

гидросиликагеля к кипящему раствору хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ , мольное соотношение которых  $\text{SiO}_2:\text{NaOH}:\text{BaCl}_2$  составляет 1:4:2, сопровождается образованием карбоната бария  $\text{BaCO}_3$  и незначительного количества кристаллогидрата силиката бария  $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который при нагреве до  $800^\circ\text{C}$  кристаллизуется в метасиликат бария  $\text{BaSiO}_3$ . Выдержка его при более высоких температурах не приводит ни к каким фазовым изменениям.

Если, наоборот, кипящий раствор  $\text{BaCl}_2$  добавить к смеси из гидросиликагеля и  $\text{NaOH}$ , то образуется  $\text{BaH}_2\text{SiO}_4$ , термообработка которого до  $700^\circ\text{C}$  приводит к разложению  $\text{BaCO}_3$  и переходу полученного соединения в аморфное состояние, а при  $800^\circ\text{C}$  уже формируются хорошо

кристаллизованные наноразмерные кристаллы ортосиликата бария  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{BaSiO}_3$ .

Итак, применение гидросиликагеля, выделенного из серпентинового минерала, в качестве исходного реагента, позволяет не только синтезировать силикаты бария, включая ортосиликат бария, при относительно низких температурах ( $800\text{--}820^\circ\text{C}$ ), но и значительно упростить процедуру их получения, минуя стадию автоклавной обработки и сокращая длительность многочасового обжига.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №16YR-1D025.

### Список литературы

1. Зулумян Н.О, Исаакян А.Р., Оганесян З.Г. // *Ж. прикл. Химии*, 2007.– Т.80.– №6.– С.1045–1047.
2. А.Р. Исаакян, А.А.Бегларян, П.А. Пирумян и др. // *Ж. физ. Химии*, 2011.– Т.85.– №1.– С.78–81.

## ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПРОТОНИРОВАНИЯ СЛОИСТОГО НИОБАТА КАЛИЯ, АТТЕСТАЦИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.М. Минеев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Кочетова

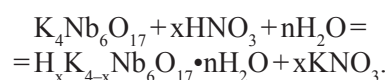
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, Nadezhda.Kochetova@urfu.ru

Слоистые ниобаты щелочных и щелочно-земельных металлов представляют интересный класс соединений, особая структура которых обуславливает появление ряда функциональных свойств. Среди них высокая фотокаталитическая активность, оптические свойства, хорошая сорбционная способность [1, 2]. Также существует возможность ионообменных реакций, в частности, обмена катионов, располагающихся в межслоевом пространстве, на протоны [3], что может оказывать влияние на электрические свойства.

Целью настоящей работы было изучение условий протонирования гексаниобата калия  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , получение протонированных форм различного состава  $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0,5\text{--}4,0$ ,  $n=3, 4$ ), изучение их термических и электрических свойств.

Гексаниобат калия  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  получали твердофазным методом, выдерживая стехиометрическую смесь  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  в

платиновом тигле в течение 10 часов с промежуточным перетирированием в среде этанола. Протонированные формы получали путем ионного обмена, выдерживая гексаниобат калия в растворах разбавленной азотной кислоты при  $60^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании. Условия подбирали путем варьирования концентрации раствора кислоты и времени выдержки. Реакция ионного обмена может быть записана в виде:



Максимальная степень протонирования достигалась при выдержке 5 дней в растворе с концентрацией 2 моль/л. Далее образцы были отделены от раствора центрифугированием и высушены под вакуумом. Отметим, что как  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ , так и протонированные формы склонны к гидратации, молекулы воды интеркалируются в межслоевое пространство.

Образцы были изучены методом рентгено-

фазового анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $2\Theta = 10\text{--}80^\circ$ . Была подтверждена однофазность образцов, показано, что базовый структурный каркас при ионном обмене не разрушается.

Термические свойства протонированных форм изучали методом термогравиметрии на анализаторе STA 409 PC Luxx с масс-спектрометром QMS 403C Aeolo, (Netzsch, Германия). Была определена степень протонирования, а также характер разложения образцов. Полученные данные показывают, что дегидратация происходит ступенчато: первая стадия – отщепление гидратной воды, происходящее в интервале от  $40^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$ , далее в несколько стадий разлагается основное соединение. Процесс полностью прекращается при  $400^\circ\text{C}$ . Результаты масс-спектрометрии показывают, что в процессе разложения выделяется только вода.

Электрические свойства изучали методом импеданс-спектроскопии с помощью измерителя параметров импеданса ИПИ-3 (Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, Россия). Предварительно образцы спрессовали в брикеты и на торцы нанесли мелкодисперс-

ную платиновую пасту, формируя электроды. Съемку вели двухконтактным методом в режиме нагрева на воздухе при температурах  $30\text{--}500^\circ\text{C}$  в диапазоне частот  $1\text{--}3 \cdot 10^6$  Гц. Было показано, что при низких температурах, когда в структуре сохраняется гидратная вода (до  $100^\circ\text{C}$ ), электропроводность протонированных ниобатов  $\text{H}_x\text{K}_{4-x}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  значительно выше, чем проводимость  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Это, вероятно, связано с появлением более подвижных носителей тока – протонов, перемещение которых осуществляется в межслоевом пространстве по системе водородных связей при наличии в слоях также молекул воды. Величина электропроводности пропорциональна степени протонирования. При дальнейшем нагревании протонированные ниобаты необратимо разлагаются, что приводит к сложной зависимости электропроводности от температуры.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить оптимальные условия, позволяющие получать протонированные формы гексаниобата калия с различной степенью замещения. Было показано, что обмен ионов калия на протоны приводит к значительному увеличению электропроводности в низких температурах.

### Список литературы

1. H.-L. Chou, Ch.-Ch. Lee, H.-M. Chen, et al. // *J. of the Chinese Institute of Engineers*, 2011. – V.34. – №1. – P.3.
2. T. Nakato, M. Kameyama, Q. Wei, J. Haga. // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. – V.110. – P.223.
3. M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino // *Materials Research Bulletin*, 2004. – V.39. – P.1729.

## ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x})$ И $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x} + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10})$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А.А. Миронова, А.Р. Рангулова, М.В. Ерженков  
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.А. Медведева

Пермский государственный национальный исследовательский университет  
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15, milissochka@mail.ru

Реакция выделения водорода (РВВ) является одной из наиболее исследованных реакций в электрохимии. Накоплен значительный экспериментальный материал по кинетике РВВ на различных катодах. Однако необходимо проведение новых исследований для установления эффективного катодного материала, одним из которых является  $\text{Ti-V-Cr}$  композиция. По этой причи-

не целью настоящей работы было установление влияния ванадия на электрокаталитическое поведение  $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x})$  и  $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x} + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10})$  сплавов в РВВ.

Представлены результаты для сплавов  $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x})$  и  $(\text{TiCr}_{1,8/x}\text{V}_{1-x} + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10})$  (4 ат. %) с содержанием ванадия 20, 40, 60 и 80 ат. %, изготовленные методом дуговой плавки в лаборатории