

Л.Г. Аниканова, Н.В. Дворецкий, З.Г. Малышева

## КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СМЕШАННЫХ ПОЛИФЕРРИТАХ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: [anikanova@mail.ru](mailto:anikanova@mail.ru)

*Установлено влияние химического состава на катионную проводимость смешанных  $\beta''$ -полиферритов щелочных металлов. Катионная проводимость определяется подвижностью иона щелочного металла в межблочном пространстве, которая в свою очередь зависит от соотношения радиуса катиона и ширины межблочного пространства. Для всех образцов с увеличением величины  $z$  в формуле  $Me_{2-z}Ad_zFe_{11}O_{17}$ , где  $Me$  – базовый щелочной металл ( $K, Rb$ ),  $Ad$  – вводимый щелочной металл, ион которого имеет больший радиус ( $Cs, Rb$ ), проводимость возрастает до определенной величины, и при одном и том же  $z = 0,28$  выходит на плато, что обусловлено особенностями структуры полиферритов.*

**Ключевые слова:** полиферрит, катионная проводимость, твердый электролит

Твердые электролиты представляют собой класс твердофазных материалов с целым набором характеристик, которые определяют широкие перспективы их использования в различных отраслях науки и промышленности. Актуальность разработки теоретических положений управляемого синтеза и регулирования эксплуатационных параметров указанных материалов отражена в ряде публикаций [1-3].

Полиферритные системы, обладающие наряду с другими типами твердых электролитов регулируемой катионной подвижностью, характеризуются высокой термостабильностью и широким диапазоном варьирования электронной проводимости [4].

Использование полиферритных твердых электролитов в качестве катализаторов ставит новые задачи. При эксплуатации катализаторов, содержащих два или более щелочных металла, происходит ускоренная потеря щелочного промотора по сравнению с катализатором, промотированным одним щелочным металлом. В связи с этим весьма актуальной представляется задача выяснения влияния полищелочного эффекта [5] на устойчивость основного активного компонента данного класса катализаторов – полиферрита. Решение указанной проблемы предоставит новые возможности для выяснения физико-химических закономерностей ионного транспорта в подобных материалах. Это открывает большие перспективы для количественного описания процессов твердофазного массопереноса в процессе эксплуатации катализаторов данного вида. Кроме того, данные по катионной проводимости смешанных полиферритов необходимы для прогнозирования коррозионной стойкости и срока службы катализатора,

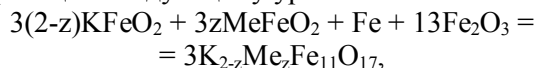
научно-обоснованного выбора соотношения щелочных промоторов [6, 7].

Цель работы – выяснение влияния элементного и количественного состава полиферритов типа  $\beta''$ -глинозема на его катионную проводимость.

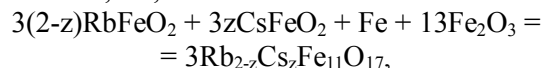
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Моноферриты щелочных металлов готовили прокаливанием порошкообразных смесей  $M_2CO_3 + \alpha-Fe_2O_3$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) в муфельной печи при температуре 970 К в течение 5 ч. Использовали  $K_2CO_3$  «х.ч.»,  $Rb_2CO_3$  «х.ч.»,  $Cs_2CO_3$  «х.ч.», металлическое железо, полученное разложением карбонила «о.с.ч.», и гематит, полученный термическим разложением алкоголята железа (массовая доля основного вещества не менее 99,98%).

Для синтеза смешанных полиферритов типа  $\beta''$ -глинозема к полученным моноферритам добавляли металлическое железо, гематит. Исходные компоненты брали в соотношении, удовлетворяющем следующему уравнению:



где  $Me$  –  $Cs, Rb$ , а также



где  $z$  – коэффициент, определяющий долю ионов щелочного металла с большим радиусом в бинарном смешанном полиферрите.

С целью предотвращения контакта образцов с влагой воздуха смеси перетирали в агатовой ступке под слоем абсолютного диэтилового эфира в лабораторном боксе, заполненном осушенным азотом. Не вынося из бокса, полученные смеси формовали в таблетки диаметром 10 мм (давление 100 кгс/см<sup>2</sup>). Таблетки помещали в тигель, засы-

пали сверху порошком того же состава, что и таблетки, и прокаливали при температуре 970 К в муфельной печи в атмосфере азота в течение 6 ч. Использование засыпки позволяет минимизировать градиент концентраций щелочных металлов по таблетке в процессе термообработки, и в результате получить образцы с однородным по всему объему составом, что важно для достоверности проводимых далее измерений.

После проковки образцы переносили в герметичный бокс и охлаждали в токе инертного газа. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что таблетированные образцы представляют собой однофазный полиферрит типа  $\beta''$ -глинозема. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии потерь щелочных металлов не наблюдалось.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-УМ1; излучение  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,17902$  нм). Дифрактограммы записывали при комнатной температуре.

Измерения удельной катионной проводимости полиферритов ( $\sigma$ ) осуществляли при температуре 573 К на установке комплексного импеданса по методике Кеннеди, подробно описанной и усовершенствованной японскими исследователями [3, 8]. Использовали серебряные электроды, нанесенные термическим методом.

Электропроводность измерялась на переменном токе с частотой 7 МГц. Применение указанной частоты обусловлено тем, что при частотах, превышающих 6,3 МГц, нивелируется влияние сопротивления межблочных границ в поликристаллическом материале [8].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиферриты калия, рубидия и цезия типа  $\beta''$ -глинозема изоморфны [9]. Ранее было показано, что при наличии двух щелочных металлов в ферритной системе не происходит образование индивидуальных  $\beta''$ -полиферритов, а получают смешанные полиферриты с равномерным распределением ионов щелочных металлов [9], т.е. соединения данного типа образуют твердые растворы замещения с неограниченным соотношением ионов щелочных металлов.

Соединения со структурой  $\beta''$ -глинозема относятся к числу двумерных проводников: ионы щелочных металлов имеют возможность свободно двигаться вдоль плоскостей проводимости, но не могут проникать сквозь плотноупакованные шпинельные блоки.

По нашему мнению, подвижность иона в межблочном пространстве определяется соотношением радиуса катиона и ширины межблочного пространства. Исследуемые нами смешанные по-

лиферриты содержат одновременно катионы двух щелочных металлов разного размера. Катион большего размера задает ширину межблочного пространства и обеспечивает высокую подвижность катиона меньшего размера.

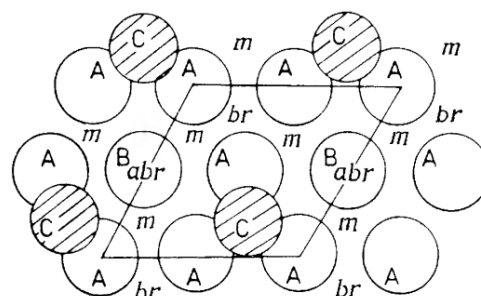


Рис. 1. Плоскость проводимости в  $\beta''$ -полиферритах щелочных металлов [10]

Fig. 1. Conductivity plane in  $\beta''$ -polyferrites of alkali metals [10]

На рис. 1 представлен слой плотноупакованных ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  (A и B), расположенный ниже плоскости проводимости. Заштрихованные ионы  $\text{O}^{2-}$ , обозначенные как C, принадлежат следующему слою (их называют мостиковыми или связующими ионами); они лежат в плоскости проводимости. Как видно, в этом слое занята лишь 1/4 кислородных позиций, т.е. на каждый C-ион кислорода приходится три незанятых узла, обозначенных символом m. В  $\beta''$ -полиферритах плоскость проводимости не является плоскостью зеркального отражения, а кислородные слои, лежащие выше и ниже нее, сдвинуты относительно друг друга.

Ионы щелочных металлов в полиферритах типа  $\beta''$ -глинозема могут занимать позиции трех различных типов: межкислородные позиции (m); позиции Биверса – Росса (br); позиции анти-Биверса – Росса (abr). Структурные исследования показывают [10], что ионы щелочных металлов находятся преимущественно в позициях br и m, но любое их перемещение осуществляется через позиции abr. В позициях br, имеющих, как и m, большой размер, ион щелочного металла окружен тремя кислородными ионами A из нижнего слоя, тремя из верхнего слоя и тремя (типа C) из плоскости проводимости. Позиции abr имеют гораздо меньший размер, чем позиции br и m, из-за близкого расположения двух ионов кислорода, принадлежащих верхней и нижней плоскостям.

Мигрируя на большие расстояния, ион щелочного металла обязан проходить через позиции br, abr и m. Энергия активации проводимости представляет собой сумму энергетических барьеров, преодолеваемых ионом при переходе из одной br-позиции в соседнюю [10].

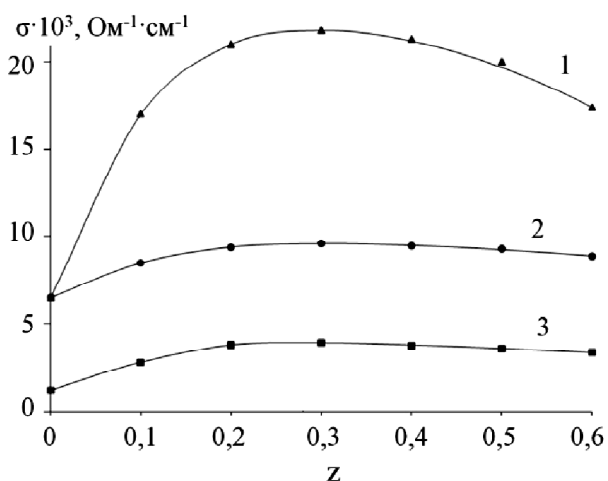


Рис. 2. Катионная проводимость смешанных полиферритов состава: 1-  $K_{2-z}Cs_xFe_{11}O_{17}$ , 2 -  $K_{2-z}Rb_xFe_{11}O_{17}$ , 3 -  $Rb_{2-z}Cs_xFe_{11}O_{17}$  ( $T = 573\text{ K}$ )

Fig. 2. Cation conductivity of mixed polyferrites of composition: 1-  $K_{2-z}Cs_xFe_{11}O_{17}$ , 2 -  $K_{2-z}Rb_xFe_{11}O_{17}$ , 3 -  $Rb_{2-z}Cs_xFe_{11}O_{17}$  ( $T = 573\text{ K}$ )

Принимая во внимание наличие в структуре полиферрита ионов различного размера, а именно  $K^+$  и  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  и учитывая размер каналов, доступных для передвижения ионов щелочных металлов, можно предположить, что большие ионы  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  будут прочно закреплены в регулярных позициях кристаллической решетки смешанного полиферрита, в то время, как ионы калия, меньшего размера, будут свободно преодолевать участки  $bg$ ,  $abg$  и  $m$ .

На всех кривых зависимости удельной катионной проводимости  $\sigma$  смешанных полиферритов щелочных металлов (рис. 2) от коэффициента  $z$  в формуле соединения можно выделить два участка. На первом происходит рост проводимости, на втором катионная проводимость остается постоянной. Рост катионной проводимости для всех исследуемых образцов происходит до одной и той же величины  $z = 0,28$ .

Небольшие количества крупного катиона щелочного металла ( $z < 0,28$ ) приводят к увеличению размеров пустот в проводящем слое и облегчению миграции ионов щелочных металлов меньшего размера. Постепенное увеличение содержания крупных катионов приводит к плавному росту электропроводности. При таком соотношении щелочных металлов в  $\beta''$ -полиферрите электропроводность, по-видимому, обеспечивается катионами только одного типа.

Высокое содержание крупных катионов щелочных металлов не поддерживает рост электропроводности. По-видимому, рост доли указанных ионов выше  $z = 0,28$  уже не сказывается на ширине плоскости проводимости, которая достиг-

ла максимума. При этом концентрация ионов щелочных металлов меньшего размера, обеспечивающих перенос заряда, убывает с ростом  $z$ . Вероятно, при больших значениях  $z$  будет происходить падение электропроводности из-за недостатка меньших по размеру ионов щелочных металлов, переносящих заряд в смешанных  $\beta''$ -полиферритах.

Сравнение катионной проводимости смешанных полиферритов щелочных металлов показало, что наибольший рост катионной проводимости наблюдается у калий-цезиевого полиферрита (рис. 2). По нашему мнению, это связано с наибольшей разницей радиусов катионов щелочных металлов (таблица)

Таблица

Радиусы ионов щелочных металлов по Полингу [11]  
Table. Ion radii of alkali metals according to Pauling [11]

Радиус ( $K^+$ ), нм	Радиус ( $Rb^+$ ), нм	Радиус( $Cs^+$ ), нм
0,133	0,148	0,169

Меньшая относительная разница радиусов ионов щелочных металлов приводит к меньшему росту электропроводности (рис. 2).

Итак, выход катионной проводимости на максимальное значение для всех образцов происходит при значении коэффициента  $z = 0,28$ . По-видимому, данное значение  $z$  является своего рода характеристикой структуры твердого электролита. Оно показывает, какое количество катиона щелочного металла позволяет задавать ширину межблочного пространства. Данная величина зависит от типа кристаллической структуры твердого электролита. Учитывая равномерность распределения щелочного металла по структуре смешанного полиферрита типа  $\beta''$ -глинозема, можно рассчитать, что для обеспечения высокой катионной проводимости достаточно введения крупного катиона щелочного металла согласно формуле

$Me_{1,72}Ad_{0,28}Fe_{11}O_{17}$ , где  $Me$  – исходный щелочной металл,  $Ad$  – вводимый щелочной металл, ион которого имеет больший радиус.

Следует отметить, что полученные данные согласуются с ранее проведенными исследованиями [9].

## ВЫВОДЫ

Установлено, что смешанные полиферриты типа  $\beta''$ -глинозема проявляют более высокую катионную проводимость, чем соответствующие индивидуальные полиферриты.

Определено влияние размерного фактора на катионную проводимость смешанных  $\beta''$ -полиферритов. Для рассмотренных систем увеличение

разницы в размерах ионов щелочных металлов приводит к более значительному росту катионной проводимости.

Для всех образцов с увеличением доли более крупного иона щелочного металла ( $z$ ) катионная проводимость возрастает до определенной величины, и при одном и том же  $z$  в интервале значений  $z = 0,28$  выходит на плато, что обусловлено особенностями структуры полиферритов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Dudley G.J., Steele B.S.H.** // J.Solid State Chem. 1977. V. 21. P. 1-12.
2. **Howe A.T., Dudley G.J.** // J.Solid State Chem. 1979. V. 30. N 2. P. 157-170.
3. **Kennedy J.H., Kimura N., Stuber S.M.** // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 8. P. 1968-1973.
4. **Смирнов Н.Б., Бурмакин Е.И., Шехтман Г.Ш.** // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 5. С. 558-561;  
**Smirnov N.B., Burmakin E.I., Shekhtman G.Sh.** // Elektrokimiya. 1996. V. 32. N 5. P. 558-561 (in Russian).
5. **Бурмакин Е.И., Смирнов Н.Б., Есина Н.О., Шехтман Г.Ш.** // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 8. С. 1034-1036;  
**Burmakin E.I., Smirnov N.B., Yesina N.O., Shekhtman G.Sh.** // Elektrokimiya. 1993. V. 29. N 8. P. 1034-1036 (in Russian).
6. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 76-79;  
**Dvoretckii N.V., Anikanova L.G., Malysheva Z.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 76-79 (in Russian).
7. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 52-54;  
**Dvoretckii N.V., Anikanova L.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 52-54 (in Russian).
8. **Nariki S., Ito S., Uchinokura K.** // J.Ceram.Soc.Japan. 1988. V. 96. P. 186-192.
9. **Anikanova L.G., Dvoretckii N.V.** // Catalysis in Industry. 2013. V. 5. N 1. P. 74-79.
10. **Вест А.** Химия твёрдого тела. Теория и приложения. Часть 2. М.: Мир. 1988. 336 с.;  
**West A.** Solid state chemistry and its applications. Part 2. М.: Мир. 1988. 336 p. (in Russian).
11. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир. 1971. 560 с.;  
**Ripan R., Cetyanu I.** Inorganic chemistry. V. 1. М.: Мир. 1971. 560 p. (in Russian).

УДК 543.867:661.183

Д.Л. Котова\*, Т.А. Крысанова\*, До Тхи Лонг\*\*, С.Ю. Васильева\*

### ВЗАИМОВЛИЯНИЕ ФЕНИЛАЛАНИНА И ГИСТИДИНА НА РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

(\*Воронежский государственный университет,  
\*\*Хошиминский промышленный университет, Вьетнам)  
e-mail: [kris\\_SL\\_TN@mail.ru](mailto:kris_SL_TN@mail.ru)

*Представлены параметры равновесной сорбции фенилаланина и гистидина на клиноптилолите из водных растворов, содержащих индивидуальные аминокислоты и в их совместном присутствии. Определен вклад обменной и необменной составляющих в сорбционную емкость клиноптилолита. Установлено, что межфазное распределение аминокислот определяется соотношением  $C_{His}/C_{Phe}$  и проявляется в равновесных характеристиках сорбции. Максимальная степень извлечения гистидина достигается при соотношении  $C_{His}/C_{Phe}$  равном 1:3.*

**Ключевые слова:** клиноптилолит, сорбция, аминокислоты

#### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день ряд теоретических и экспериментальных данных [1-3] указывает на возможность использования наноразмерных природных и синтетических неорганических сорбентов для разделения и концентрирования амино-

кислот. Следует отметить, что селективность сорбции аминокислот в значительной степени определяется проницаемостью сорбента, соотношением параметров гидрофильно-гидрофобности сорбента и сорбата, значением pH раствора [2, 4-6]. Перспективность применения одного из пред-