

нейшее увеличение содержания АК в растворе приводит к уменьшению величины $I_{пр}$ для анионообменных мембран, тогда как в ЭМС с катионитовыми мембранами $I_{пр}$ продолжает незначительно увеличиваться.

Большой интерес представляет анализ влияния дозавки глицина на зависимость $I_{пр}$ от скорости вращения мембранного диска $\sqrt{\omega}$, которая аппроксимируется выражением

$$I_{пр} = a + b\sqrt{\omega}, \quad (1)$$

где a – коэффициент, определяющий длину отсекаемого по оси ординат отрезка (при внешнеллиффузионных ограничениях он должен быть равен нулю [4]); b – угловой коэффициент, зависящий от коэффициента диффузии компонента, концентрации исходного раствора, селективности ЭМС

$$b = \frac{z_i D^{1/3} C_0}{(t_i - t_1) \nu^{1/6}}. \quad (2)$$

Значения коэффициента a , не равные нулю, могут быть обусловлены несколькими причинами:

1) возможностью протекания в ЭМС параллельных процессов [4], скорость которых не зависит от скорости вращения диска;

2) особенностями структуры поверхности ионообменных мембран.

В отсутствие Gly на катионитовых мембранах МК-40 и МК-100 величина коэффициента a равна нулю, что отвечает внешнеллиффузионной природе $I_{пр}$ в растворе 0,01 М NaCl. В то время как на анионообменных мембранах величина коэффициента a составила 3–3,5 мА/см², что, вероятно, объясняется потоком

ОН⁻-ионов, образующимся на анионитовых мембранах за счет каталитических реакций диссоциации воды на третичных аминогруппах [5].

Увеличение $I_{пр}$ с ростом концентрации АК в смеси предположительно обусловлено тем, что часть выделяющихся ионов гидроксидов вступает во взаимодействие с циттеринами глицина с образованием анионов Gly⁻, которые принимают участие в общем электро-транспорте через анионитовые мембраны.

Таким образом, в системе протекают параллельные процессы переноса, и общая плотность тока складывается из парциальных плотностей токов:

для катионитовых мембран

$$I_{пр} = I_{Na} + I_{H^+} + I_{Gly^+}, \quad (3)$$

для анионитовых мембран

$$I_{пр} = I_{Cl^-} + I_{OH^-} + I_{Gly^-}. \quad (4)$$

На катионитовых мембранах поток H⁺-ионов изначально мал [5]. Вероятно, увеличение $I_{пр}$ обусловлено появлением в системе дополнительных носителей тока, т. е. ионов. Принимая, что катионы ток не переносят (мембраны идеально селективны), то дополнительные ионы возникают при перезарядке биполярных ионов глицина в катионы Gly⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Balavazde E.M. // J. Membr. Sci. 1995. V. 101. P. 1-12.
2. Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И. // Успехи химии. 1988. Т. 5. № 6. С. 1031-1041.
3. Bobreshova O.V., Kulintsov P.I., Timashev S.F. // J. Membr. Sci. 1990. V. 48. P. 221-230.
4. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
5. Cook B.A. // Electrochimica Acta. 1961. V. 3. P. 307-317.

УДК 546.681.22: 539.216.2

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ

© В.Н. Семенов, А.Н. Лукин, В.В. Волков, О.В. Остапенко

Воронеж, Воронежский государственный университет

Сочетание высокой фоточувствительности в широкой области спектра с высокой устойчивостью сульфида галлия к радиации может быть использовано для создания фотоэлектрических приемников, работающих в условиях повышенной радиации, а высокая чувствительность к потокам электронов и γ -квантов позволит использовать их в качестве радиационных детекторов.

В настоящей работе для получения тонких слоев сульфидов галлия (II и III) использовали метод распыления растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку [1]. Перспективность практического применения данного способа заключа-

ется в простоте получения пленок при сравнительно низких температурах. Целью работы являлось изучение электрических, оптических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств тонких пленок GaS и Ga₂S₃, полученных этим методом, и установление связи между свойствами пленок и их составом.

В то же время существенная сложность осаждения пленок сульфидов галлия из водных растворов обусловлена, с одной стороны, большой склонностью солей галлия (GaCl₃, GaI₃ и Ga₂I₄) к реакции гидролиза, с другой стороны, разложением Ga₂S₃ водой (GaS устойчив к действию воды).

Анализируя ИК-спектры, были выбраны условия, при которых в водном растворе доминируют тиомочевинные комплексы галлия. Было показано, что из всех исследуемых солей галлия наиболее полное взаимодействие с тиомочевинной протекает с GaI_3 . Для осаждения Ga_2S_3 из хлорида галлия (III) необходимо использовать подкисленные растворы с десятикратным избытком тиомочевины. Бурное протекание процесса гидролиза при использовании соли Ga_2I_4 затрудняет взаимодействие ее с тиомочевинной.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что только при использовании GaI_3 появляются четкие рефлексы, характерные для Ga_2S_3 . Пленки, полученные из Ga_2I_4 и GaCl_3 , оказались рентгеноаморфны. На полученных образцах были измерены удельная электропроводность (σ), фоточувствительность, фотолюминесцентные и оптические (ширина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{оп}}$) свойства.

В таблице приведены некоторые свойства пленок GaS и Ga_2S_3 , синтезированных из различных солей.

Следует отметить, что свойства пленок сульфидов галлия неплохо согласуются со свойствами массивных образцов этих соединений, приведенных в литературе [2, 3]. Некоторое несоответствие в ряде параметров

Таблица 1.

Значения оптических, люминесцентных, электрических и фотоэлектрических параметров пленок GaS и Ga_2S_3

Пленка	Исходная комплексная соль	$\Delta E_{\text{оп}}$, эВ	$\sigma \cdot 10^{10}$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Положение максимума, эВ	
				люмин.	фоточув.
Ga_2S_3	$[\text{Ga}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_3\text{Cl}_3]$	2,85	3,00	1,79	—
Ga_2S_3	$[\text{Ga}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_3\text{I}_3]$	2,48	1,00	2,27	2,18
GaS	$[\text{Ga}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{I}_2]$	2,43	2,38	1,68	—

связано с присутствием фазы оксида галлия и со спецификой тонкопленочного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Чопра К. Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М. Мир. 1986. С. 435.
- 2 Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М. Металлургия, 1972. С. 315.
- 3 Мушинский В.П., Карман М.И. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов и индия. Кишинев: Штиинца, 1975. С. 45.

УДК 66.074.7:541.183.12

РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ СОРБЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА

© А.А. Аловяйников, В.Р. Трегулов

Рязань, Рязанский государственный педагогический университет им. С.А. Есенина

Проблема загрязнения атмосферы летучими неорганическими токсичными веществами (газами и аэрозолями) является одной из наиболее актуальных в промышленной экологии. Это обусловлено большими объемами выделяющихся в атмосферу в результате деятельности промышленных предприятий токсичных веществ и несовершенством техники газоочистки, особенно в случае неорганизованных выбросов.

К числу распространенных адсорбционных методов обезвреживания и утилизации токсичных газов относится использование полимерных сорбентов, химически связывающих молекулы токсичных газов и способных легко регенерироваться после их насыщения. В последнее время значительное применение для этой цели получили синтетические органические ионообменники (зернистые и волокнистые), обладающие высокой химической стойкостью и сорбционной емкостью в широком интервале концентраций улавливаемых газов. Примеры их промышленного использования для обезвреживания отходящих газов, содержащих оксиды серы и азота, фторид и хлорид водорода, аммиак, сероводород, галоиды и ряд других неорганических газов и аэрозолей даны в работе [1]. Выбор оптимального сорбента для конкретных целей

газоочистки осложнен широким спектром выпускаемых промышленностью ионитов и требует крупномасштабных исследований в сравнимых условиях при варьировании большого числа параметров. Тенденции развития производства, в том числе и для целей газоочистки, для зернистых ионитов описаны в [2], а для волокнистых — в [3]. Теоретическая база для упрощения процедуры наиболее эффективного сорбента практически отсутствует.

Целью работы являлась разработка и экспериментальная проверка расчетных уравнений для определения равновесных параметров сорбции газов ионитами и теоретическая оценка их сорбционной емкости. Экспериментальные исследования проводились в лабораторных условиях на газовоздушных смесях, содержащих аммиак, диоксид серы, фторид и хлорид водорода, хлор и сероводород с использованием большого числа отечественных зернистых и волокнистых ионитов.

Наиболее адекватные аналитические решения могут быть получены при поглощении газов ионитами по механизмам нейтрализации:

