

Таблиця 1.

Удельные электропроводности (σ , мС/см) и температуры спекания твердых электролитов

Системы	Удельные электропроводности σ , мС/см			Температура спекания, °С
	500 °С	600 °С	700 °С	
$\text{NaLn}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	0.2—1.3	0.3—2.7	0.5—4.1	1100
$\text{Ho}_{2-x}\text{Cd}_x\text{MoO}_{5.7}$	10—92	37—110	—	1100
$\text{Nd}_{5-x}\text{La}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	—	2—10	—	1050
$\text{Nd}_{5-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	—	2—9	—	1050
$\text{Nd}_{5-x}\text{Pr}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$	—	2—5	—	1050

1. *Felsche J.* Rare earth silicates with the apatite structure // *J. Solid State Chem.* – 1972. – Vol. 5, № 2. – P. 266–275.

2. *Rosales I., Orozco E., Bucio L., Fuentes M.E., Fuentes L.* Structural Characterization of $\text{Na}_{0.96}\text{Ho}_{9.04}(\text{SiO}_4)_6\text{Cl}_{0.02}\text{O}_{1.98}$ Apatite Prepared by Mechanical Milling // *J. Chem. Crystallogr.* – 2010. – Vol. 40, № 4. – P. 323–327.

3. *Ferdov S., Sá Ferreira R.A., Lin Zh.* Hydrothermal Synthesis, Structural Investigation, Photoluminescence Features, and Emission Quantum Yield of Eu and Eu–Gd Silicates with Apatite-Type Structure // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18, № 25. – P. 5958–5964.

4. Пат. 114285. Спосіб одержання кремнієвих оксіапатитів натрію та рідкісноземельних металів. *Гетьман Є.І., Пасічник Л.В., Борисова К.В., Чебишев К.О., Радіо С.В.* (Україна) Заявка № u201607529 від 11.07.2016, МПК (2006) C01D 7/00, C01B 33/00, C01B 33/20 (2006.01), дата публікації 10.03.2017, Бюл. № 5. – 4 с.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ СКАНУЮЧОЇ ЕЛЕКТРОНОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНИХ ТА СИНТЕТИЧНИХ СОРБЕНТІВ

Івченко В.Д., Пономарьова Л.М.

Сумський національний аграрний університет, ivchenkovd@gmail.com

Базовою ознакою речовин, що використовуються в якості адсорбентів, є наявність розвинутої поверхні. Такі характеристики як площа поверхні, присутність нерівностей та включень, пористість, хімічний склад визначають ефективність адсорбентів. Серед методів дослідження поверхневих характеристик сорбентів чільне місце займає скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) та рентгеноспектральний аналіз.

В основі методу електронної мікроскопії лежить сканування поверхні зразка керованим пучком електронів, що генеруються у вакуумі електронною пушкою, фокусуються електромагнітними лінзами та направляються електромагнітними відхиляючими котушками. Електронний пучок, сфокусований на поверхні зразка, викликає появу відображених, вторинних і поглинених електронів, які вловлюються спеціальними детекторами і використовуються для отримання зображення. Рентгеноспектральний аналіз методом енергетичної дисперсії дозволяє визначити елементний склад окремих частинок чи зерен у зразку СЕМ. Методика базується на генеруванні характеристичного рентгівського випромінювання в результаті контакту електронного променя із зразком, яке забезпечує отримання даних про якісний та кількісний вміст хімічних елементів в складі частинки [1-3].

В нашій роботі ми досліджували поверхневі характеристики двох типів адсорбентів, використовуваних для вилучення з розчинів катіонів d- металів. Першу групу складали

природні сорбенти – суглинки з родовищ Сумської області [4]. Другу групу складали синтетичні адсорбенти – сильнокислотна катіонообмінна смола Dowex HCR-S (Dow Chemical) та отриманий на її основі орґано-неорґанічний нанокомпозиційний іоніт, що містить наночастинки гідрофосфату цирконію[5-6].

Метою дослідження було встановлення типу кристалізаційної структури та мінералогічного складу природних сорбентів та діаметру частинок іонообмінних смол, їх пористості та локалізації неорґанічного наповнювача в полімерній матриці.

Дослідження виконували на скануючому електронному мікроскопі „РЭМ-106-и” (SELMI, Україна) з функцією рентгенівського мікроаналізу. Зразки адсорбентів поміщали на двобічну провідну вуглецеву липку стрічку. Для надання глинистим мінералам електропровідності проводили напилення вуглецем у ВУП-5 при вакуумі порядку 10^{-5} мм рт. ст. Товщину шару вуглецю (близько 20 нм) контролювали за індикатором з білої кераміки, на який нанесено краплину вакуумної олії ВМ-1. Підготовлені зразки вміщували в електронний мікроскоп і досліджували при прискорюючій напрузі 20 кV в режимі вторинних електронів в діапазоні електронно-оптичного збільшення від 100 до 3000 крат.

Виявлено, що досліджувані зразки природних адсорбентів відносяться до глинистих порід із скелетною мікроструктурою, складеною з характерних для суглинків піщано-пилювато-глинистих частинок. Скелет породи формують зерна первинного мінералу – α -кварцу. Частинки глини накопичуються на поверхні зерен кварцу у вигляді суцільного покриття чи окремих острівків, або скупчуються на контактах піщаних і пилюватих зерен (рис. 1а). Така мікроструктура характеризується щільними фазовими контактами кристалізаційної і цементаційної природи, що обумовлює їх міцність і незначну пористість. Метод електронної мікроскопії дозволив розпізнати мінеральний склад глинистих порід за розмірами та формою мікрокристалів. Відомо, що розміри кристалів глинистих мінералів надзвичайно малі – від сотих частин до кількох мікрометрів. [3]. Для мінералу монтморилоніту характерні лусочки або пластинки неправильної ізометричної форми, частинки гідрослюди напівпрозорі з частково розмитим контуром, кристалам каолініту характерна псевдогексагональна форма (рис. 1).

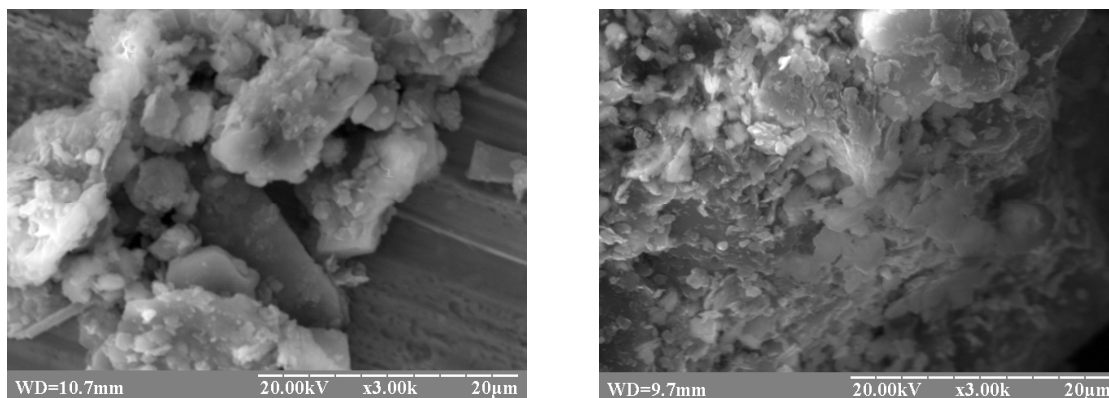


Рис. 1 — СЕМ-фотографії поверхні зразків глинистих мінералів родовища с. Полошки Сумської області: а) конгломерат піщаних і глинистих частинок; б) включення кристалів каолініту; збільшення 3000х

Рентгеноспектральний енергодисперсійний аналіз дозволив провести кількісний аналіз складу глинистих адсорбентів за характерним кількісним співвідношенням між оксидами елементів та підтвердити правильність візуальної діагностики мінералів у складі породи (рис. 2). В групі синтетичних адсорбентів досліджувалася сильно кислотна катіонообмінна смола Dowex HCR-S виготовлена на основі сульфованого співполімеру стиролу дивініл бензолу (Dow Chemical), з розміром сферичних гранул від 300 до 1200 мкм (рис.3).

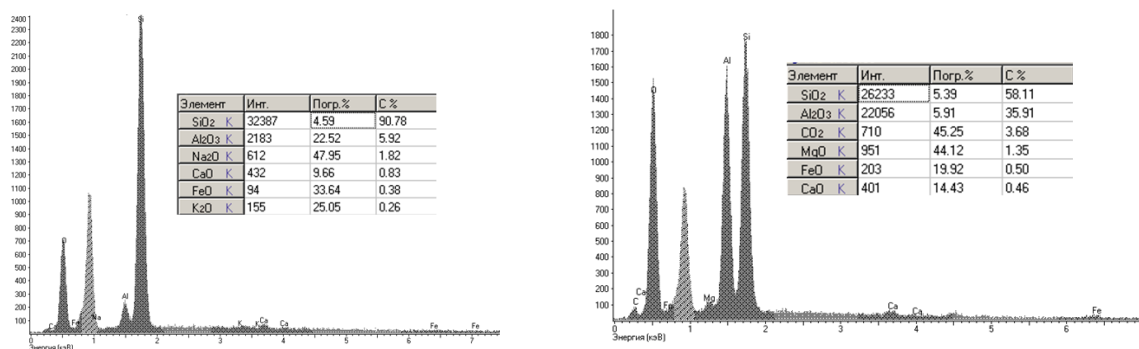


Рис. 2 — Рентгенівські спектрограми частинок породи родовища с. Полошки та результати мікроаналізу: ліворуч – зерно кварцу; праворуч – лусочка каолініту (див. рис. 1)

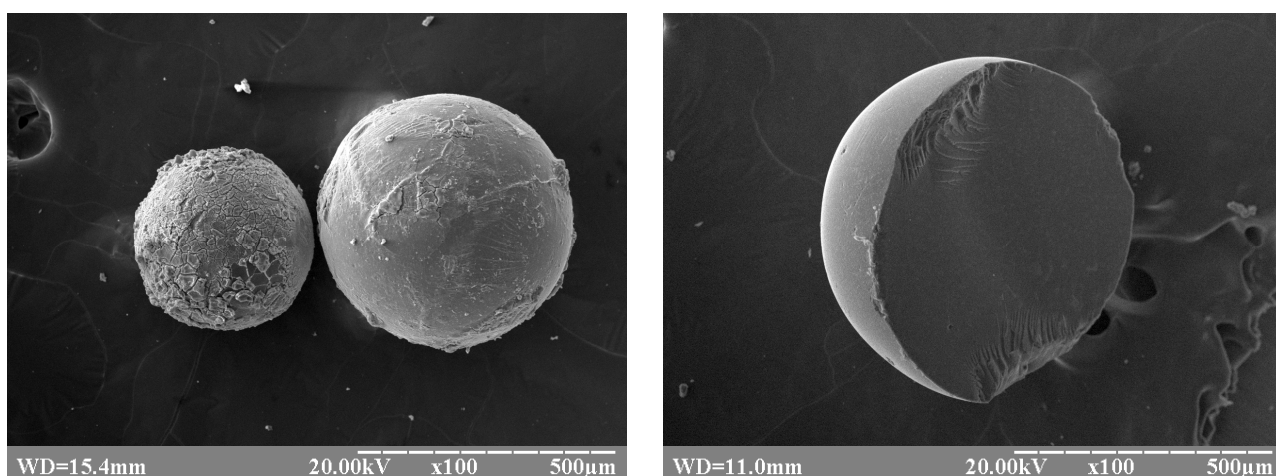


Рис. 3 — СЕМ-фотографія катіонообмінної смоли Dowex HCR-S: зовнішній вигляд гранул (ліворуч); б) – скол гранули (праворуч)

Досліджувані нанокмпозиційні іоніти були синтезовані шляхом імпрегнування сильнокислотної катіонообмінної смоли Dowex HCR-S (Dow Chemical) розчином $ZrOCl_2$ з наступною обробкою H_3PO_4 , дану процедуру здійснювали багаторазово.

Як свідчать дані СЕМ мікроскопії, наночастинки гідрофосфату цирконію знаходяться в матриці як в нативній формі ($\approx 14 - 30$ нм), так і у вигляді агрегатів (≈ 20 мкм): при цьому неагреговані великі наночастинки розташовуються в кластерах, локалізованих в гелевій фазі полімерного іоніту, а агрегати наночастинок розташовуються в міжгелевих проміжках (рис. 4).

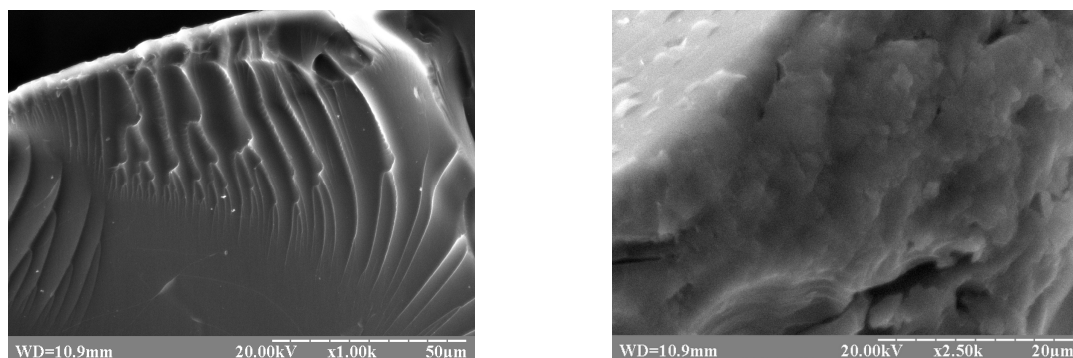


Рис.4 — СЕМ-фотографії немодифікованої смоли (ліворуч) та синтезованого органо-неорганічного композиту (праворуч).

Застосування методу скануючої електронної мікроскопії дозволяє охарактеризувати природні глинисті адсорбенти з урахуванням їх мінералогічного складу, оцінки основних показників мікроструктури, розташування та типу взаємодії між структурними частинками. А при дослідженні синтетичних органо-неорганічних композиційних іонітів СЕМ-зображення дозволяють пояснити локалізацію неорганічної складової мікронного і субмікронного розміру в товщі пористої органічної матриці катіонообмінної смоли. Проведені електронномікроскопічні дослідження поверхневих характеристик природних і синтетичних адсорбентів дозволяють глибше зрозуміти природу адсорбційних властивостей цих матеріалів.

1. Zhigang R. Li Industrial applications of electron microscopy / Zhigang R. Li. — New York : Marcel Dekker, 2003. — 648 p.
2. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: [в 2-х кн.]. Кн. 1 / [Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.] ; пер. с англ. Р. С. Гвоздовер, Л. Ф. Комоловой ; под ред. В. И. Петрова. — М. : Мир, 1984. — 303 с.
3. Bergaya F. Handbook of Clay Science / F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. — Elsevier Ltd., 2006. — 1246 p.
4. Большанина С.Б., Івченко В.Д., Аблєєва І.Ю. Дослідження ефективності адсорбційного вилучення іонів Феруму із розчинів з різною кислотністю. //Вісник Вінницького політехнічного інституту. — 2014. — № 2. — С. 21—24
5. Пат. № 97184 Україна, МПК В 01 J 20/00, В 01 J 39/00, В 82 В 1/00. Спосіб отримання органо–неорганічних наноконпозиційних іонітів, селективних до катіонів d – металів / Пономарьова Л. М., Дзязько Ю С., Беяков В. М.; заявник та власник патенту Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України. — № а201006483; заявл. 27.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.
6. Yu.S. Dzyazko, L.N. Ponomaryova, L.M. Rozhdestvenskaya Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni²⁺-containing solutions using organic–inorganic ion-exchanger // Desalination — 342 – 2014 – P. 43–51.

ВПЛИВ pH СЕРЕДОВИЩА НА АДСОРБЦІЮ КОМПЛЕКСІВ ЦИС – ДИХЛОРДІАМІНПЛАТИНИ(II) ПОВЕРХНЕЮ НАНОКОМПОЗИТУ Fe₃O₄/γ – АПС

Камінський О.М.¹, Кусяк Н.В.¹, Петрановська А.Л.², Туранська С.П.², Горбик П.П.²

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка, e-mail: alekamin@ukr.net

²Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка, e-mail: gorbyk@isc.gov.ua

Одним із актуальних напрямів використання сполук Платини є виготовлення медичних препаратів цитотоксичної дії. Терапія такими препаратами призводить до виникнення токсико-алергічних реакцій організму. Тому пошук шляхів адсорбційної детоксикації організму є особливо актуальним. Крім того, залишається важливим і пошук ефективних сорбційних технологій вилучення платини із непридатних лікарських засобів.

Вибір однодоменного магнетиту в якості вихідного матеріалу для синтезу наноконпозиту Fe₃O₄/γ-АПС обумовлений його унікальними фізико-хімічними властивостями та прийнятною біосумісністю, можливостями керування рухом наночастинок в рідких середовищах за допомогою зовнішнього магнітного поля, застосуванням методу магнітної сепарації.

В роботі встановлено залежність максимального вилучення комплексів платини(II) поверхнею композиту Fe₃O₄/ γ – АПС від pH середовища. Синтез магнетиту [1] здійснювали співосадженням солей Феруму згідно стехіометрії реакції:

