

нею мембрани і ковалентно іммобілізованим ферментом дозволяє підвищити каталітичну активність ліпази в реакції синтезу бутилолеату.

РЕЗЮМЕ. Исследованы свойства биокаталитических мембран с иммобилизованной липазой в реакции синтеза бутилолеата при эстерификации олеиновой кислоты с *n*-бутанолом в изоктане. Биокаталитические мембраны были получены ковалентной или нековалентной (адсорбция, инклюзия в пористой структуре) иммобилизацией липазы на композитных ультрафильтрационных мембранах C030F и PM30. Установлено, что инклюзия липазы в пористом поддерживаемом слое мембран позволяет получить биокаталитические мембраны, которые обеспечивают конверсию олеиновой кислоты на уровне 70—72 % при проведении каталитического процесса на протяжении 8 ч. Показано, что для эффективного использования фермента важное значение имеет как метод иммобилизации, так и профиль распределения иммобилизованной на мембране липазы.

SUMMARY. The catalytic properties of lipase-immobilized membranes have been studied in reaction of butyloleate synthesis through esterification of oleic acid with *n*-butanol in isooctane. Biocatalytic membranes were prepared by both covalent and non-covalent (adsorption, inclusion of enzyme in membrane structure) lipase immobilization on composite ultrafiltration membranes C030F and PM30. It was found that the lipase inclusion in the wide porous supporting layer of membrane was the most efficient method in preparing highly effective biocatalytic

membranes. The degree of oleic acid conversion using these membranes was about 70—72 % with a reaction time of 8 hours. It was shown that the distribution profile of the lipase in the membrane was important for the effective enzyme utilization.

1. Villeneuve P., Muderhwa J.M., Graille J., Haas M.J. // *J. Molec. Catal. B: Enzymatic*. -2000. -**9**. -P. 113—148.
2. Balcao V.M., Paiva A.L., Malcata F.X. // *Enzyme Microb. Technol.* -1996. -**18**. -P. 392—416.
3. Sakaki K., Giorno L., Drioli E. // *J. Membrane Sci.* -2001. -**184**. -P. 27—38.
4. Hilal N., Nigmatullin R., Alpatova A. // *Ibid.* -2004. -**238**. -P. 131—141.
5. Fernandez-Lafuente R., Armisen P., Sabuquillo P. et al. // *Chem. Phys. Lipids*. -1998. -**93**. -P. 185—197.
6. Sirkar K.K., Shanbhad P.V., Kovvali A.S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -1999. -**38**. -P. 3715—3721.
7. Molinari R., Santoro M.E., Drioli E. // *Ibid.* -1994. -**33**. -P. 2591.
8. Giorno L., Molinari R., Natoli M., Drioli E. // *J. Membrane Sci.* -1997. -**125**. -P. 177—187.
9. Bowen W.R., Hilal N., Lovitt R.W., Williams P.M. // *Colloid Interface Sci.* -1996. -**180**. -P. 350—359.
10. Tsai S.-W., Shaw S.-S. // *J. Membrane Sci.* -1998. -**146**. -P. 1—8.
11. Matthiasson E. // *Ibid.* -1983. -**16**. -P. 23—32.
12. Pronk W., van't Riet K. // *Biotechn. Appl. Biochem.* -1991. -**14**. -P. 146—153.
13. Stark M.B., Holmberg K. // *Biotechn. Bioeng.* -1989. -**34**. -P. 942—954.

Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України, Київ

Центр водоочисних технологій Ноттингемського університету, Великобританія

Надійшла 27.01.2006

УДК 546.431'814

С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА BaSnO₃ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Синтезирован наноразмерный гомогенный порошок станната бария BaSnO₃ золь–гель методом. Особенность синтеза — получение однофазного порошка станната бария при относительно невысокой температуре (1000 °С) с использованием в качестве исходных реагентов SnCl₄·5H₂O и BaCO₃. Методом инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов установлено, что формирование BaSnO₃ начинается при температуре 700 °С, а однофазным продукт становится после термообработки при 1000 °С. Полученный станнат бария характеризуется псевдокубической структурой типа перовскита с параметром элементарной ячейки $a=4.1160(3)$ Å.

Станнат бария используется в различных отраслях техники при изготовлении керамических материалов, в частности конденсаторов с высокими

удельными характеристиками [1, 2], при разработке нелинейных материалов [3], сенсоров влажности воздуха и т.п. [4, 5].

© С.А. Солопан, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, 2007

При синтезе BaSnO_3 методом твердофазных реакций в качестве исходных реагентов обычно используют SnO_2 и BaCO_3 . В этом случае однофазный продукт образуется при высокой температуре (1400°C) [3].

Станнат бария BaSnO_3 можно получить золь-гель методом при относительно низкой температуре, применяя в качестве исходных реагентов алкоксиды металлов $[\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$, $[\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ [6, 7]. Однако синтез исходных реагентов в этом случае сложный и синтезированные реагенты чувствительны к влаге. Это затрудняет получение однофазного продукта.

Поэтому цель данной работы — синтез станната бария золь-гель методом с использованием в качестве исходных компонентов BaCO_3 и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Нанокристаллический порошок BaSnO_3 синтезировали золь-гель методом по технологии [8, 9]. Для синтеза 0.1 моль $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) растворяли в изопропиловом спирте ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ч.д.а. — Pr^iOH) и добавляли 4 моль этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ч.д.а. — EG), а затем — 1 моль безводной лимонной кислоты ($\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ ч.д.а. — СА). В полученную суспензию приливали растворитель — изопропиловый спирт и выдерживали раствор при температуре $50 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч до полной гомогенизации системы. Затем в раствор добавляли 0.1 моль безводного BaCO_3 (х.ч.), состав перемешивали, нагревали до температуры $80 \pm 5^\circ\text{C}$ и выдерживали до образования комплексов Ba^{+2} и Sn^{+4} [10–12]. Раствор выдерживали при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ до завершения процесса полимеризации комплексов металлов [8, 13]. Пиролиз геля осуществляли при температуре $350 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Полученный продукт перетгировали и прокаливали в тигле из Al_2O_3 в воздушной атмосфере в интервале температур $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1000 ОД-102, скорость нагрева 10 град/мин. Фазовый состав полученных продуктов определяли по дифрактограммам порошков, снятых на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение). Параметры кристаллической решетки и координаты атомов однофазного продукта уточняли по методу Ритвельда на углах 2θ в интервале от 10° до 150° . Для получения ИК-спектров в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ применяли спектрометр Specord M-30. При этом порошки синтезированного материала запрессовывали в таблетки с бромидом калия. Размеры частиц порошка BaSnO_3 устанавливали с помощью сканирую-

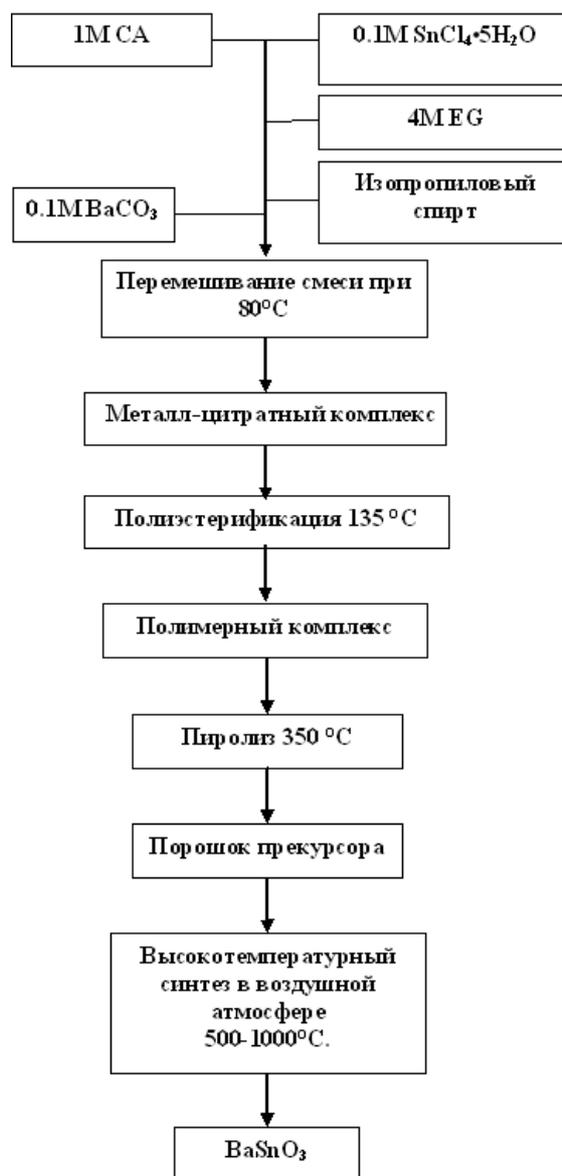
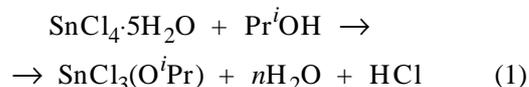


Рис. 1. Схема золь-гель синтеза BaSnO_3 .

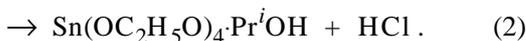
щего электронного микроскопа JSM-T20 (JEOL, Япония).

В соответствии с рис. 1 [8, 9] при растворении хлорида олова в изопропиловом спирте:

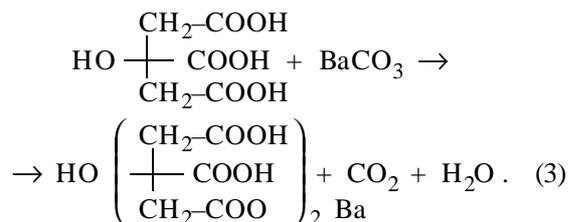


образуется частично замещенный алкоксид олова [12], который при добавлении этиленгликоля формирует устойчивый комплекс (реакция (2)), о чем свидетельствует появление прозрачного раствора:

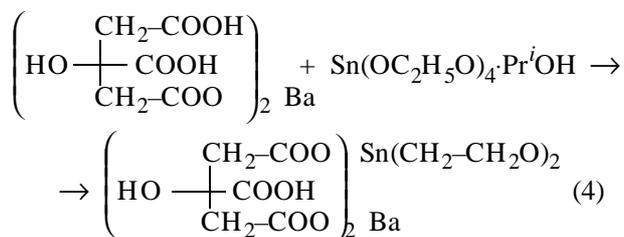




При добавлении карбоната бария выделяется углекислый газ — образуется комплекс бария с лимонной кислотой:



При нагревании смеси до 80 °С происходит полиэстерификация комплексов лимонной кислоты и этиленгликоля по реакции (4), о чем свидетельствуют появление геля светло-желтого цвета и исчезновение запаха этиленгликоля.



При дальнейшем нагревании в интервале температур 80—135 °С в течение более 2 ч вязкость геля увеличивается, постепенно приобретая вид резиновой массы коричневого цвета. Повышение температуры до 350 °С приводит к пиролизу геля.

Результаты дифференциально-термических исследований синтезированного продукта представлены на рис. 2. На кривой ТГ находятся три области потери массы — в интервале температур 20—200, 250—600 и 650—750 °С. Небольшая потеря массы, которая наблюдается на кривой ТГ в диапазоне 20—200 °С, свидетельствует о потере сорбционной воды в геле. Потеря массы в диапазоне 250—600 °С сопровождается интенсивным

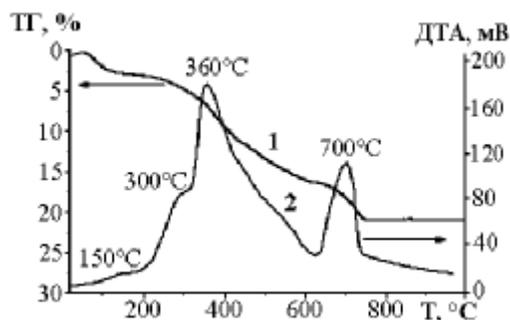


Рис. 2. Деривотограмма прекурсора для получения BaSnO_3 : 1 — ТГ; 2 — ДТА.

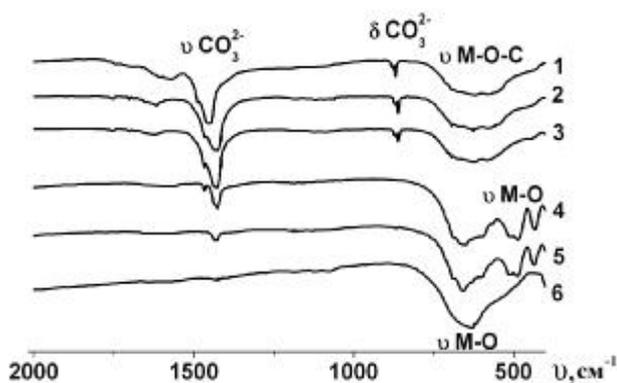


Рис. 3. ИК-спектр поглощения прекурсора для получения образцов BaSnO_3 при разных температурах термообработки: 350 (1); 600 (2); 700 (3); 800 (4); 900 (5); 1000 °С (6).

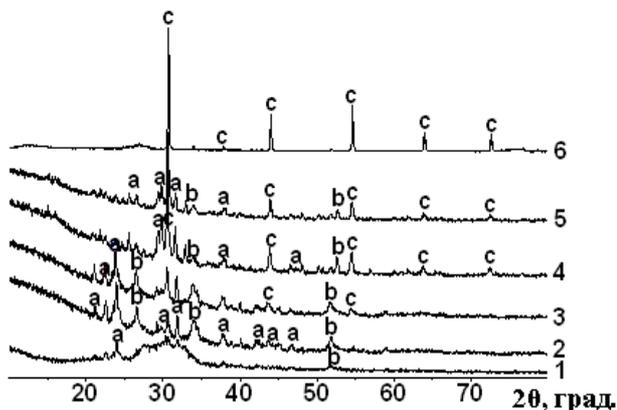


Рис. 4. Рентгенограммы прекурсора для получения BaSnO_3 при разных температурах термообработки: 350 (1); 600 (2); 700 (3); 800 (4); 900 (5); 1000 °С (6); a — BaCO_3 ; b — SnO_2 ; c — BaSnO_3 .

экзотермическим эффектом при 360 °С, что связано с образованием карбоната бария. Это подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии (рис. 3) и рентгенофазового анализа (рис. 4). Так, на ИК-спектрах в области 1430 и 860 cm^{-1} располагаются полосы поглощения, которые относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям карбонатных групп. При 500—750 cm^{-1} наблюдается уширенный пик, соответствующий валентным колебаниям M-O-C-O [14].

Синтезированный продукт после пиролиза геля при температуре 350 °С является рентгеноаморфным, по результатам рентгенофазового анализа (рис. 3). Однако после термообработки при температуре 600 °С на рентгенограмме присутствуют пики двух фаз BaCO_3 и SnO_2 .

Потеря массы на кривой ТГ (рис. 1) в области температур 650—750 °С связана с разложением

карбоната бария. Экзотермический эффект на кривой ДТА при температуре 700 °С указывает на начало образования BaSnO₃. При этом на ИК-спектрах наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области 1430 и 860 см⁻¹. Увеличение температуры термообработки до 800—900 °С приводит к исчезновению полос поглощения валентных и деформационных колебаний карбонатных групп при 1430 и 860 см⁻¹, в области 300—750 см⁻¹ наблюдается несколько пиков, которые относятся к валентным колебаниям М–О. Эти изменения связаны с разложением карбоната бария и началом образования стannата бария, что подтверждается данными дифференциально-термического и рентгенофазового анализов (рис. 4).

Однофазный BaSnO₃, по данным рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии, образуется после термообработки при 1000 °С.

Рентгенограмму полученного однофазного образца (рис. 5) использовали для уточнения параметров элементарной ячейки методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Результаты расчетов, представленные в таблице, показали, что параметры элементарной ячейки образца, синтезированного золь–гель методом, несколько больше по сравнению с литературными данными для образцов, полученных твердофазным методом [15]. Повышение температуры спекания образца до 1400 °С приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, что объясняется увеличением степени кристалличности образца.

Для определения размеров частиц были проведены электронно-микроскопические исследования порошка BaSnO₃ (рис. 6). Как показали результаты исследований, образец имеет кубическую

Параметры элементарной ячейки образцов BaSnO₃*, полученных разными методами

Параметры	Твердофазный метод [15]**	Золь–гель метод	
		1000 °С	1400 °С
$a, \text{Å}$	4.1085(15)	4.1160(3)	4.1152(3)
$V, \text{Å}^3$	69.35(7)	69.731(1)	69.692(1)
R_B	—	7.47	5.7
R_f	—	6.65	7.8
χ	—	1.24	6.72

* Позиции и координаты атомов в структуре BaSnO₃ (*Pm3m*): Ва 1b (0,5, 0,5, 0,5); Sn 1a (0, 0, 0); О 3d (0,5, 0, 0); ** R-факторы не приведены.

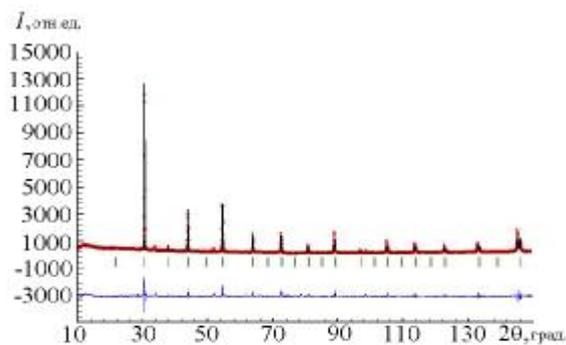


Рис. 5. Рентгенограмма образца BaSnO₃ после термообработки при 1000 °С и результаты расчета методом полнопрофильного анализа.

структуру частиц с размерами порядка 40 нм.

Таким образом, в результате проведенных исследований с использованием дифференциально-термического анализа, инфракрасной спектроскопии, рентгеновского анализа были определены режимы синтеза наноразмерного порошка стannата бария BaSnO₃ золь–гель методом. Образование BaSnO₃ после разложения прекурсора начинается при температуре 700 °С, а однофазным продукт становится после термообработки при 1000 °С и имеет размеры частиц порядка 40 нм, которые характеризуются псевдо-кубической струк-

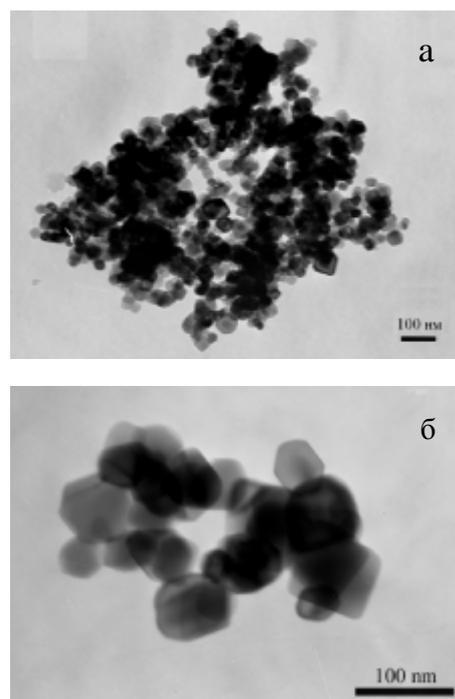


Рис. 6. Электронные микрофотографии порошка BaSnO₃.

турой перовскита с параметрами элементарной ячейки $a=4.1160(3)$ Å. Золь-гель метод позволяет синтезировать однофазный BaSnO_3 при относительно низких температурах с использованием $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и BaCO_3 в качестве исходных реагентов.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нанорозмірний гомогенний порошок станату барію BaSnO_3 золь-гель методом. Особливість синтезу — отримання однофазного порошку станату барію при відносно невисокій температурі (1000°C) з використанням як вихідних реагентів $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і BaCO_3 . Методом інфрачервоної спектроскопії, рентгенофазового та диференціально-термічного аналізів встановлено, що формування BaSnO_3 починається при температурі 700°C , а однофазним продуктом стає після термообробки при 1000°C . Отриманий станат барію характеризується псевдокубічною структурою типу перовскіту з параметром елементарної комірки $a=4.1160(3)$ Å.

SUMMARY. Nanosizes homogeneous barium stannate powder, BaSnO_3 has been synthesized using sol-gel method. The synthesis feature is the preparation of single phase barium stannate powder at the relatively low temperature (1000°C) using $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and BaCO_3 as initial reagents. Infra-red spectroscopy, X-ray powder diffraction and differential-thermal analysis shown that the formation of BaSnO_3 starts at 700°C . After the heat treatment at 1000°C , the synthesized barium stannate was single-phase

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

and characterized by pseudocubic perovskite structure with unit cell parameter of $a=4.1160(3)$ Å.

1. *Subbarao E.C.* // *Ferroelectrics*. -1981. -**35**. -P. 143—148.
2. *Vivekanandan R., Kutty T.R.N.* // *Ceram. Int.* -1988. -**14**. -P. 207—216.
3. *Hennings D.* // *Int. J. High Technol. Ceramics*. -1987. -**3**. -P. 91—111.
4. *Zhou Zhi-Gang, Zhao Gang, Wei Ming, Zhang Zhong-Tai* // *Sensors and Actuators*. -1989. -**19**. -P. 71—81.
5. *Zhou Z., Zhao G.* // *Ferroelectrics*. -1990. -**101**. -P. 43—54.
6. *Zhai Jiwei, Shen Bo, Yao Xi, Zhang Liangying* // *Mater. Res. Bull.* -2004. -**39**. -P. 1599—1606.
7. *Day V.W., Eberspacher T.A., Frey M.H. et al.* // *Chem. Mater.* -1996. -**8**. P. 330.
8. *Kakihana M.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* -1996. -**6**. -P. 4—57.
9. *Pat. U.S.* -Publ. July, 1967.
10. *Yoshino N., Kondo Y., Yoshino T.* // *Synthesis in inorganic and metal-organic chemistry*. -1973. -**4**, № 3. -P. 397—405.
11. *Bradley D.C., Cardwell E.V., Wardlaw W.* // *J. Chem. Soc.* -1957. -P. 4775—4778.
12. *Bradley D.C., Cardwell E.V., Wardlaw W.* // *Ibid.* -1957. -P. 3039—3042.
13. *Kakihana M., Yoshimura M.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* -1999. -№ 72. -P. 1427—1443.
14. *Драго Р.* Физические методы в химии. -М.: Мир, 1981. -Т. 1.
15. *Megaw H.D.* // *Proceed. Phys. Soc.* -1946. -**58**. -P. 133—152.

Поступила 15.03.2006

УДК 546.47'48'49'682'221.1

В.И. Пехньо, Л.Б. Харьков, Д.И. Дзанашвили, Т.А. Марсагишвили, Р.Г. Тушурашвили, Ц.М. Басиладзе, Н.В. Путкардзе, О.Г. Янко

СИНТЕЗ ТИОИНДАТОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ (II) МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ *

Методом соосаждения сульфидов синтезированы тиоиндаты ZnIn_2S_4 , CdIn_2S_4 и HgIn_2S_4 . Исследованы их химический состав, ИК-спектроскопические, рентгенофазовые характеристики, а также термическое поведение и изменение электропроводности при воздействии гамма-излучения. Радиационная стойкость полученных соединений укладывается в ряд $\text{HgIn}_2\text{S}_4 < \text{ZnIn}_2\text{S}_4 < \text{CdIn}_2\text{S}_4$.

Растущие потребности в материалах для электронной, оптоэлектронной и нелинейной техники ставят вопрос о дальнейшем интенсивном развитии работ в области синтеза и изучения свойств новых халькогенидных соединений, в частности,

двойных сульфидов на основе редких элементов. Поэтому синтез и изучение физико-химических свойств тиоиндатов таких элементов, изыскание путей их возможного практического применения является актуальной проблемой.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра (грант Gr-91(j)).

© В.И. Пехньо, Л.Б. Харьков, Д.И. Дзанашвили, Т.А. Марсагишвили, Р.Г. Тушурашвили, Ц.М. Басиладзе, Н.В. Путкардзе, О.Г. Янко, 2007