

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАЗМЕРЫ НАНОЧАСТИЦ Re_2S_7 , ПОЛУЧЕННЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.А. Исаева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, evisaeva89@gmail.com

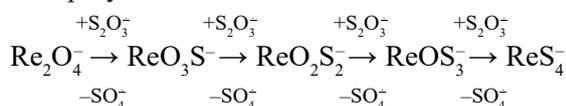
В системе рений-сульфид известно два устойчивых сульфида рения – ReS_2 и Re_2S_7 . Оба соединения могут использоваться в качестве катализатора для синтеза органических соединений. Кроме этого наночастицы Re_2S_7 применяются для приготовления радиофармпрепаратов [1, 2].

Существующие способы синтеза Re_2S_7 основаны на разложении серосодержащих соединений (тиоацетамид, тиомочевина, сульфиды и тиосульфаты щелочных металлов или аммония) в сильноокислотной среде в присутствии перренатов. После синтеза требуется тщательная очистка полученного Re_2S_7 от исходных соединений и компонентов среды, что приводит к снижению выхода наночастиц Re_2S_7 . Для осуществления процесса синтеза Re_2S_7 нами предложено использовать фотохимический способ, в котором водные растворы, содержащие перренаты и тиосульфаты натрия, облучают УФ-излучением с $\lambda_{\text{max}} = 222$ нм (эксимерная лампа KrCl).

Запись электронных спектров осуществляли на спектрофотометре Evolution 600. Исследование морфологии и формы наночастиц проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Размер и распределение частиц определяли с помощью анализатора DelsaMaxPro.

При облучении бесцветный раствор, содержащий тиосульфаты и перренаты, приобретает сначала желтый, а затем темно-коричневый цвет. Скорость окрашивания раствора зависит от типа используемых солей, их концентрации и времени фотолиза. Для фотолиза готовили смесь, содержащую 0,4 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,006 М NaReO_4 . После УФ-облучения смеси растворов в электронном спектре присутствуют поглощения при $\lambda_{\text{max}} \sim 610$ нм, при $\lambda_{\text{max}} \sim 480$ нм, при $\lambda_{\text{max}} \sim 415$ нм, а также при $\lambda_{\text{max}} \sim 300$ нм.

Наблюдаемые поглощения в электронных спектрах были отнесены к тиоперренатам, которые образуются по схеме:



Поглощения при ~ 300 нм, при ~ 415 нм и при ~ 480 нм относятся соответственно к ионам ReO_3S^- , ReO_2S_2^- , ReOS_3^- и ReS_4^- . К какому иону(ам) относится поглощение при 610 нм на данный момент определить сложно, так как в литературе отсутствует об этом поглощении какая-либо информация, поэтому требуется проведение дополнительных исследований. Полученные коллоидные растворы Re_2S_7 (конус Тиндалля) устойчивы в течение ~ 14 дней. После коагуляции и седиментации дисперсной фазы в электронном спектре исчезают поглощения, отнесенные к ионам ReO_3S^- , ReO_2S_2^- и ReOS_3^- , но остается и становится более отчетливо регистрируемым поглощение при 480 нм, относящееся к иону ReS_4^- . Это указывает, что равновесие в растворе со временем смещается в сторону образования иона ReS_4^- , который согласно рентгеновской спектроскопии поглощения структурно тесно связан с Re_2S_7 [3] и является соединением, из которого формируется Re_2S_7 .

Согласно данным электронной микроскопии в начальный момент времени в растворе происходит образование тонких пленочных структур, в объеме которых, наблюдаются темные точки размером от 5 до 10 нм. С увеличением времени УФ-облучения пленки дробятся с образованием частиц от 20 до 50 нм, имеющих сферическую форму. Образующиеся частицы в дальнейшем коагулируют с образованием агрегатов, имеющих вид цепочечных структур. Как показало исследование размеров наночастиц Re_2S_7 в течение первых пяти минут в растворе происходит образование частиц со средними размерами от 20 до 100 нм.

Таким образом, полученные результаты указывают на возможность синтеза наночастиц Re_2S_7 , пригодных для приготовления радиофармпрепаратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90217.

Список литературы

1. *Manuilov B.M., Ermakov A.V. // Applied Biochemistry and Microbiology, 2017. – V. 53. – №8. – P. 823–826.*
2. *Venkatesan P.P., Shortkroff S., Zalutsky M.R., Sledge C.B. // International Journal of Nuclear Medicine and Biology, 1990. – V. 17. – P. 357–362.*
3. *Бояук-заде Н.И. Сборник тезисов XII Международной (XXI Всероссийской) Пироговской научной медицинской конференции студентов и молодых ученых. – Москва, 2017. – С. 275.*

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СМЕСИ КАРБОНАТА ЛИТИЯ И РУТИЛА НА СИНТЕЗ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Йе Ко Ко Хтун

Научные руководители – к.х.н, доцент А.В. Жуков; д.х.н., профессор С.В. Чижевская

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, a.zhukov@mustr.ru

Пентатитатанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) со структурой шпинели является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), поскольку он имеет высокую термостабильность и нулевую деформацию при цикловании [1].

Электрохимические характеристики электрода материала в значительной степени зависят от метода его синтеза. Наиболее широко для получения порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ применяют твердофазный метод, включающий термообработку смеси TiO_2 и карбоната (гидроксида) лития при $\geq 800^\circ\text{C}$ в течение 12–24 ч. Полученные образцы зачастую являются немногофазными, имеют широкое распределение частиц по размерам и низкую удельную поверхность. В работе [2] показано, что механическая активация (МА) в планетарной мельнице Pulverisette-7 в течение

16 ч смеси Li_2CO_3 и TiO_2 (анатаз) позволяет синтезировать монофазный $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при 850°C [2].

Цель настоящей работы – установить возможность интенсификации твердофазного синтеза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ из смеси Li_2CO_3 и TiO_2 (рутил).

Механическую активацию (МА) смеси карбоната лития и рутила (х.ч.) проводили в планетарной мельнице Pulverisette-5 в течение от 1 до 120 мин. Активированные порошки подвергали термообработке при $650\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Синтезированные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker).

На рис. 1. представлено влияние длительности механоактивации и температуры термообработки образцов на содержание фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При 650°C содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в образцах не превышает 4% независимо от длительности механообработки смесей. Увеличение длитель-

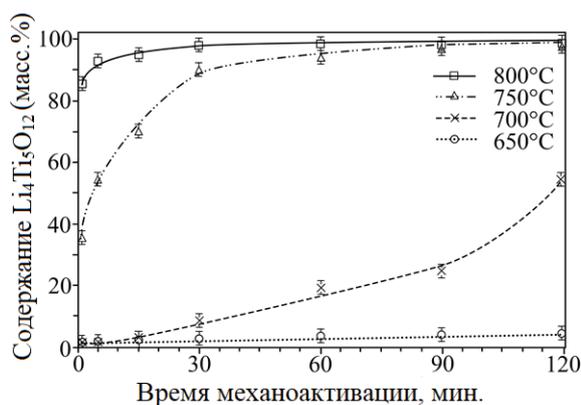


Рис. 1. Влияние длительности механоактивации смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ на содержание $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (масс. %)

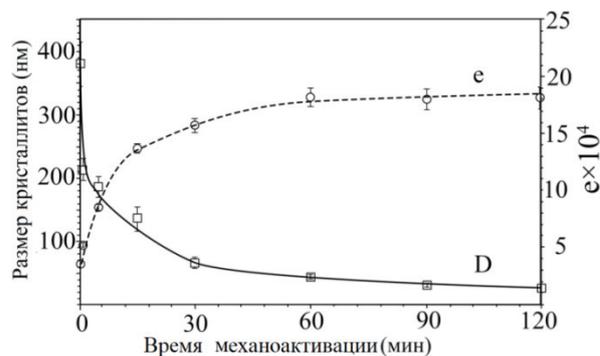


Рис. 2. Влияние длительности механоактивации смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ на размер кристаллитов (нм)