

2. Benninghoven A. Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies // Surf. Sci. 1975. V. 53. № 3. P. 596–625.

3. Griesser H. S., Kingshott P., McArthur S.L., McLean K.M., Kinsel G.R., Timmons R.B. Surface-MALDI mass spectrometry in biomaterials research // Biomaterials. 2004. V. 25. № 20. P. 4861–4875.

4. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Хроматография и масс-спектрометрия продуктов взаимодействия конструкционных материалов и несимметричного диметилгидразина // Тезисы докл. Всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству». Дзержинск. 2010. С. 116.

Буряк Алексей Константинович – зав. лаб., д.х.н., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва, тел. (495) 330-19-29

Пыцкий Иван Сергеевич – аспирант, м.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва

Коломиец Людмила Николаевна – в.н.с., к.х.н., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва

Buryak Aleksey K. – Chief of laboratory, Dr. Sc. Chem., The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow

Pyckij Ivan S. – post-graduate student, The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow, e-mail: chrom-ms@mail.ru

Kolomiets Ludmila N – The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow

УДК 541.135.5

Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя

Бугаков В.В., Заболоцкий В.И., Шарафан М.В.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 2.09.2010 г.

Аннотация

Методом вращающегося мембранного диска получены вольтамперные характеристики гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 при различных скоростях вращения. Показано, что экспериментальные предельные токи значительно ниже, рассчитанных по теории Левича для анионообменных мембран с гомогенной поверхностью. Предложена модель, описывающая процесс формирования предельного состояния, с учётом наличия на поверхности мембраны активных проводящих участков и инертных областей. Установлено, что вклад электроконвективного переноса электролита через мембрану, приводящий к возрастанию величины предельного тока, невелик, а механизм снижения массопереноса, связанный с микрогетерогенностью поверхности мембраны, является доминирующим.

Ключевые слова: морфология поверхности, предельный ток, анионообменная мембрана, вращающийся мембранный диск, перенос ионов

Using the rotating membrane disk method current-voltage characteristic of heterogeneous anionexchange membrane MA-41 were measured under different rotating velocities. It was shown that experimental limiting currents are much lower than calculated by the Levich's theory for anionexchange membranes with homogeneous surface. The model describing the limiting state formation mechanism, considering presence of active conductive sites and inert regions at the membrane surface, was proposed.

It was determined, that contribution of the electroconvective electrolyte transport through the membrane, which leads to increase in the limiting current values is small, and that dominant is mechanism reducing the mass transfer related with the membrane surface microheterogeneity.

Keywords: surface morphology, limiting current, anionexchange membrane, rotating membrane disk, ion transfer

Введение

Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии установлено, что поверхность гетерогенных катионо- и анионообменных мембран является неоднородной [1–3]. Чередование активных проводящих участков и инертных областей полиэтилена искажает первичное распределение электрического поля и влияет на массоперенос при мягких токовых режимах ($i < i_{пр}$) и на сопряженные явления концентрационной поляризации при сверхпределных токовых режимах [4–16]. В ранних работах [4, 5, 8 – 10] при исследованиях в умеренно концентрированных растворах было показано, что уменьшение доли ионообменника в гетерогенных мембранах приводит к уменьшению предельного диффузионного тока. На гомогенных мембранах предельный ток при этих условиях выше, чем на гетерогенных.

В сильноразбавленных растворах (0,01–0,001 М) микрогетерогенность поверхности катионообменных мембран является одной из основных причин возникновения вихревых электроконвективных потоков, частично разрушающих диффузионный слой [17, 18]. В ряде работ [19 – 21] методом вращающегося мембранного диска (ВМД) было показано, что для систем с различными гетерогенными катионообменными мембранами в сильноразбавленных растворах значения предельных токов выше рассчитанных по теории классической электродиффузии Левича.

В тоже время с использованием методов лазерной интерферометрии [22, 23], вольтамперометрии и хронопотенциометрии [7], измерения электрохимических шумов [24–26] установлено, что для анионообменных мембран вклад электроконвекции при $i > i_{пр}$ значительно меньше, чем для катионообменных. Это различие обусловлено, в основном, двумя причинами: меньшими значениями стоковского радиуса и числа гидратации для анионов, по сравнению с этими величинами для катионов, и более высокой скоростью диссоциации воды на поверхности анионообменной мембраны [7, 27]. В связи с этим особенно актуальным является вопрос о влиянии строения поверхности гетерогенных анионообменных мембран на массоперенос ионов электролита.

Целью данной работы являлось изучение влияния морфологии поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов электролита методом вращающегося мембранного диска.

Объекты исследования и методика эксперимента

Объектом исследования являлась промышленно выпускаемая сильноосновная анионообменная мембрана отечественного производства марки МА-41, функциональными группами которой являются четвертичные аммониевые основания [28]. Изучение электротранспортных свойств мембраны проводилось на установке с вращающимся мембранным диском [29], которая позволяла проводить исследования на индивидуальной мембране в условиях равноступности её

поверхности в диффузионном и гидродинамическом отношениях. Методика эксперимента с ВМД подробно описана и апробирована в работах [19 – 21, 30]. Исследования проводили в растворе хлорида натрия с концентрацией 0,01 М при температуре 25°C. Образцы мембран предварительно подвергались химическому кондиционированию по стандартной методике [31].

Микрофотографии мембран получали с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM 7500F при ускоряющем напряжении 5 кВ и увеличении 200.

Результаты и их обсуждение

Вольтамперные характеристики (ВАХ) электромембранных систем (ЭМС), содержащих исследуемую мембрану МА-41, представлены на рис. 1. Форма ВАХ отличается от классической из-за проявления сопряжённых эффектов концентрационной поляризации.

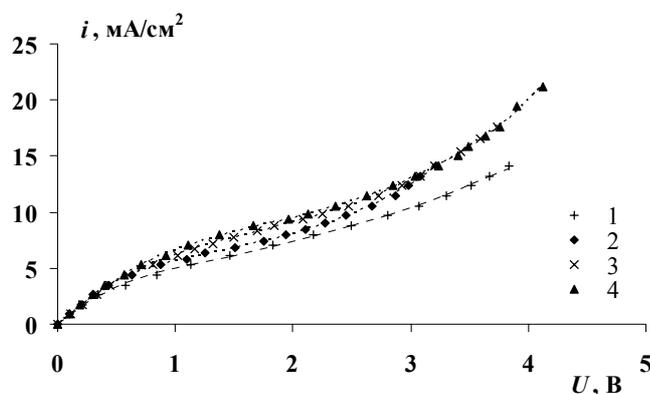


Рис. 1. Общие ВАХ ЭМС, содержащих мембрану МА-41 в 0,01 М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин):
1 – 50; 2 – 100; 3 – 300; 4 – 500

Анализ зависимостей предельных токов, найденных методом касательных, от квадратного корня из скорости вращения мембранного диска показывает, что для отечественной гетерогенной мембраны МА-41 вид зависимости отклоняется от линейной (рис. 2). При этом важно отметить, что значения предельных токов $i_{пр}$ значительно ниже рассчитанных по теории классической электродиффузии Левича [32]. Это свидетельствует о том, что при уменьшении толщины диффузионного слоя природа предельного тока перестаёт быть электродиффузионной, а процесс переноса ионов через мембрану лимитируется другим механизмом или осложняется микрогетерогенным строением поверхности мембраны.

Подобный ход зависимости был обнаружен ранее Кулинцовым [33]. Используя модель Гроссмана [34], автор объяснил этот результат наличием на поверхности мембран пористых слоёв с меньшей по сравнению с объёмом концентрацией ионогенных групп. Причиной появления такой плёнки может быть обволакивание зёрен ионообменника плёнкой расплавленного полиэтилена при изготовлении мембран [35]. Этот эффект особенно сильно проявляется при нарушении технологического режима производства мембран и, в частности, при значительном превышении температуры текучести полиэтилена [36]. В результате

это приводит к анизотропии свойств мембраны, когда на поверхности присутствует плёнка, диффузионные свойства которой отличаются от этих свойств в объёме мембраны.

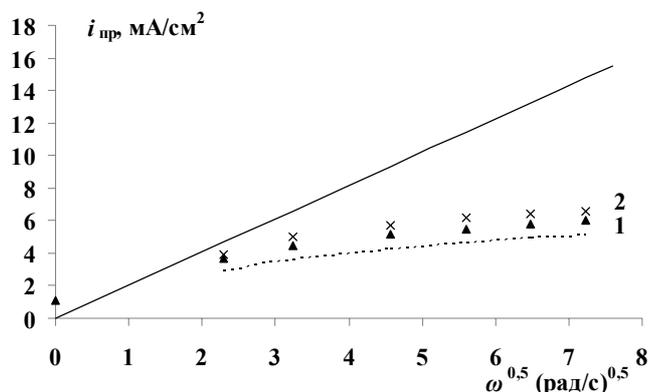


Рис. 2. Зависимости предельной плотности тока от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска: сплошная линия – расчёт по теории Левича; точки – экспериментальные предельные токи для исходной МА-41 (1) и МА-41, с удаленным поверхностным слоем (2); пунктирная линия – расчёт по уравнению (1) ($\Theta = 0,85$, $R = 17$ мкм)

С целью проверки наличия или отсутствия такой плёнки на исследуемой промышленной мембране МА-41 нами была предпринята попытка удалить тонкий поверхностный слой с мембраны путем обработки её шлифовальной пастой с алмазной пылью. Однако величины предельных токов для такого образца лишь незначительно превышали значения $i_{\text{пр}}$ для исходной мембраны МА-41 и оставались значительно ниже, рассчитанных по теории Левича (рис. 2).

Вместе с тем, как видно из микрофотографии, полученной методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3а), поверхность массообмена исследуемой мембраны не является однородной: на ней наблюдается чередование активных проводящих участков (фаза ионита) и инертных областей (фаза полиэтилена), не участвующих в диффузионном и электромиграционном переносе ионов. Попытаемся количественно учесть влияние такой микрогетерогенности на формирование предельного состояния в ЭМС.

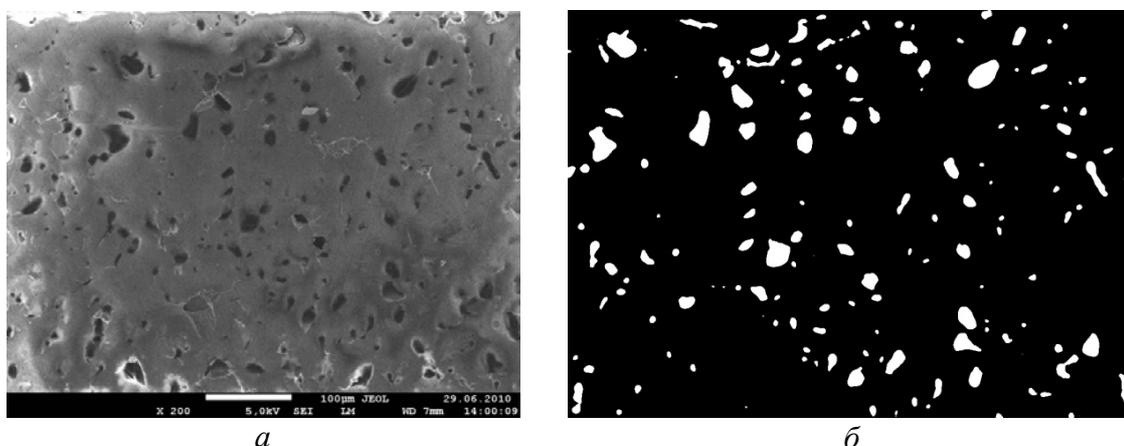


Рис. 3. Микрофотографии поверхности мембраны МА-41: исходная (а) и контрастированная (б).

Микрофотографии поверхности мембраны, подвергались контрастированию с помощью программы Photoshop, в результате чего были получены изображения, где проводящие участки поверхности мембран были окрашены в белый цвет, а участки, соответствующие полиэтилену – в чёрный (рис. 3б) [1, 37]. Видно, что геометрия неоднородностей на поверхности мембраны является весьма сложной и математическое описание её затруднено. Одним из возможных решений может быть моделирование реальной поверхности гетерогенной мембраны более простой с геометрической точки зрения поверхностью, имеющей параметры, эквивалентные поверхности реальной мембраны. В качестве такой эквивалентной замены можно использовать геометрию поверхности, у которой проводящие участки круглой формы равноудалены друг от друга и расположены в шахматном порядке, а остальная часть поверхности покрыта непроводящим материалом (рис. 4). Важно отметить, что при этом должно быть сохранено соотношение активной и инертной поверхностей и характерный радиус проводящих участков.

Задача теоретического описания электродиффузионного переноса ионов электролита в системе с металлическим электродом с поверхностью, представленной на рис. 4, была решена Балтрунасом [38]. Модернизируем уравнение Балтрунаса [38, уравнение 6] применительно к электродиффузионному переносу ионов электролита через ионообменные мембраны с гетерогенной поверхностью:

$$\frac{1}{i_{np}} = \frac{\delta(\bar{t} - t)}{zFDc} + \frac{\Theta R}{zFDc} \sqrt{\frac{\ln(1 + 0,27/\sqrt{1-\Theta})}{2(1-\Theta)}}, \quad (1)$$

где δ – толщина диффузионного слоя, \bar{t} и t – числа переноса противоиона в мембране и в растворе соответственно, z – заряд противоиона, F – постоянная Фарадея, D – коэффициент диффузии иона в растворе, c – концентрация соли в объеме раствора, Θ – доля инертной поверхности, R – радиус проводящих участков.

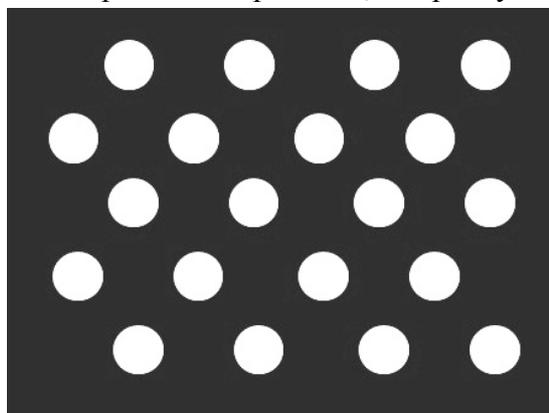


Рис. 4. Схематичное изображение поверхности модельной мембраны: белые круги – проводящие участки, тёмное поле – непроводящие участки

Найдем долю инертного полиэтилена на поверхности мембраны Θ и эффективный радиус проводящих участков R , равный половине среднего размера зерен ионита, выступающих на поверхность. Для этого был использован подход, описанный в работах [1, 37]. Контрастированные изображения поверхности мембраны (рис. 3б) обрабатывались автоматически с помощью программы MathLAB и находились значения доли ионообменного материала на поверхности и гистограмма распределения проводящих участков по размерам. Далее, следуя [1, 37], учитывалось изменение характерных размеров и доли активных участков при

набухании мембраны. Выражение для доли инертных участков Θ_w можно выразить через долю инертных участков мембраны в сухом состоянии Θ_d :

$$\Theta_w = \frac{S_w - S_d \cdot \Theta_d}{S_w}, \quad (2)$$

где S_w – площадь набухшей мембраны, S_d – площадь поверхности сухой мембраны. При расчёте Θ_w по формуле (2), как и в [1, 37], предполагалось, что при набухании размеры проводящей фазы (ионообменника) увеличиваются на 8% [28].

На рис. 5 представлена гистограмма распределения проводящих участков по эффективным радиусам для набухшей мембраны, прошедшей процедуру кондиционирования. Полученные значения качественно согласуются с найденными в работе [39]. Наибольшее количество проводящих участков на поверхности набухшей мембраны МА-41 имеет характерный размер $R = 7-10$ мкм, частицы размером менее 4 мкм отсутствуют. Кроме того, количество частиц с $R > 30$ мкм на поверхности набухшей мембраны является довольно существенным. Таким образом, при вычислении среднего размера проводящих участков необходимо брать не простое среднее арифметическое значение, а взвешенное, учитывающее различную долю участков с отличающимися размерами:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (3)$$

где R_i – значение i -го размера проводящих участков, N_i – количество проводящих участков одного размера, n – суммарное число дискретных значений R .

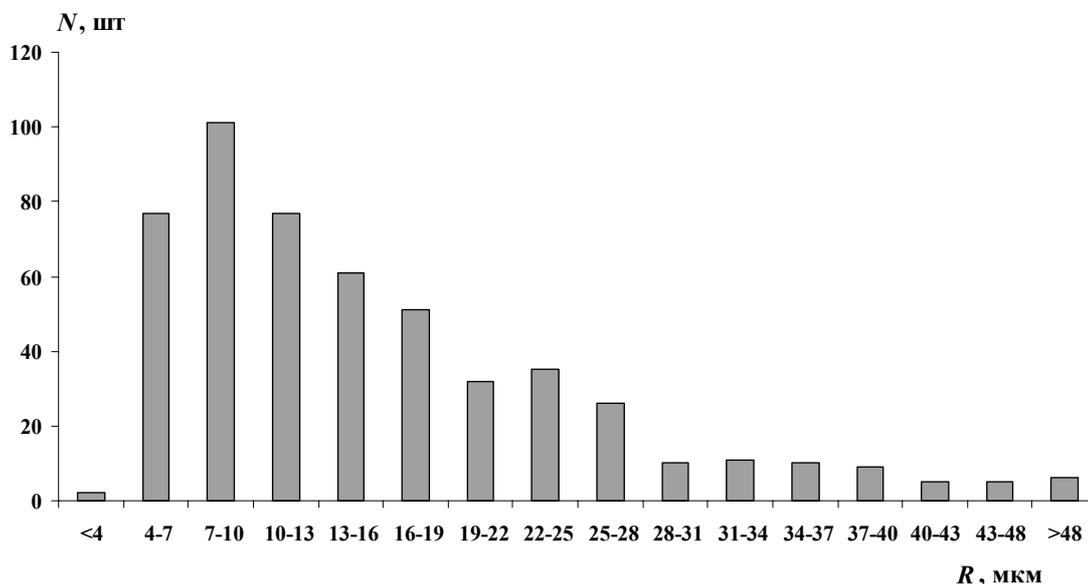


Рис. 5. Гистограмма распределения проводящих участков по размерам для мембраны МА-41 в набухом состоянии

В результате обработки фотографий и последующего пересчета доли активной поверхности набухших мембран по формуле (2) для исследованной мембраны МА-41 были найдены значения $\Theta = 0,85$ и $\bar{R} = 17$ мкм. Известно, что при изготовлении отечественных гетерогенных мембран ионообменная смола измельчается до размера 50 мкм [40]. С учетом частичного обволакивания зёрен

ионита полиэтиленом при горячем прессовании мембран, полученная оценка эффективного диаметра проводящих участков $2R = 34$ мкм представляется реальной.

На рис. 2 пунктиром показан расчёт по уравнению (1) величин предельного тока на мембране МА-41 с учетом микронеоднородности ее поверхности. Сопоставление экспериментальных данных с расчётными показало, что они близки. Некоторое превышение экспериментальных значений $i_{пр}$ связано, по-видимому, с частичным уменьшением толщины диффузионного слоя вследствие электроконвекции.

Как показали выполненные нами ранее исследования методом ВМД для катионообменных мембран МК-40 и модифицированной плёнкой жидкого Nafion мембраны МК-40М [19, 21], а также для катионообменной мембраны МК-41 [20], доминирующим механизмом прироста массопереноса ионов электролита над электродиффузией является электроконвекция. Вследствие этого снижение величины электродиффузионных потоков из-за поверхностной микронеоднородности мембран экспериментально не наблюдалось: значения предельных токов для гетерогенных и гомогенных катионообменных мембран всегда были выше рассчитанных по теории Левича.

Исследования методом сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии [1 – 3] показали, что гетерогенные катионообменные мембраны имеют морфологию поверхности близкую к морфологии анионообменной мембраны МА-41. С учетом проведенных в данной работе исследований можно предположить, что наблюдаемое снижение величин $i_{пр}$ вследствие их микрогетерогенности также имеет место, а значения электроконвективного потока, оцененные по разности экспериментально наблюдаемого предельного тока и $i_{пр}$, рассчитанного по теории Левича, занижены [19 – 21]. Более корректно, по-видимому, оценивать вклад электроконвективного потока в общий поток ионов как разность экспериментальных значений $i_{пр}$ и рассчитанных по формуле (1) с учетом микрогетерогенного строения поверхности мембран. Как видно из рис. 2 поправка на микрогетерогенность может быть весьма существенной.

Показано, что микрогетерогенное строение мембран приводит к уменьшению значений предельного тока по сравнению со значениями $i_{пр}$, рассчитанными по формуле Пирса [17, уравнение 6.51] для однородной поверхности. Этот эффект нарастает с уменьшением толщины диффузионного слоя и для анионообменной мембраны МА-41 может превышать рост $i_{пр}$, обусловленный электроконвекцией.

Список литературы

1. Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А. и др. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.2. С.260-271.
2. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.5. С.863-868.
3. Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. и др. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии // Вестник ВГУ. 2009. № 1. С.5-14.

4. Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран // Успехи химии. 1988. Т.57, №6. С.1031-1041.

5. Пивоваров Н.Я., Гребень В.П., Кустов В.Н. и др. Влияние гетерогенности ионообменных мембран на предельный ток и вид вольт-амперных характеристик // Электрохимия. 2001. Т.37. №8. С.941-952.

6. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах. Владивосток: Дальнаука. 2001. 112с.

7. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И. и др. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2007. Т.43. №3. С.325-345.

8. Певницкая М.В., Варенцов В.К., Урусов К.Х. Зависимость физико-химических свойств гетерогенных ионообменных мембран от их структуры // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. 1969. Вып.6, №14. С.18-24.

9. Варенцов В.К., Певницкая М.В. Связь электрохимических свойств мембран с состоянием их поверхности // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. 1971. Вып.4, №9. С.124-127.

10. Варенцов В.К., Певницкая М.В. Электропроводность ионообменных мембран и неоднородность их строения // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. Наук. 1973. Вып.2, №4. С.3-8.

11. Rubinstein I., Staude R., Kedem O. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membranes // Desalination. 1988. Vol.69. №2. P.101-114.

12. Maletzki F., Rosler H.-W., Staude E., Ion transfer across electrodiagnosis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection // Journal of Membrane Science. 1992. Vol.71. №1-2. P.105-116.

13. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Electric fields in and around ion-exchange membranes // Journal of Membrane Science. 1997. Vol.125. №1. P.17-21.

14. Choi J.-H., Kim S.-H., Moon S.-H. Heterogeneity of ion-exchange membranes: the effect of membrane Heterogeneity on transport properties // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. Vol.241. № 1. P.120-126.

15. Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M., Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes // Journal of Membrane Science. 2004. Vol.239. №1. P.119-128.

16. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. Vol.257. №1. P.127-134.

17. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах М.: Наука. 1996. 390с.

18. Уртенов М.Х., Сеидов Р.Р. Математические модели электромембранных систем очистки воды. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та. 2000. 140с.

19. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В., Ловцов Е.Г. Исследование массопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. 2008. Т.44. №2. С.155-160.

20. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В. Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. 2008. Т.44. №10. С.1213-1220.

21. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском // *Электрохимия*. 2009. Т.45. №10. С.1252-1260.
22. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И. и др. Диффузионные пограничные слои на границе мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т.5. Вып.4. С.545-560.
23. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В. и др. Лазерная интерферометрия в исследовании кинетики электродиализа // *Электрохимия*. 2002. Т.38. №8. С.949-955.
24. Stern S.N., Green M.E. Noise generated during sodium and hydrogen ion transport across a cation exchange membrane // *Journal of Physical Chemistry*. 1973. Vol.77. №12. P.1567-1572.
25. Fang Y., Li Q., Green M.E. Noise spectra of transport at an anion membrane-solution interface // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1982. Vol.86. №1. P.185-190.
26. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной // *Электрохимия*. 2002. Т.38. №8. С.956-967.
27. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами // *Успехи химии*. 1988. Т.57. С.1403-1412.
28. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Изд. НИИТЭХИМ. 1977. 32с.
29. Патент на полезную модель №78577 РФ. МПК G01N 27/40, 27/333 Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. №2008122083/22 от 02.06.2008. опубл. 27.11.2008. Бюл. №33.
30. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска // *Электрохимия*. 2006. Т.42. №11. С.1494-1500.
31. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. Физико-химические свойства ионообменных материалов. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та. 1999. 90с.
32. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз. 1959. 700с.
33. Кулинцов П.И. Концентрационная поляризация электромембранных систем с вращающимся мембранным диском в растворах хлорида натрия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Воронеж. 1988. 139с.
34. Grossman G. Sonin A.A. Membrane fouling in electrodialysis: a model and experiments // *Desalination*. 1973. V.12. №1. P.107-125.
35. Гребень В.П., Коварский Н.Я. Влияние внутреннего тепловыделения на вольт-амперную характеристику биполярной мембраны // *Журнал физической химии*. 1978. Т.52. №9. С.2304-2307.
36. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран // *Электрохимия*. 2005. Т.41. №10. С.1185-1192.
37. Лопаткова Г.Ю., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Метод оценки проводящей поверхности гетерогенных мембран // *Всероссийская конф. «Мембранная электрохимия. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах»*: 24-28 мая 2004г.: тезисы. Краснодар: Изд-во Куб. гос. ун-та. 2004. С.29.

38. Baltrunas G., Valiunas R., Popkirov G. Identification of electrode surface blocking by means of thin-layer cell 1. The model // *Electrochimica Acta*. 2007. V.52. №24. P.7091-7096.

39. Лопаткова Г.Ю. Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на их электрохимическое поведение в сверхпредельных токовых режимах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Краснодар. 2006. 180с.

40. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия. 1980. 336с.

Заболоцкий Виктор Иванович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар, тел. (861)-219-95-73

Бугаков Вячеслав Васильевич – аспирант кафедры физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар

Шарафан Михаил Владимирович – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры физической химии, ГОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар

Zabolotsky Viktor I. – Dr. Sc. Chem., professor, the chief of physical chemistry department, Kuban state university

Bugakov Vyacheslav V. – postgraduate student of physical chemistry department, Kuban state university, e-mail: vyakl@mail.ru

Sharafan Mikhail V. – C. Sc. Chem., Senior Researcher of physical chemistry department, Kuban state university

УДК 546.41-185

Синтетический гидроксипатит кальция и его природные аналоги

Захаров Н.А., Сенцов М.Ю., Демина Л.И.,
Захарова Т.В., Калинин В.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Поступила в редакцию 2.09.2010 г.

Аннотация

Синтезирован из водного раствора солей кальция и фосфора стехиометрический гидроксипатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА). Методами РФА, ИКС, ЭСХА, термического анализа и электронной микроскопии определены характеристики синтетического ГА и его природных аналогов: апатитового концентрата Кольского месторождения (г. Апатиты) и кристаллического апатита Хибинского месторождения. Показано, что, помимо вхождения в кристаллическую структуру апатитов карбонатных ионов CO_3^{2-} , природные апатиты характеризуются присутствием в своем составе дифосфатных групп, кислорода и фтора. Методом ЭСХА в природных апатитах фиксируется наличие незначительных примесей фтора, железа, стронция, натрия и калия. Приведены результаты определения структурных, спектроскопических и термических характеристик синтетического ГА и его природных аналогов. Проведена оценка влияния термической обработки на физико-химические характеристики синтетического и природных апатитов.

Ключевые слова: гидроксипатит, фосфат, рентгенофазовый анализ, колебательная спектроскопия, кристаллическая структура