

УДК 546.824; 544.778.4

329М.Д. Михайлов<sup>1</sup>, Л.А. Максимова<sup>2</sup>, С.И. Саунина<sup>1</sup>,  
Е.В. Третьяченко<sup>2</sup>, А.В. Гороховский<sup>2</sup>,  
Ш.Ш. Ягафаров<sup>1</sup>, М.О. Дробосюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>-Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия,

<sup>2</sup>-Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,  
Саратов, Россия,

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ**

Полититанат калия (ПТК) представляет собой слоистые нанокристаллы чешуйчатой формы, имеющие толщину 20–50 нм и эффективный диаметр 200–800 нм. Модифицирование ПТК позволяет варьировать свойства конечных продуктов при изменении условий обработки. В настоящей работе получены полититанаты калия, модифицированные Mn(II) при различном pH среды и исследовано влияния термообработки на их структуру.

Исходный ПТК готовили по методике работы [1]. Модифицирование проводилось в водных растворах MnSO<sub>4</sub> при различных значениях водородного показателя pH=4,0; 6,0; 7,56; 10,0. Полученный продукт промывали дистиллированной водой для удаления растворимых примесей, высушивали при температуре 40–60°C. В последующем, модифицированный ПТК (pH = 4, 6, 7,56, 10) подвергали термообработке при 900°C.

Фазовый состав образцов проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Scientific) (Cu K<sub>α</sub> - излучение). Информация о химическом составе продуктов получена с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GV. Гранулометрический состав модифицированных ПТК определяли на лазерном анализаторе размера частиц Analysette 22.

Элементный состав полученных материалов в пересчете на оксид приведен в таблице 1. Результаты исследования показали, что массовое содержание марганца в пересчете на оксид в образующихся продуктах, в зависимости от pH модифицирующего раствора, варьируется в пределах 5,03 – 23,53 масс.%. С ростом значения pH модифицирующего раствора увеличивается количество марганца и одновременно снижается содержание калия в составе марганецсодержащих полититанатов калия. В кислых растворах резкое уменьшение содержания калия в составе полученных

продуктов может быть связано с процессом протонирования ( $K^+ \rightarrow H_3O^+$ ) [2]. Данный факт может служить подтверждением предположения о вымывании ионов калия в раствор и встраивании на их место ионов переходного металла или ионов гидроксония в случае  $pH = 4,0$ . В щелочных растворах на поверхности полититаната калия возможно формирование множественных хаотично расположенных включений наноразмерных частиц  $MnO / Mn(OH)_2$ , что подтверждается изменением цвета получаемых продуктов, а также результатами исследование морфологии частиц.

Таблица 1. Химический состав продуктов взаимодействия полититаната калия с раствором сульфата марганца (II), полученного при различных значениях водородного показателя

pH	Содержание оксидов в продукте, масс. %				
	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	CuO
pH=4,0	0,76	94,16	5,03	0,03	0,02
pH=6,0	1,30	86,60	12,08	0,01	0,01
pH=7,56	1,64	80,13	18,21	0,01	0,01-
pH=10,0	3,35	73,12	23,53	-	-

Результаты рентгенофазового анализа показали, что исходные образцы ПТК модифицированные сульфатом марганца (II) имеют рентгеноаморфную структуру.

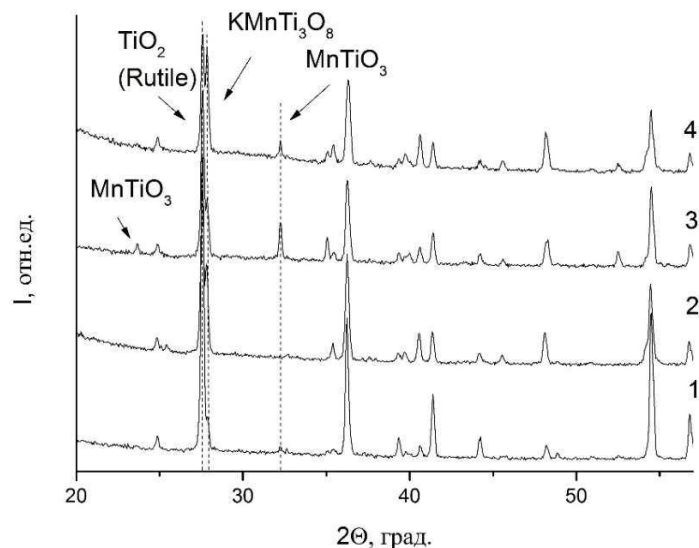


Рис. 1. Рентгенограммы ПТК, модифицированного в растворах сульфата марганца (II), термообработанного при 900°C, 1 – pH=4, 2 – pH=6, 3 – pH=7,56, 4 – pH=10.

После термической обработки при 900°C на рентгенограммах образцов наблюдаются узкие дифракционные максимумы (рис. 1). В образцах с pH = 4, 6 образуются фазы TiO<sub>2</sub> – модификации рутил, KMnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. В образцах с pH = 7, 10 образуются фазы TiO<sub>2</sub> – модификации рутил, KMnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и MnTiO<sub>3</sub>.

Результаты распределения частиц по размерам показали, что в исходном модифицированном полтитанате калия можно выделить три типа частиц: субмикроразмерные частицы со средним размером менее 1 мкм, частицы с размером 1-10 мкм, и частицы, размер которых более 10 мкм (рис. 2 а). После термообработки при 900°C наблюдается одномодальное распределение частиц по размерам. Размер частиц в основном находится в диапазоне от ~ 1 до 60 мкм (рис. 2 б).

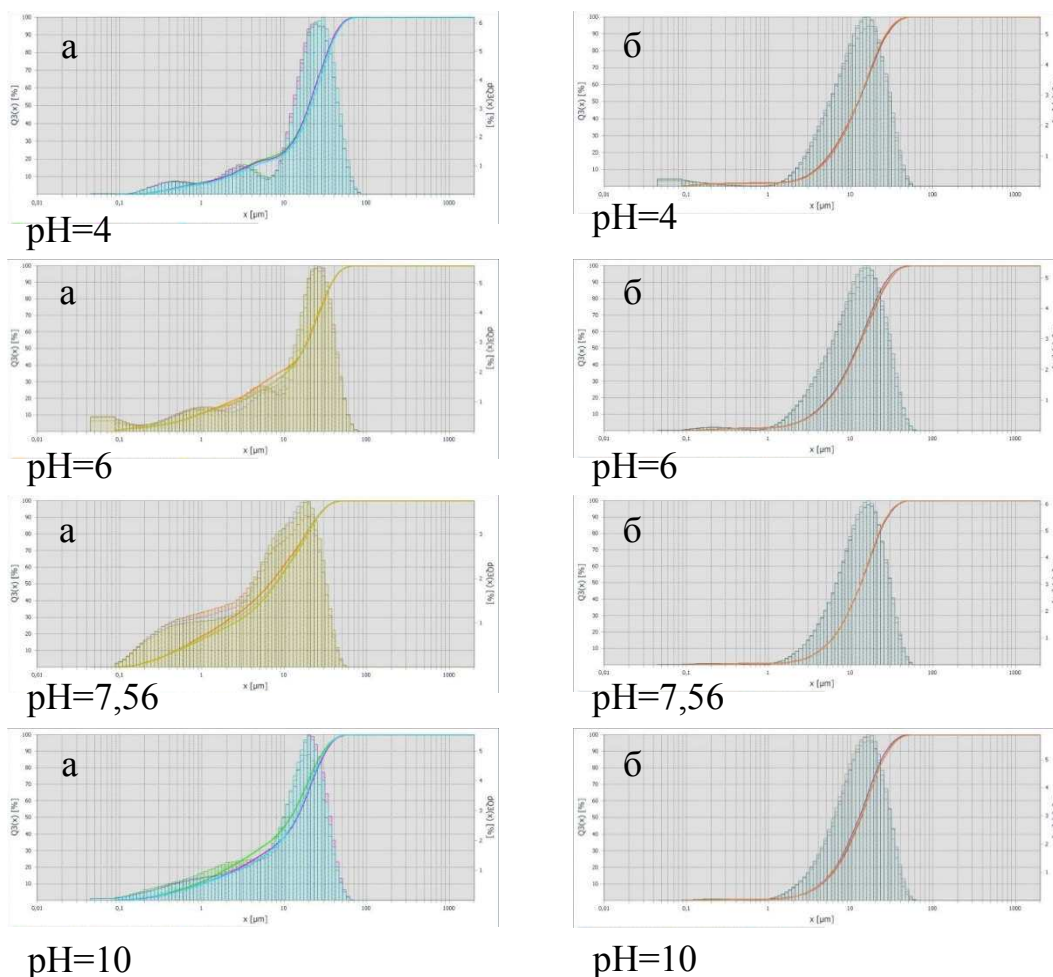


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам ПТК, модифицированных в растворах сульфата марганца (II), а – исходные образцы, б – термообработанных при 900°C

Таким образом, варьируя значение pH в процессе модификации и температуру термообработки, можно получать керамические материалы с различной структурой и составом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sanchez-Monjaras, T. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O molar ratio / T. Sanchez-Monjaras, A. V Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia // J. Am. Ceram. Soc. –2008. – Vol. 91, № 9. - P. 3058-3065.

2. Третьяченко Е.В., Взаимодействие наноразмерных полититанатов калия с растворами солей переходных металлов / Е.В. Третьяченко, О.А. Смирнова, Т.В. Никитюк, М.А. Викулова, Д.С. Ковалева // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т.19. №1. – С. 38-41.

М.Р.Микаилова, научный сотрудник  
(АГНПУ, Азербайджан)

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РУТЕНИЯ С БИПИРИДИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Комплексы рутения (II) на основе бипиридиновых лигандов очень интересны из-за их фотофизических и окислительно-восстановительных свойств. Ион металла рутения (II) предлагает ряд преимуществ: (а) благодаря октаэдрической комплексной геометрии, специфические лиганды могут вводиться контролируемым образом; (б) фотофизические, фотохимические и электрохимические свойства этих комплексов могут быть настроены предсказуемым образом; (с) ион металла рутения обладает стабильными и доступными состояниями окисления от I до III. Рутений (II) образует кинетически стабильные связи с бипиридином, что делает возможным синтез гетеролептических соединений [1].

Два первичных  $\sigma$ -дательных взаимодействия дополнительно усиливаются возможностями перекрытия между ароматической  $\pi$ -системой и d-орбиталями координированных ионов металлов. Комплексообразование одного, двух или трех 2,2'-бипиридиновых лигандов может привести к образованию металла комплексов в октаэдрической геометрии, в результате чего в основном изучаются комплексы триспипиридина рутения(II). Интерес проявляется благодаря их электролюминесцентным свойствам с эмиссией красного излучения около 620 нм. Они могут приводить к двум