (швидкість нагрівання 10 град/хв), рентгенівські — на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання). Визначення кристалічної структури синтезованих об'єктів

проведено методом порошку за рентгенограмами, які записували в дискретному режимі (крок сканування 0.03° , експозиція в точці 8 с) з використанням апаратно-програмного комплексу [9].

Термогравіметричне дослідження повітряносухої шихти СОГ Ln ($Ln = Eu, Gd, Ho, Er, Lu$) і Ta із співвідношенням $Ln : Ta = 1:1$ показало наявність на дериватограмах двох чітких ефектів, максимуми яких знаходяться при 398—423 та 1123—1143 К відповідно. Низькотемпературний ендотермічний ефект супроводжується втратою маси зразку і відповідає дегідратації шихти СОГ. Високотемпературний екзотермічний ефект обумовлений "вибуховою" кристалізацією продуктів термообробки шихти СОГ, оскільки термооброблені нижче температури цього ефекту зразки шихти СОГ рентгеноаморфні, а прожарені вище неї — кристалічні. Відсутність на дериватограмах шихти СОГ РЗЕ і танталу із співвідношенням $Ln : Ta = 1:1$ ефектів, які властиві індивідуальним гідроксидам цих металів (зокрема, характерних для $Ln(OH)_3$ ефектів ступінчатого відщеплення води в інтервалі температур 410—970 К, а також ефектів кристалізації оксидів Ln_2O_3 і Ta_2O_5) свідчить, що утворення первинної кристалічної фази із цієї системи СОГ відбувається за бездифузійним механізмом, без виділення індивідуальних оксидів РЗЕ і танталу.

Результати дослідження процесів хімічних перетворень при нагріванні СОГ РЗЕ і танталу показали, що вони мають близький характер (рис. 1). Хімічна взаємодія між компонентами, як видно з ходу кривої залежності ступеня зв'язування гольмію від температури, відбувається в усьому інтервалі температур, починаючи з кімнатної, і повністю закінчується при 1070—1170 К, тобто в інтервалі, в якому знаходиться температура кристалізації СОГ гольмію і танталу (1138 К). Це значно (на 500—600 К) нижче температур завершення синтезу ортотанталатів $LnTaO_4$ за керамічною технологією. За даними вагового аналізу (термообробка СОГ на протязі 1 год при фіксованій температурі) основна маса води при нагріванні СОГ гольмію і танталу вилучається до 470 К, а її повне видалення відбувається при $T \geq 870$ К, що підтверджується також і спектроскопічними даними, зокрема, відсутністю в ІЧ-спектрах прожарених вище цієї температури зразків смуг поглинання, ха-

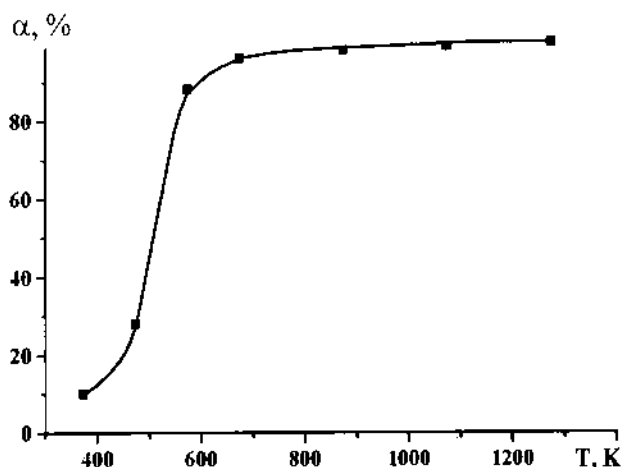


Рис. 1. Залежність ступеня зв'язування гольмію (α , %) від температури термообробки повітряносухих зразків СОГ із співвідношенням $\text{Ho} : \text{Ta} = 1:1$ (час обробки при кожній температурі 1 год).

рактерних для валентних ν (H_2O) і деформаційних δ (H_2O) коливань координованої води.

Одержані експериментальні дані вказують на те, що незв'язана частина гідроксидів в СОГ Ln і Ta не є механічною сумішшю індивідуальних гідроксидів, а, очевидно, продуктом конденсації гетерополямерних гідросокомплексів з особливими хімічними властивостями, аналогічний описаному в роботах [7, 10], і свідчать також про збереження хімічно зв'язаного стану компонентів в СОГ РЗЕ і танталу в процесі їх дегідратації при нагріванні.

Рентгенографічне дослідження термооброблених при 1140—1150 К зразків шихти СОГ РЗЕ і танталу (Ln = Eu, Gd, Ho, Er, Lu; Ln : Ta = 1:1) показало, що первинний кристалічний продукт являє собою фазу, дифрактограма якої відмінна від дифрактограм відомих сполук систем Ln_2O_3 — Ta_2O_5 , а також від дифрактограм відомих модифікацій Ln_2O_3 та Ta_2O_5 . Значне уширення дифракційних піків первинної кристалічної фази вказує на її високу дисперсність, а також не виключає наявності в ній суттєвих мікронапруг.

Аналіз дифрактограм первинної кристалічної фази вказав на можливу належність її структури до типу тетрагонального ZrO_2 . Результати уточнення кристалічної структури первинної кристалічної фази на прикладі Ln = Ho наведені в табл. 1, 2. Уточнений при розрахунку структури склад цієї фази (16.7 % ат. Ho, 16.7 % Ta і 66.6 % O) відповідає вихідному співвідношенню Ho і Ta в СОГ і може бути виражений формулою $(\text{Ho}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_2$. Величини відстаней (Ho, Ta)—O

Т а б л и ц я 1

Кристаліграфічні дані для одержаної термообробкою СОГ (1150 К, 3 год) первинної кристалічної фази $\text{Ho}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2$ (структура типу тетрагонального ZrO_2)*

| Атом | Позиція | X | Y | Z |
|------|---------|------|------|----------|
| Ho | 2a | 0.75 | 0.25 | 0.75 |
| Ta | 2a | 0.75 | 0.25 | 0.75 |
| O | 4d | 0.25 | 0.25 | -0.01(4) |

* Пр. гр. $P4_2/mc$ (по 137); $a=0.3646(9)$, $b=0.3646(9)$, $c=0.546(1)$ нм; густина ($Z=2$) $d_{\text{розрах}}=9.37$ г/см³; незалежні відбиття 17; загальний ізотропний B фактор дорівнює $1.3(2)\cdot 10^{-2}$ нм²; фактор недостовірності $R_w=0.085$.

Т а б л и ц я 2

Дані розрахунку дифрактограми первинної кристалічної фази $\text{Ho}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2$ (структура типу тетрагонального ZrO_2 , випромінювання $\text{CuK}\alpha$)

| $d_{\text{розрах}}$, нм | $d_{\text{експ}}$, нм | $I_{\text{розрах}}$ | $I_{\text{експ}}$ | hkl |
|--------------------------|------------------------|---------------------|-------------------|-----|
| 0.303 | 0.303 | 1000 | 991 | 011 |
| 0.273 | 0.273 | 109 | 77 | 002 |
| 0.2578 | 0.2581 | 186 | 217 | 110 |
| 0.2186 | 0.2187 | 0 | 13 | 012 |
| 0.18745 | 0.18762 | 321 | 328 | 112 |
| 0.18232 | 0.18247 | 145 | 108 | 020 |
| 0.17293 | 0.17307 | 0 | 0 | 021 |
| 0.16285 | 0.16297 | 131 | 168 | 013 |
| 0.15625 | 0.15638 | 222 | 222 | 121 |
| 0.15162 | 0.15175 | 66 | 74 | 022 |
| 0.14000 | 0.14011 | 0 | 0 | 122 |
| 0.13651 | 0.13662 | 22 | 14 | 004 |
| 0.12892 | 0.12902 | 34 | 22 | 220 |
| 0.12881 | 0.12892 | 0 | 0 | 023 |
| 0.12784 | 0.12795 | 0 | 0 | 014 |
| 0.12145 | 0.12155 | 78 | 103 | 123 |
| 0.12064 | 0.12074 | 27 | 0 | 114 |

в деформованому восьмиграннику $(\text{Ho,Ta})\text{O}_8$ складають 0.225 і 0.231 нм і близькі до значень величин відстаней Zr—O в тетрагональній модифікації ZrO_2 (0.208 та 0.236 нм [11]).

При подальшому підвищенні температури термообробки первинної кристалічної фази $(\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_2$ (Ln = Eu, Gd, Ho, Er, Lu) її тетрагональна структура поступово (в інтервалі температур 1150 К < T ≈ 1270 К) перебудовується у генетично зв'язану з нею структуру типу фергюсоніту з утворенням M^I -модифікації LnTaO_4 .

Т а б л и ц я 3

Кристалографічні дані для $M^I\text{-LnTaO}_4$ (пр. гр. $P2/b$)

| Ln | Періоди елементарної комірки, нм | Незалежні відбиття | Загальний ізотропний B фактор $\cdot 10^{-2}$, нм ² | Фактор недостовірності R_w |
|----|----------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Eu | $a=0.5169(1)$, $b=0.5368(2)$, $c=0.5544(1)$, $\gamma=96.36(4)^\circ$ | 78 | 2.08(2) | 0.078 |
| Gd | $a=0.5163(3)$, $b=0.5368(3)$, $c=0.5522(2)$, $\gamma=96.19(9)^\circ$ | 120 | 0.91(1) | 0.059 |
| Ho | $a=0.5104(1)$, $b=0.5293(1)$, $c=0.5464(1)$, $\gamma=96.27(1)^\circ$ | 162 | 0.87(6) | 0.059 |
| Er | $a=0.5098(2)$, $b=0.5277(1)$, $c=0.5444(1)$, $\gamma=96.28(1)^\circ$ | 96 | 0.59(6) | 0.062 |
| Lu | $a=0.5057(2)$, $b=0.5238(3)$, $c=0.5425(3)$, $\gamma=96.04(3)^\circ$ | 111 | 0.77(8) | 0.060 |

Співіснування фази $(\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_2$ і $M^I\text{-LnTaO}_4$ в зазначеному вище досить широкому інтервалі температур і в часі обумовлено, ймовірно, невеликою швидкістю процесу упорядкування атомів Ln, Ta і O при такому типі трансформації структури типу тетрагонального ZrO_2 і свідчить про близькість природи цього переходу до переходів другого роду. Слід зазначити також, що перетворення структури типу тетрагонального ZrO_2 в структуру типу M^I -фергюсоніту є незворотним.

Оскільки в літературі відсутні дані про структурні особливості M^I -модифікацій EuTaO_4 і HoTaO_4 , безперечний інтерес становить визначення деталей будови їх кристалічної структури.

Індексування дифрактограм одержаних термообробкою СОГ полікристалічних зразків $M^I\text{-LnTaO}_4$ (Ln = Eu, Ho) підтвердило належність їх кристалічних структур до моноклінної сингонії (табл. 3). За початкову модель структур M^I -модифікацій EuTaO_4 та HoTaO_4 було взято

Т а б л и ц я 5

Основні міжатомні відстані (нм) в кристалічних структурах $M^I\text{-LnTaO}_4$

| Ln | Ta-O1 | Ta-O1 | Ta-O2 | Ln-O1 | Ln-O1 | Ln-O2 | Ln-O2 |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Eu | 0.2002(9) | 0.2383(8) | 0.1967(9) | 0.247(1) | 0.239(1) | 0.2357(9) | 0.2268(8) |
| Gd | 0.1997(4) | 0.2381(4) | 0.1965(3) | 0.2458(3) | 0.2383(4) | 0.2357(3) | 0.2273(3) |
| Ho | 0.1995(2) | 0.2300(3) | 0.1940(4) | 0.2428(3) | 0.2355(4) | 0.2332(2) | 0.2243(2) |
| Er | 0.1992(4) | 0.2290(7) | 0.1933(5) | 0.2422(6) | 0.2351(8) | 0.2325(4) | 0.2236(5) |
| Lu | 0.1992(3) | 0.2272(5) | 0.1912(6) | 0.2431(5) | 0.2343(6) | 0.2290(4) | 0.2213(3) |

Т а б л и ц я 4

Координати атомів у досліджених структурах $M^I\text{-LnTaO}_4$

| Атом | Позиція | X | Y | Z |
|-------|---------|-------|-------|-----------------|
| Ln | 2f | 0.5 | 0.25 | Z_{Ln} |
| Ta | 2e | 0 | 0.25 | Z_{Ta} |
| O(1)* | 4g | 0.240 | 0.028 | 0.061 |
| O(2)* | 4g | 0.250 | 0.427 | 0.440 |

| Ln | Координатні параметри | |
|----|-----------------------|-----------------|
| | Z_{Ln} | Z_{Ta} |
| Eu | 0.737(4) | 0.2140(7) |
| Gd | 0.739(3) | 0.2140(8) |
| Ho | 0.739(1) | 0.1990(6) |
| Er | 0.739(1) | 0.1980(5) |
| Lu | 0.734(2) | 0.1958(9) |

* Координатні параметри атомів O(1) та O(2) не уточнювали.

структуру сполуки $M^I\text{-LuTaO}_4$ [12]. Розраховані за цією моделлю значення інтенсивностей відбиттів добре узгоджуються з експериментальними. Результати уточнення координатних та теплових параметрів структур $M^I\text{-EuTaO}_4$ і $M^I\text{-HoTaO}_4$ (просторова група $P2/b$), а також значення в них міжатомних відстаней наведені у табл. 3—5. Рис. 2 ілюструє коректність проведених розрахунків. Проекцію структури $M^I\text{-HoTaO}_4$ на площину YZ зображено на рис. 3. В табл. 3—5 наведено також кристалографічні дані для M^I -модифікацій інших LnTaO_4 (Ln = Gd, Er, Lu), що були синтезовані нами шляхом термообробки СОГ.

Кристалічна структура $M^I\text{-LnTaO}_4$ (Ln = Eu, Ho) складається із зв'язаних ребрами майже не деформованих восьмивершинників LnO_8 і

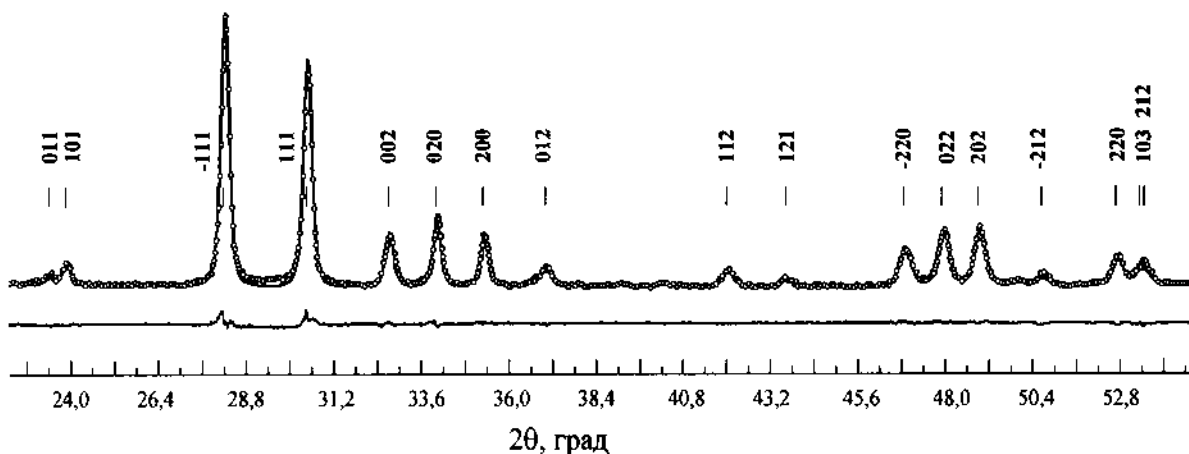


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми (експеримент — кружечки, розрахунок — суцільна лінія) M^I -модифікації HoTaO_4 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання).

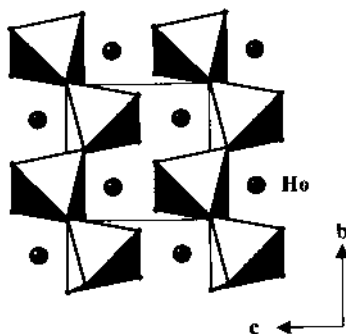


Рис. 3. Кристалічна структура $M^I\text{-HoTaO}_4$ в координаційних поліедрах TaO_{4+2} .

напівдодекаедрів TaO_{4+2} , в яких чотири атоми кисню (2O1 і 2O2) віддалені від атома танталу на відстані ≤ 0.2 нм, а інші два атоми O1 розміщені від центрального атома на значно більших (0.23—0.238 нм) відстанях (рис. 3, табл. 5). Найбільш суттєва структурна відмінність між M^I -і M -модифікаціями LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) полягає в різній послідовності чергування близьких за будовою блоків поліедрів TaO_{4+2} і LnO_8 . Саме труднощі зсуву цих макрофрагментів структури один відносно другого і обумовлюють, очевидно, як розтягнутість, так і досить високі (>1270 К) температури поліморфних переходів між цими модифікаціями EuTaO_4 і HoTaO_4 .

Таким чином, одержані в даній роботі результати дозволили встановити основні риси механізму формування кристалічної структури M^I -модифікацій ортотанталатів РЗЕ з аморфних систем СОГ та визначити кристалічну структуру M^I -модифікацій EuTaO_4 та HoTaO_4 .

РЕЗЮМЕ. Установлены основные черты механизма синтеза ортотанталатов LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu—Lu}$) со структурой типа M^I -фергусонита из аморфных систем совместно осажденных гидроксидов. Показано, что их образование происходит путем необратимой трансформации первичной кристаллической фазы $\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2$ со структурой типа тетрагонального ZrO_2 . Методами рентгеновского фазового и рентгеноструктурного анализов определена кристаллическая структура M^I -модификаций EuTaO_4 и HoTaO_4 .

SUMMARY. The basic features of formation mechanism of orthotantalates LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu—Lu}$) with M^I -fergusonite type structure from amorphous systems of co-precipitated hydroxides are established. It is shown, that their formation happens by irreversible transformation of a primary crystalline phase $\text{Ln}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_2$ with tetragonal ZrO_2 type structure. The crystal structures of M^I -modifications of LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) have been determined by X-ray powder diffraction.

1. Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А. Танталаты трехвалентных металлов. -М.: Наука, 1986.
2. Ефрюшина Н.П., Зинченко В.Ф., Садковская Л.В. и др. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**, № 1. -С. 27—30.
3. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. -М.: Наука, 1985.
4. Tsunekawa S., Kamiyama T., Asano H., Fukuda T. // J. Solid State Chem. -1995. -**116**. -P. 28—32.
5. Hedden D.B., Torardi C.C., Zegarski W. // J. Solid State Chem. -1995. -**118**, № 2. -P. 419—421.
6. Сыч А.М., Новик Т.А., Еременко Л.А. // Неорган. материалы. -1977. -**13**, № 11. -С. 2046—2051.
7. Сыч А.М., Новик Т.А., Еременко Л.А., Кушков В.Д. // Укр. хим. журн. -1978. -**44**, № 8. -С. 794—798.
8. Markiv V.Ya., Belyavina N.M., Markiv M.V. et al.

- // J. of Alloys and Compounds. -2002. -**346**, № 1–2. -P. 263—268.
9. *Марків В.Я., Белявіна Н.М.* // Тез. доп. II міжнарод. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". -Львів, 1997. -С. 260, 261.
10. *Криворученко О.П., Буянов Р.А., Золотовский Б.П.* // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. -1980. -**4**, № 2. -С. 26—28.
11. *Howard C. J., Kisi E.H., Roberts R.B., Hill R.J.* // J. Amer. Ceramic Soc. -1990. -**73**, № 10. -P. 2828—2833.
12. *Трунов В.К., Кинжибало Л.Н., Ефремов В.А., Кронгауз В.Г.* // Докл. АН СССР. -1981. -**260**, № 1. -С. 103—106.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 06.07.2004

УДК 544.47 + 544.478

Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, В.Д. Хаврюченко

АКТИВНОСТЬ Pd/C-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Изучена активность нанесенных методом восстановительной сорбции на активный уголь катализаторов типа Pd/СКН с различным распределением восстановленного палладия по глубине пористых гранул носителей в модельной реакции разложения пероксида водорода. Установлено, что активность углей СКН с нанесенным на их внешней поверхности Pd определяется наличием фазы металла, активность образцов с Pd внутри пор углей зависит от степени окисленности их поверхности. Сорбция и восстановление ионов $[PdCl_4]^{2-}$ на активных углях в процессе получения катализаторов сопровождаются дополнительным окислением поверхности углей, что подтверждается данными титрования по Бему и ИК-спектроскопии.

Одним из перспективных методов приготовления нанесенных на активные угли (АУ) катализаторов является метод восстановительной сорбции (ВС) [1—3]. Преимуществами метода являются возможность формирования металлической или металлокомплексной формы катализаторов на развитой поверхности углеродных носителей, получения частиц металла заданной дисперсности и, что особенно важно, управления распределением восстановленного металла по глубине пористых гранул АУ. Последний из указанных факторов имеет большое значение для осуществления быстрых процессов, когда необходимо создать диффузионные ограничения их скорости, для реализации медленных процессов, протекающих в кинетической области, защиты активной фазы от отравления каталитическими ядами и интенсивного абразивного износа.

В работе [4] установлен факт перехода восстановленного до металла Pd в ходе сорбции с внешней поверхности внутрь пористых гранул АУ с образованием различных структур — от "корочковых" до "желткового" типов. Это происходит вследствие окисления осажденного на внешней поверхности гранул АУ палладия кислородом воздуха в солянокислом растворе, диффузии образующихся ионов $[PdCl_4]^{2-}$ внутрь пор угля и

восстановления их там вновь до металла. Процесс имеет электрохимическую природу, он обусловлен разностью электродных потенциалов наружной поверхности АУ и внутренней поверхности его пор, которая возникает в процессе адсорбции и восстановления на угле молекулярного кислорода и протекает в сравнительно небольшом временном интервале (в течение 36 ч).

Цель работы — исследование каталитической активности образцов АУ с различным распределением металлического Pd по глубине пористых гранул носителя. Для оценки активности нанесенных катализаторов использовали модельную реакцию разложения пероксида водорода. Такой выбор обусловлен тем, что этот процесс относится к числу хорошо изученных на различных типах углей, как активированных, так и окисленных [5—7]. В литературе также известны данные по исследованию кинетики и механизма каталитической реакции разложения пероксида водорода на азотсодержащих АУ типа СКН в зависимости от содержания в них азота без металлической фазы [8, 9].

В качестве носителя катализаторов на основе Pd в работе использовали синтетический АУ сферической грануляции типа СКН, получаемый карбонизацией винилпиридиновой смолы с по-

© Ю.А. Тарасенко, И.П. Герасимюк, В.Ф. Лапко, В.Д. Хаврюченко, 2006